

SZENT ISTVÁN EGYETEM

ÉLELMISZERTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

MCPD- és glicidil-észterek képződésének vizsgálata magolajok
finomítási és konyhatechnikai hőkezelései során

KEPPELNÉ BOGNÁR ERZSÉBET

BUDAPEST

2020

A doktori iskola

megnevezése:	Élelmiszertudományi Doktori Iskola
tudományága:	Élelmiszertudományok
vezetője:	Simonné Dr. Sarkadi Livia Egyetemi tanár Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék
Témavezető:	Dr. Somogyi László Egyetemi docens Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar Gabona és Iparinövény Technológia Tanszék
Szakmai témavezető:	Dr. Hellner Gabriella Folyamatfejlesztési mérnök Bunge Zrt., Kővári Katalin Innovációs Központ

A doktori iskola- és a témavezetők jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Szent István Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tesz, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK.....	6
2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	9
2.1. Növényi zsiradékok alapvető jellemzői, összetevői.....	9
2.1.1. Magolajok jellemzői.....	10
2.2. Növényolajgyártás.....	13
2.2.1. Növényolajok kinyerése.....	13
2.2.2. Növényolaj-finomítás.....	14
2.2.3. Derítés folyamata.....	16
2.2.4. Dezodorálás folyamata.....	17
2.2.5. Ipari dezodoráló rendszerek.....	19
2.3. Olajban sütés technológiája.....	22
2.3.1. A sütés során végbemenő kémiai reakciók.....	23
2.4. MCPD- és glicidil-észterek.....	25
2.4.1. Fizikai és kémiai jellemzők.....	25
2.4.2. Analitikai lehetőségek.....	26
2.4.3. Toxikológiai vonatkozások.....	28
2.4.4. Előfordulásuk élelmiszerekben.....	30
2.4.5. Előfordulásuk növényolajokban.....	32
2.4.6. Kialakulásuk feltételei és lehetséges mechanizmusai.....	34
2.4.7. Csökkentési lehetőségek növényolajokban.....	37
3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	41
3.1. Anyagok.....	41
3.1.1. Kísérletekhez felhasznált alapanyagok.....	41
3.1.2. Vegyszerek és oldószerek.....	41
3.2. Módszerek.....	42
3.2.1. Dezodorálás.....	42
3.2.2. Dezodorálási kísérletterv és statisztikai módszerei.....	43
3.2.3. Hőkezelési kísérletek klórtartalmú sókkal.....	44
3.2.4. Derítési kísérletek.....	46
3.2.5. Sütési kísérletek.....	47
3.2.6. MCPD- és glicidil-észterek meghatározása – AOCS 29b-13 módszer.....	47
4. EREDMÉNYEK ÉS AZOK MEGBESZÉLÉSE.....	49
4.1. Dezodorálás.....	49
4.1.1. MCPD-észterek képződése.....	49

4.1.2.	3-MCPD- és 2-MCPD-észterek aránya.....	52
4.1.3.	GE képződés	53
4.1.4.	Válaszfelület illesztés a GE tartalomra	56
4.2.	Hőkezelési kísérletek klórtartalmú sókkal	58
4.2.1.	Hagyományos és nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj összehasonlítása a klórtartalmú sókkal végzett hőkezelési kísérletek során	58
4.2.2.	MCPD-észterek képződése	60
4.2.3.	3-MCPD- és 2-MCPD-észterek aránya.....	64
4.2.4.	Klór konverziója a reakciók során	67
4.2.5.	GE képződés	69
4.3.	FeCl ₃ koncentráció hatásának vizsgálata	71
4.3.1.	MCPD-észterek képződése	72
4.3.2.	3-MCPD/2-MCPD-észterek aránya	75
4.3.3.	A klór konverziója a reakciók során	76
4.3.4.	FeCl ₃ küszöbkoncentrációja 3-MCPD-észterekre vonatkozóan.....	77
4.3.5.	GE képződés és a FeCl ₃ küszöbkoncentrációja GE-re vonatkozóan	78
4.4.	Hőmérséklet hatásának vizsgálata 0,1% FeCl ₃ adagolással.....	80
4.4.1.	MCPD-észter képződés.....	80
4.4.2.	3-MCPD- és 2-MCPD-észterek aránya.....	83
4.4.3.	GE képződés	84
4.5.	Derítési kísérletek.....	85
4.6.	Sütési kísérletek.....	86
4.6.1.	MCPD-észterek képződése	86
4.6.2.	GE képződés	88
5.	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	89
6.	KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	90
7.	ÖSSZEFOGLALÁS	91
8.	SUMMARY.....	94
	MELLÉKLETEK.....	97
	M1. Irodalomjegyzék	97
	M2. Ábrajegyzék.....	112
	M3. Táblázatok jegyzéke	115

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

- **2-MCPD** – 2-monoklór-1,3-propándiol
- **3-MCPD** – 3-monoklór-1,2-propándiol
- **ALARA** – As Low As Reasonably Achievable: az észszerűen teljesíthető legkisebb szennyezettségi szint
- **AOCS** – American Oil Chemists' Society
- **DGF** – Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft
- **DTDC** – Desolventizer, toaster, dryer, cooler
- **EFSA** – European Food Safety Authority: Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság
- **GC** – Gázkromatográfia
- **GE** – Glicidil-észter
- **GMP** – Good manufacturing practice: helyes gyártási gyakorlat
- **HFBI** – Hepta-fluoro-vajsav imidazol
- **HOSO** – Nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj
- **HPLC** – Nagy teljesítményű folyadékkromatográfia
- **IARC** – International Agency for research on cancer: Nemzetközi Rákkutató Ügynökség
- **JECFA** – Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: Közös FAO/WHO Élelmiszer-adalékanyag Szakértői Bizottság
- **LOAEL** – Lowest observed adverse effect level: legkisebb dózis, amelynek hatása már megfigyelhető
- **LOD** – Limit of detection: kimutatási határ
- **LOQ** – Limit of quantification: mennyiségi meghatározási határ
- **MBPD** – Monobróm-propándiol
- **MCPD** – Monoklór-propándiol
- **MS** – Tömegspektrometria
- **PAH** – Policiklusos aromás szénhidrogének
- **PBA** – Fenilbórsav
- **PMTDI** – Provisional Maximum Tolerable Daily Intake: ideiglenes maximálisan elfogadható napi bevitel
- **SCF** – Scientific Committee on Food: Európai Unió Élelmiszertudományi Bizottsága
- **SIM** – Selected ion monitoring: szelektív ion monitorozás
- **TDI** – Tolerable Daily Intake: tolerálható napi beviteli érték
- **WHO** – World Health organization: Egészségügyi Világszervezet

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Téma aktualitása

A növényolajiparban az utóbbi évtizedben kiemelkedő figyelmet kapott a 3-monoklór-1,2-propándiol zsírsavészterek (3-MCPD-észterek) és a glicidil-zsírsavészterek (GE) kérdése. Számos publikáció foglalkozott a témával 2006 óta, amikor is ZELINKOVÁ és munkatársai (2006) nagyobb mennyiségben mutatták ki a 3-MCPD-észtereket étolajokban. A GE csak néhány évvel később került a középpontba, amikor kiderült, hogy a 3-MCPD-észterek mennyiségi túlbecslését az étolajokban az egyik indirekt analitikai módszer mintaelőkészítése során a glicidolból képződő 3-MCPD okozta (WEIßHAAR & PERZ 2010). Azóta beigazolódott, hogy mindkét komponenscsoport képződése a növényolaj-finomítás dezodorálási lépéséhez köthető, mivel ebben a folyamatban biztosítottak a hőmérsékleti feltételek. A 3-MCPD feltehetően humán rákkeltő, míg a glicidol valószínűleg humán rákkeltő és ráadásul genotoxikus hatású vegyület. A 2-monoklór-1,3-propándiolról (2-MCPD) egyelőre nem áll rendelkezésre a karcinogenitását bizonyító vagy cáfoló eredmény, viszont korábbi vizsgálatok már bemutatták, hogy 2- és 3-MCPD-észterek egymás közötti geometriai izomerizációja (GE közti terméken keresztül) végbemehet. Ezért a 2-MCPD-észterek mennyiségi vizsgálata is indokoltá válik a 3-MCPD-észterek és a GE mellett.

A kutatások elsősorban három kérdés köré csoportosultak: a képződési mechanizmus, a csökkentési lehetőségek és az analitikai fejlesztések. Az elért tudományos eredményekből fény derült arra, hogy milyen prekursorok vesznek részt a képződési reakciókban, és ezek alapján mely olajok és zsírok kritikusak, milyen módon lehet ezeket a prekursorokat még a dezodorálást megelőzően eltávolítani az olajból, a dezodorálás során milyen paraméterek játszanak szerepet a képződésben és a kialakult komponenseket milyen módszerekkel lehet utólagosan eltávolítani az olajból. Az analitikai módszerek fejlődése egyrészt hozzájárult a tudományos oldal támogatásához, a direkt módszerek elsősorban a képződési mechanizmus megértését tették lehetővé. Másrésztől a hivatalosan elfogadott indirekt módszerek megbízható, reprodukálható és felhasználóbarát sajátosságaikkal az ipari és a felügyeleti oldalt támogatják – beleértve a hatósági felügyeletet is.

A 3-MCPD-észterek és GE jelenléte nemcsak a végső fogyasztóhoz eljutó étolajokban jelent problémát, hanem az egyéb, étolajokat és zsírokat alapanyagként felhasználó élelmiszeripari ágazatokban is. Az olajfinomítás során elsősorban a pálmaolaj érintett, de a magolajokban is képződhetnek a fent említett vegyületek. Hosszas értékelési folyamat eredményeképpen az

Európai Unió határértéket szabott meg a felhasználás jellegzetességeit is figyelembe véve, különös tekintettel a csecsemőtápszerekre és a fiatalabb korcsoportnak szánt élelmiszerekre. Sőt ezekben az esetekben az étolaj mellett magára a kész ételre is határértéket állapítottak meg hasonló elvek szerint.

Az étolajok a dezodoráláson kívül a forgalomba kerülést követően a konyhai gyakorlat során is találkozhatnak a 3-MCPD-észterek és GE képződését eredményező körülményekkel. Ilyen például az olajban sütés művelete, amelynek hőmérséklete 150-190 °C. A 3-MCPD-észterek kialakulása már 140 °C-on megkezdődik dezodorálási körülmények között (DE KOCK et al. 2016). Ráadásul az olajban sült ételből klórtartalmú vegyületek is átkerülhetnek az olajba, ezért a magas hőmérséklet és a megfelelő prekursorok jelenléte MCPD-észterek kialakulását eredményezhetik. Mind az ételben természetes módon előforduló, mind pedig a hozzáadott klórvegyületek részt vehetnek a reakcióban. Ugyan a GE csak 200 °C felett képződik dezodorálási körülmények között (DESTAILLATS et al. 2012b), viszont a sütés folyamatában komplex ételrendszer vesznek részt, amelyek tartalmazhatnak katalitikus hatású komponenseket, ezzel csökkentve a képződés kritikus hőmérsékletét.

Céltűzések

Doktori dolgozatomban célul tűztem ki a fenti technológiai szennyezőanyagok kvantitatív vizsgálatát kifejezetten magolajokban. Magyarországon és az Európai Unióban a magolajok - nevezetesen a napraforgó-, repce- és szójaolaj – teszik ki a kereskedelmi forgalomban elérhető étolajok döntő többségét. Kutatásaim egyrészt a finomítási műveletek (derítés, dezodorálás) laboratóriumi vizsgálatára, másrészt különböző klórtartalmú vegyületek hatásának megfigyelésére irányulnak sütési hőmérsékleten zajló hevítési kísérletek keretein belül. Elsődlegesen olyan szerves klórforrásokat választottam, amelyeket az olajnövény természetes módon felvehet a talajból, műtrágyából, öntözővízből, vagy a sült étel tartalmazhatja. A konyhasó szerepe a konyhatechnikában elengedhetetlen, emellett a KCl és a CaCl₂ az Európai Unióban engedélyezett adalékanyagok (rendre E508, E509). A kiválasztásban továbbá szerepet játszottak korábbi tanulmányok is, amelyekben más típusú kísérleti körülmények között vizsgálták a klórforrások 3-MCPD-észterek képződésére gyakorolt hatását.

Tervezett részfeladatok:**1. Dezodorálás folyamata**

- Különböző derített magolajok dezodorálása és összehasonlítása az MCPD-észterek és GE képződés szempontjából
- A dezodorálási idő és hőmérséklet hatásának vizsgálata

2. Hevítés folyamata

- Hagyományos napraforgóolaj és nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj összehasonlítása MCPD-észter és GE képződés szempontjából
- Különböző klórtartalmú sók hatásának vizsgálata az MCPD-észter képződés szempontjából
- A legnagyobb katalizáló hatású klórsó (FeCl_3) küszöbkoncentrációjának meghatározása rögzített sütési hőmérsékleten ($180\text{ }^\circ\text{C}$) a 3-MCPD-észterekre és GE-re vonatkozó határértékek alapján
- A legnagyobb katalizáló hatású klórsó (FeCl_3) rögzített adagolása mellett (0,1%) a hőmérséklet hatásának vizsgálata az MCPD-észterek és GE képződésének szempontjából

3. Derítés folyamata

- A legnagyobb katalizáló hatású klórsó (FeCl_3) adagolása mellett (0,1%) az MCPD-észterek és a GE képződésének vizsgálata derítési körülmények között

4. Sütés folyamata

- Valódi sütési körülmények között végzett kísérletek során képződő MCPD-észterek és GE mennyiségi vizsgálata

2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

2.1. Növényi zsiradékok alapvető jellemzői, összetevői

A zsiradékok a fehérjék és a szénhidrátok mellett táplálkozásunk fontos összetevői, 9 cal/g (azaz 37,6 J/g) energiataralmával az egyik elsődleges energiaforrásunk. Zsírtartalmú élelmiszerekkel tudjuk a szervezetbe juttatni a zsírolható vitaminokat, valamint az esszenciális zsírsavakat, melyeket a szervezet nem tud vagy nem elegendő mennyiségben képes előállítani (STRAYER et al. 2006). Az élelmiszeriparban használatos zsiradékok növényi vagy állati forrásból származhatnak. Magyarországon az utóbbi évtizedben az egy főre jutó zsiradékfogyasztás évről évre lényegesen nem változott, azonban a növényi eredetű zsiradékok aránya folyamatos növekedést mutat (www.ksh.hu).

A zsiradékok különböző lipid komponensek keveréke, legnagyobb mennyiségben triglicerideket tartalmaznak, melyek aránya nyersolajokban 95% felett van, finomítást követően akár a 99%-ot is elérheti. A trigliceridekben a glicerin három alkoholos hidroxilcsoportjához három zsírsav kapcsolódik észterkötéssel. Több mint 1000 természetes zsírsavat azonosítottak, de ebből mintegy 25-50-nek van jelentősége a lipidek kutatásában. A zsiradékok zsírsav- és triglicerid-összetétele – azaz a glicerinvázon jelenlévő zsírsavak mennyisége és elhelyezkedése – alapvetően meghatározza a zsiradék tulajdonságait, és ebből adódóan a felhasználhatóságát. Sok telítetlen vagy többszörösen telítetlen zsírsavat tartalmazó zsiradék folyékony halmazállapotú, míg a hosszú, telített zsírsavak szilárd halmazállapotot eredményeznek. A zsiradékot olajnak nevezzük, ha szobahőmérsékleten folyékony, és zsírnak, ha szilárd. A trigliceridekhez képest kisebb mennyiségben fordulnak elő di- és monogliceridek, szabad zsírsavak, foszfolipidek, színanyagok, mint klorofill vagy karotin, el nem szappanosítható vegyületek, mint szterinek, tokoferolok és tokotrienolok, és egyéb minor vegyületek (HAMM et al. 2013; GUPTA 2017). A zsiradékok táplálkozástudományi értékét – amely napjainkban a fogyasztó számára elsődleges szempont - alapvetően a minorvegyületek, illetve a zsírsavak milyensége határozza meg. Ezek egymáshoz viszonyított aránya is nagy jelentőséggel bír. A Harris-féle koefficiens megmutatja az olajban található d- α -tokoferol (mg)/többszörösen telítetlen zsírsavak (g) arányát. Amennyiben ezek aránya az étrendünkben 0,6 alatt van, a tokoferol nem képes ellátni a szervezetben az E vitamin szerepét, így vitaminhiány alakulhat ki (HARRIS & NORRIS 1963).

Az olajok romlását két fő folyamat határozza meg: egyrészt a hidrolízis, másrészt az oxidáció. A hidrolízis a zsiradék és a víz közötti reakciót jelenti. A nedvességtartalom jelenléte az olajban a

trigliceridek hasítását segíti elő, így szabad zsírsavak keletkeznek, amely növeli a finomítás során keletkező veszteségeket. Az oxidáció során valamely komponens oxigénnel reagál hőfelszabadulás közben. Oxigén jelenlétében elkezdődik az oxidatív avasodás, kezdő lépésként először az oxigén segítségével egy kettős kötésnél vagy annak közelében instabil peroxid jön létre. A következő fázisban jelennek meg az avas ízt és szagot okozó komponensek, mivel a peroxidok különböző illékony és nem illékony vegyületekre bomlanak. Miközben az oxidáció folytatódik, polimerizáció is fellép, amelynek következtében az olaj viszkozitása gyorsan növekszik (HUI 1996).

Az oxidáció mértéke és gyorsasága a zsírsavösszetétellel összefüggésben van, a linolsav (18:2) tízszer, a linolénsav (18:3) 25-ször gyorsabban oxidálódik, mint az egyszeresen telítetlen olajsav (18:1). A hőmérséklet növekedése, valamint a fény, különösen az ultraibolya sugárzás, szintén elősegítik az oxidációs folyamatok gyorsítását (HUI 1996).

Az oxidációnak kettős hatása van az olajok és zsírok színére. Egyrészt a karotinoidok oxidációval bomlanak, másrészt viszont különböző színanyagok keletkezhetnek. Például a gyapotmagolaj és a szójaolaj az oxidáció során sötétedést mutat. Néhány olajra jellemző a tárolás során az eredeti, nyersolaj ízének visszatérése. Ez az íz az adott olajra jellemző, például szója- és halolajok esetén halas íz, a sertészsír és marhafaggyú esetén az „állati íz”, a repce- és a lenolaj esetén a festékes íz, a pálmaolajnál pedig az avas íz. Az oxidációs folyamatok elkerülése végett néhány esetben az olaj csomagolása során a flakon légterét nitrogénnel töltik meg, kizárva ezzel a levegőt (HUI 1996).

2.1.1. Magolajok jellemzői

A világon a három legnagyobb mennyiségben termesztett és felhasznált olajmag a szójabab, a repce- és a napraforgómag. A magokból nyert olajok zsírsavösszetétele az 1. táblázatban, a nyersolajokban található minor vegyületek a 2. táblázatban vannak összefoglalva.

1. táblázat: Magolajok zsírsavösszetétele^a (FIRESTONE 2013)

Zsírsav	Szójaolaj	Repceolaj ^b	Napraforgóolaj	HOSO olaj ^c
12:0	0-0,1	-	0-0,5	-
14:0	0-0,2	0-0,2	0-0,2	-
16:0	9,7-13,3	3,3-6,0	4,9-8,0	3,0-5,2
16:1	0-0,2	0,1-0,6	0-0,3	0,1
17:0	-	0,3	-	-
18:0	3,0-6,1	1,1-2,5	1,3-7,0	3,0-5,0
18:1	17,7-28,5	52,0-67,0	6,0-78,0	70-92
18:2	46,2-57,1	16,0-25,0	17,0-85,0	2,0-20,0
18:3	5,5-11,0	6,0-14,0	0-0,5	-
20:0	0-0,6	0,2-0,8	0,1-0,4	0,3
20:1	0-0,3	0,1-3,4	0-0,5	0,2
20:2	0-0,1	0-0,1	-	-
22:0	0-0,7	0-0,5	0-1,4	1
22:1	0-0,3	0-4,7	0-0,5	0,1
22:2	-	0-0,1	-	-
24:0	0-0,4	0-0,2	0-0,4	0,4

^a% a zsírsavak teljes mennyiségéhez viszonyítva

^bAlacsony erukasav-tartalmú repceolaj

^cNagy olajsavtartalmú napraforgóolaj

2. táblázat: Minor komponensek a nyers magolajokban (O'BRIEN 2009, HAMM et al. 2013, CXS 210-1999 CODEX ALIMENTARIUS)

Minor komponensek	Repceolaj	Szójaolaj	Napraforgóolaj
Foszfolipidek (%) ^a	1,0-3,0	1,2-3,2	0,5-0,9
Klorofill (mg/kg) ^b	5-50	1,0-1,5	0,2-0,5
Viasz (mg/kg) ^a	-	-	200-3500
Összes tokoferol és tokotrienol (mg/kg) ^c	430-2680	600-3370	440-1520
α -tokoferol	100-386	9-352	403-935
β -tokoferol	0-140	0-36	0-45
γ -tokoferol	189-753	89-2307	0-34
δ -tokoferol	0-22	154-932	0-7
α -tokotrienol	-	0-69	-
γ -tokotrienol	-	0-103	-
Összes szterin (mg/kg) ^c	4500-11300	1800-4500	2400-5000

^a O'BRIEN 2009

^b HAMM et al. 2013

^c CXS 210-1999 CODEX ALIMENTARIUS

Szójabab és szójaolaj jellemzői

A szójababot elsősorban a 40% kiváló minőségű fehérjetartalma miatt termesztik, amelyet főként takarmány gyártására, de emellett élelmiszer és egyéb ipari termék gyártására is felhasználnak. Ezenkívül körülbelül 34% szénhidrát- és 5% hamutartalma van, valamint 20% olajtartalma (ERICKSON 1995). Ezutóbbi magas minőségének és alacsony árának köszönhetően az egyik

legfontosabb növényolaj a világon, az összes olajmagtermesztés több mint felét teszi ki. Számos előnye közül kiemelhetjük az olajban előforduló telítetlen zsírsavak arányát, a finomítás során visszamaradó antioxidáns hatású anyagokat, amelytől az olaj oxidációval szemben ellenálló lesz, valamint a különböző szennyezőanyagok könnyű eltávolíthatóságát. Több mint 80% telítetlen zsírsavat tartalmaz (1. táblázat), amelyből 46-57% kétszeresen telítetlen linolsav, 18-29% egyszeresen telítetlen olajsav, és körülbelül 6-11% háromszorosan telítetlen linolénsav (FIRESTONE 2013).

A körülbelül 2%-nyi foszfolipid-tartalma az olajban nemkívánatos komponens, azonban a nyálkátlanítás során értékes lecitint lehet gyártani. A nem-hidratálható foszfatidok mennyisége a nyersolajban változó, az ép szemekből nyert olajban az 500-700 mg/kg mennyiségű foszfor vizes nyálkátlanítással 79-98%-ban eltávolítható. Ezzel szemben a sérült szemekből nyert, vízzel nyálkátlanított olaj foszfortartalma meglehetősen magas lehet, a benne maradó nem-hidratálható foszfatidok kalcium és magnézium sók lehetnek, amelyek eltávolítása nehezebb (HUI 1996). Az olaj további minor vegyületeit a 2. táblázat mutatja be.

Repcemag és repceolaj

A repcemag korábban élelmiszergyártásra alkalmatlan volt az olaj magas erukasav és glükoszínolát tartalma miatt, de mára mindkét komponens mennyiségét sikerült visszaszorítani nemesítéssel. Az élelmiszer- és takarmányiparban ezért csak úgynevezett „dupla-nullás” repcemagot alkalmaznak. Az erukasav 22 szénatomot tartalmazó, egyszeresen telítetlen (*cis-13*) zsírsav, amely nagy mennyiségben fogyasztva kísérletek szerint rágcsálók szívizomzatában, vázizmaiban és mellékveséiben zsírlerakódást okozott. A glükoszínolátok hidrolízisével keletkező tiocianátok és egyéb kén-tartalmú vegyületek májkárosodást okozhatnak, valamint akadályozhatják a növekedést és a súlygyarapodást. Az erukasav 1% alá csökkentésével más zsírsavak mennyisége megnőtt a repceolajban, átlagosan 60% olajsavat, 20% linolsavat és 10% linolénsavat tartalmaz. A többszörösen telítetlen linolsav és linolénsav magas aránya azonban az oxidációs stabilitást jelentősen rontja (GUNSTONE 2002).

Az apró (1,5-2 mm átmérőjű) repcemagok körülbelül 35-45% olajat, 19-23% fehérjét, 10-15% rostot, 3-4% szénhidrátot tartalmaznak, és 3-4% a hamutartalmuk (HAMM et al. 2013). Az olajban található poláros komponensek nagyrészt a foszfolipidek alkotják, és köztük különösen nagy mennyiségben fordulnak elő nem-hidratálható foszfolipidek. Az olajban jelenlévő színanyagok elősegítik a fotóoxidációs folyamatokat és gátolják a hidrogénezés során alkalmazott katalizátor működését, ezért az olaj finomítása során ezen anyagok eltávolítása nagy jelentőséggel bír. Főképp klorofillt és karotinoidokat tartalmaz. A klorofill mennyisége a nyersolajban összefüggésben van

a mag érettségi állapotával, a teljesen érett magból nyert olajban körülbelül 4 mg/kg mennyiségben van jelen, az éretlen állapotú magban a klorofill mennyisége lényegesen nagyobb. (GUNSTONE 2002). A további minor komponensek a 2. táblázatban találhatóak.

Napraforgómag és napraforgóolaj, nagy olajsavtartalmú napraforgó

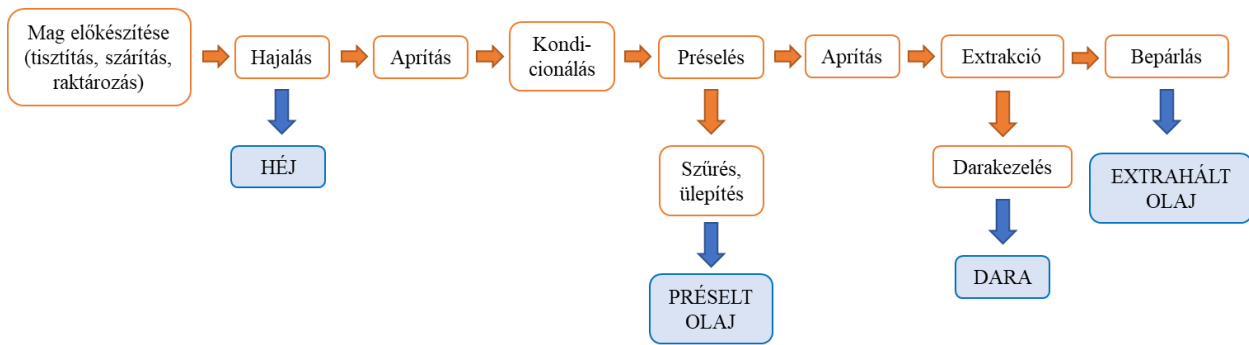
A napraforgó a negyedik legnagyobb étolajforrás a világon. Külön étkezési célú és külön olajgyártásra alkalmas napraforgómagot nemesítettek az évszázadok során, utóbbi esetén az olajhozam növelése mellett a természeti jellemzők javítására is nagy hangsúlyt fektettek. (HUI 1996). Az olajsavtartalom alapján három típusát különböztethetjük meg: a hagyományos napraforgóolaj magas linolsavtartalommal rendelkezik (körülbelül 60-70%), míg olajsavtartalma 20-30%; a közepes olajsavtartalmú olajban 55-75% olajsav és 15-35% linolsav van; a nagy olajsavtartalmúban az olajsav mennyisége 80-90%, a linolsav mindössze 5-9%. A közepes és nagy olajsavtartalmú olajok oxidációs stabilitása az egyszeresen telítetlen olajsav mennyiségének köszönhetően lényegesen jobb, mint a hagyományos napraforgóolajé, amelyben a kétszeresen telítetlen linolsav dominál (BOCKISCH 1998; GUNSTONE 2002).

A napraforgómagban a magbelső körülbelül a 75%-át teszi ki a mag tömegének, 25%-ot pedig a maghéj. Az olajtartalom az egész magra nézve 40-55% között van, emellett jelentős a fehérjetartalma is (17-25%), rosttartalma 15-20% körüli. A napraforgómag feldolgozása során az olajkinyerést megelőzően a magokat részlegesen hajalni kell, mert a héjon lévő viasztartalom az olajkinyerés során belekerülne az olajba. A teljes magból nyert olaj viasztartalma akár ötször nagyobb lehet a hajalt magból nyert olajéhoz képest. A hajálás során a maghéjat felnyitják és a héj egy részét eltávolítják. A viasztartalmat a finomítás során a viasztalanítási lépésben távolítják el (GUNSTONE 2002). A nyers napraforgóolaj foszfolipid-tartalma alacsonyabb, mint a szója- vagy a repceolajban, jellemzően 0,5-0,9% közötti (GUNSTONE 2002; HUI 1996).

2.2. Növényolajgyártás

2.2.1. Növényolajok kinyerése

Az olajkinyerés főbb lépéseit az 1. ábra mutatja be. Az olajos magokat előtisztítás és opcionális szárítás után silókban tárolják. A szárítás célja a mag nedvességtartalmának 13% alá csökkentése, mivel a nedvességtartalom mind a minőségre, mind az olajvesztésre hatással van. A tárolás során a hőmérsékletet folyamatosan felügyelik az akár a mag begyulladásához vezető spontán felmelegedés elkerülése végett. (HUI 1996).



1. ábra: Az olajkinyerés sematikus ábrája (KISS 2006)

Az olaj kinyeréséhez a 43-47% olajat tartalmazó napraforgó- és repcemagot elő kell készíteni. Az alapanyagtól függően hajalás, aprítás és kondicionálás előzheti meg a mechanikai vagy oldószeres olajkinyerést. A mechanikai kinyerés, vagy préselés során a megemelt hőmérséklet és a nagy nyomás hatására az olaj kifolyik a sejtekből. Az olajat ezután szűrik, a présogácsát pedig különböző módon használhatják fel. Ha teljes sajtolást végeznek, és a folyamatot nem követi oldószeres extrakció, akkor a 8-12% olajtartalmú présogácsát állati takarmány előállítására használják. Ha azonban második lépésben oldószeres extrakcióval is elvégzik az olajkinyerést, a préselést csak 18-22% maradék olajtartalomig végzik és a présogácsát lapkázással készítik elő az extrakcióra. A szójababot 20% körüli olajtartalma miatt nem préselik, hanem hajalás és mechanikai előkészítés után közvetlenül extrahálják. A legelterjedtebb extrahálószer a hexán, amely amellet, hogy kiváló oldószer és a termékekből könnyen eltávolítható, gyúlékony és robbanásveszélyes, ezért nagyon szigorú szabályokat kell követni az üzemben. Az extraktorban az ellenáramban vezetett oldószer a lapkában lévő olajat kioldja, és ezt az olajoldatot miszcellának nevezzük. Az extraktor kialakítását tekintve lehet immerziós vagy perkolációs. A perkolációs berendezésekben a lapkák egy perforált falú kosárban vagy futószalagon vannak elhelyezve, és az oldószer vagy a félmiszcellát rápermetezik, ami alul a perforáción keresztül ki tud folyni. Az immerziós kialakításnál a lapkákat teljesen belemerítik az oldószerbe. Az oldatból többlépcsős desztillációval nyerik vissza az oldószer, amelyhez általában filmbepárlót alkalmaznak. Az extraktorból távozó dara körülbelül 25-35% oldószer tartalmaz, amelyet el kell távolítani belőle. Ezt a műveletet korszerűen az ún. integrált „tósztterben” (DTDC, desolventizer, toaster, dryer, cooler) végzik, melynek során az oldószermentesítés mellett a darát nedvesen hőkezelik, szárítják és hűtik. A dara oldószer tartalma jellemzően 300 mg/kg alatti, olaj tartalma a daratípustól függően 0.5-1.5%. A kész darát a takarmányipar használhatja fel. (HUI 1996).

2.2.2. Növényolaj-finomítás

A mechanikai és oldószeres extrakcióval nyert olaj a nyersolaj, amely számos olyan komponenst tartalmaz, amelyet a finomítási lépések során el kell távolítani. Ezeket az anyagokat eredetüket

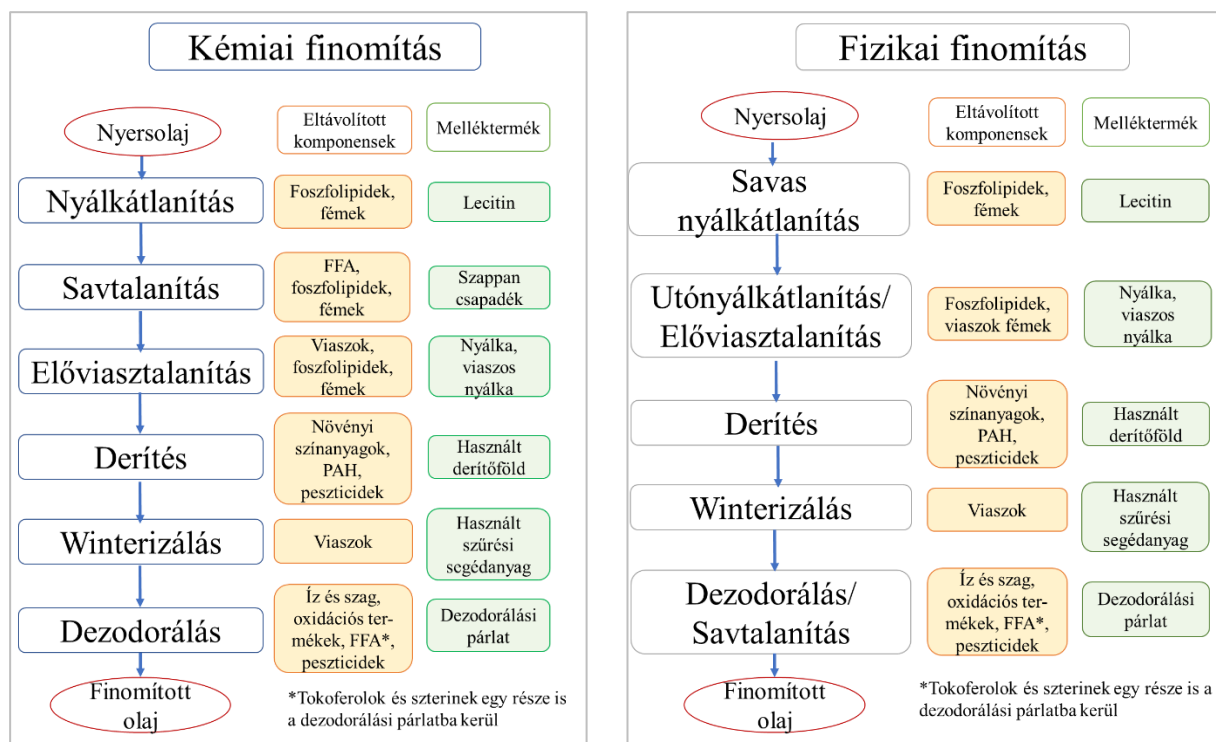
tekintve három csoportra oszthatjuk (HEBENDANZ & ZSCHAU 1990). Az első csoportba tartoznak azok a vegyületek, amelyek természetes módon fordulnak elő az olajban, mint foszfolipidek, viaszok és színanyagok. Összetételük és mennyiségük jellemző az adott olajforrásra.

A második csoportba olyan komponensek tartoznak, amelyek az olaj természetes összetevőinek bomlásával és átalakulásával képződnek a mag vagy az olaj tárolása és feldolgozása során. Idetartoznak a nem-hidratálható foszfolipidek, a szabad zsírsavak, peroxidok, aldehidek és ketonok.

A harmadik típus pedig a vetőmagtermesztésben vagy -feldolgozásban használt vegyi anyagok maradékait, azok származékait, a feldolgozási technológiából származó szennyezőanyagokat és maradék anyagokat fedti le. Ide sorolhatók a peszticidek, policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok), oldószer maradványok, fémnyomok, szappan, foszfor- és citromsav maradványok. A nemkívánatos anyagok képződésének elkerülése végett különös figyelmet kell fordítani az olajmag és az olaj tárolására és kezelésére.

A finomítás történhet az ún. kémiai vagy fizikai eljárás alapján, melyek között a különbség a szabad zsírsavak eltávolításában van (2. ábra). Mindkét finomítási mód kezdő lépése lehet a nyálkátlanítás, amely során a foszfatidokat távolítják el, és a melléktermékként képződő nyálkából lecitint gyártanak. A nyálkátlanítást követően kémiai finomítás esetén a savtalanítás lúg hozzáadásával történik. A nem-hidratálható foszfatidok eltávolítása érdekében foszforsav- vagy más savoldatot adnak az olajhoz, majd az olaj szabad zsírsavtartalma és a hozzáadott sav alapján feleslegben kevernek hozzá lúgot. A lejátszódó szappanképződést követően centrifugával választják el a szappancsapadékot és a savtalanított olajat. A következő folyamat a derítés (2.2.3. fejezet), amely adszorpción alapul, az alkalmazott derítőföld képes az olajban található színanyagokat, visszamaradó foszfatidokat, kémiai finomítás során a maradék szappant, elsődleges és másodlagos oxidációs termékeket, valamint a nyomokban előforduló fémszennyezéseket megkötni, és javítani az olaj ízét. A derítőföldet az olajtól szűrővel távolítják el. Amennyiben az olajban előfordulnak magas olvadáspontú viaszok vagy hosszú szénláncú zsírsavakat tartalmazó trigliceridek, ezeket a viasztalanítás, vagy más néven winterizálás műveletével távolítják el az olajból. A folyamat során kristályosodási- és szűrési segédanyagot adnak az olajhoz, majd lassú kristályosodást követően leszűrrik vagy centrifugálják. Ezt követi a finomítás utolsó lépése, a dezodorálás (2.2.4-5. fejezet), amelynek célja az illékony íz- és szaganyagok, valamint maradék színanyagok eltávolítása. Fizikai finomítás során ebben a

lépésben távoznak a szabad zsírsavak is. (HUI 1996).



2. ábra: Napraforgóolaj kémiai és fizikai finomításának lépései

A finomított növényi olajok és zsírok alapanyagtól és a felhasználás céljától függően többféle módosító eljárásom lehetnek keresztül. A különböző édesipari és sőtőipari célzsírok gyártása során hidrogénezést, átészterezést, frakcionálást és keverést alkalmazhatnak a megfelelő állag (konzisztencia) és szerkezet kialakításához. A részleges hidrogénezés során azonban a kettőskötések térállása megváltozhat, ezért az olajban a transz-zsírsavak mennyisége jelentősen megnő. Az élelmiszeriparban ennek megfelelően a részleges hidrogénezés visszaszorult. Ezeket a lépéseket általában a dezodorálás előtt végzik el, vagy újra dezodorálják egy-egy ilyen művelet után, hogy a keletkező mellékizeket eltávolíthassák (O'BRIEN 2009; HUI 1996).

2.2.3. Derítés folyamata

A derítés elsődleges célja az olajban található színanyagok csökkentése. Az alapvetően a színanyagok és a derítőföld felülete között fellépő adszorpciós kölcsönhatás jelenti. Emellett egyéb komponensek mennyiségére is hatással van, mint a savtalanítás után visszamaradó szappan nyomok, foszfolipidek, peroxidok, fémnyomok és egyes peszticid maradványok is eltávolíthatók a folyamatban. A legtöbb derítőföld montmorillonit, bentonit és attapulgit alapú. Alapvetően tulajdonságuk a nagy aktív felület, amelyet savas vagy termikus kezeléssel még tovább lehet növelni. A savas aktiváláshoz általában kénsavat vagy sósavat használnak. Az ún. természetes (ásványi savval nem aktivált) montmorillonit alapú derítőföld felülete jellemzően 50-100 m²/g, míg a savaktiváltaké 150-350 m²/g. A derítés során aktív szenet is alkalmazhatnak adszorbensként,

aminek elsősorban a PAH-ok eltávolításában van jelentősége. Az aktív szén aktív felülete meghaladhatja az $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ -ot is. Kifejezetten foszfolipidek és szappan eltávolítására pedig a szilikagél alkalmas.

A derítés hatékonyságát elsősorban a megfelelően választott derítőföld és az alkalmazott derítési paraméterek határozzák meg. A természetes derítőföldeket általában olyan olajok derítésénél lehet használni, amelyek kevesebb színanyagot tartalmaznak. Sötétebb olajok esetén, amelyekben a színanyagok mennyisége nagyobb és nehezebben eltávolítható, aktivált derítőföld szükséges. A derítés során csökkentett nyomás ajánlatos ($<70 \text{ mbar}$), mivel atmoszférikus nyomáson oxidatív folyamatok eredményeképpen az olaj sötétedik vagy az eredeti színe visszatérhet egy idő után. Az oxigén kizárása mellett az olaj nedvességtartalmát is célszerű lecsökkenteni (0,1-0,2%) a derítés hatékonyságának növelése érdekében. Ezért a vizes, centrifugás eljárások (nyálkátlanítás vagy savtalanítás) után az olaj csak szárítást követően kerülhet a derítőbe. A derítési idő többnyire 15-45 perc között van, a színanyagok a derítés első felében gyorsan csökkennek, majd az adszorpció eléri egy egyensúlyi értéket. Jellemző hőmérséklete $90\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ között van az alapanyag minőségétől és a derítő berendezés kialakításától függően. Magasabb hőmérséklet elősegíti a színanyagok adszorpcióját és a peroxidok bomlását, de a hidrolízis is gyorsul, és a szabad zsírsavak mennyisége növekszik.

Az iparban jellemzően folytonos derítő rendszerekkel találkozhatunk. A folytonos derítést két lépésre lehet bontani. Először a derítőtartályban a szárított olajat és a derítőföldet intenzív kevertetéssel magas hőmérsékleten és csökkentett nyomáson érintkeztetik. Ezt követően – a derítési idő leteltével – a derítőföldet szűrővel távolítják el az olajból. A szűrőleplenyen zajlik le a derítés második fele, ez az ún. szűrési derítő hatás. A derítőföld adszorpciós kapacitásának nagyrésze még visszamarad a derítés után, amelyet a szűrés során tudunk kihasználni. A szűrést a szűrőleplenyen addig lehet végezni, amíg a nyomás nem növekszik meg túlzottan ($\sim 2\text{-}3 \text{ bar}$). Végül a szűrőleplenyt lefűjjük a szűrőkeretről és a kereteket olajmentesítik. A használt derítőföld még 40% olajat tartalmazhat, amelyet más melléktermékkel keverve visszavezetnek az tószterbe és állati takarmány céljából értékesíthetik (SHAHIDI 2005)

2.2.4. Dezodorálás folyamata

Étolajok előállításakor a dezodorálás minden esetben részét képezi a finomítási folyamatnak. Korábban a dezodorálás hiánya miatt olyan zsiradékot kellett választani, amelynek az íze, illata, állaga és eltarthatósága megfelelt az adott élelmiszer elkészítéséhez. Ma már az erőteljes természetes illat- és ízanyagokkal rendelkező zsiradékok is felhasználhatóak az élelmiszeriparban, mivel a dezodorálás során ezeknek az anyagoknak nagyrésze eltávolítható. Azonban nemcsak

élelmiszeripari alkalmazása valósulhatott meg, hanem különböző kozmetikumok előfeltételei közé tartozik a szagmentes és színtelen alapanyag. A dezodorálás folyamatának jelentősége másrésről abban rejlik, hogy a kémiai finomítás helyét sok esetben a fizikai, gőzzel történő finomítás vette át. Ennek köszönhetően elkerülhető a szappanképződéssel járó, lúgos savtalanítás (HUI 1996).

A dezodorálási lépésben lejátszódó folyamatokat három csoportra lehet osztani. Az úgynevezett „sztrippeléshez” (stripping – kihajtás, eltávolítás) tartozik a szabad zsírsavak eltávolítása, amely a fizikai savtalanítás alapja, emellett más illékony komponensek, mint a tokoferolok, szterinek, könnyű PAH-ok és peszticidek eltávolítása is ezen az elven alapszik. A második csoport a tényleges dezodorálást, azaz a szagtalanítást fedi le, amely során a szaganyagok távoznak. A harmadik csoportot a termikus hatás képezi, aminek fontos szerepe van a színanyagok degradációjában, ilyen a karotin bomlása is. A magas hőmérsékletnek vannak negatív hatásai is, idetartoznak a mellékreakciók, ki kell emelni a transz-zsírsav képződést, glicidol képződést és a polimerizációs folyamatokat. (SHAHIDI 2005)

A dezodorálás alapját az illékonyágbeli különbség jelenti a trigliceridek és a nemkívánatos íz-, szín- és szaganyagok között. Vákuum alatt, magas hőmérsékleten és úgynevezett „dobáló gőz” jelenlétében zajlik. A dobáló gőz egyrészt állandó keverést biztosít, másrészt kihajtja az olajból az illékony komponenseket a dezodorálás során. Alkalmazhatnak valamilyen inert gázt, mint például nitrogént, vagy túlhevített gőzt. A hatékony dezodorálás jellemző hőmérséklete 200-275°C közötti, a maradék nyomás 1 kPa alatti (HUI 1996). A gyártási paraméterek – hőmérséklet, nyomás, dobáló gőzáram – megválasztása a berendezés kialakításától, az olaj típusától és a végtermék minőségi követelményeitől függ.

Adott komponens elpárologtatásában a hőmérsékletnek fontos szerepe van. A Clausius-Clapeyron egyenlet értelmében az adott illékony komponens gőznyomásának logaritmusának megközelítőleg arányos az abszolút hőmérsékletével, meghatározott tartományon belül. Ennek megfelelően magasabb hőmérsékleten gyorsabban megy végbe a komponens elpárologtatása, és a nyomokban előforduló komponensek – mint herbicidek, peszticidek – teljes mértékben eltávolíthatók, valamint a peroxidok és a karotin termikus bomlása is felgyorsul. Következésképpen továbbá az is, hogy a dezodorálás ideje csökkenthető, hozzávetőlegesen 17 °C hőmérsékletnöveléssel a felére (HUI 1996).

A magas hőmérsékletnek azonban káros hatásai is vannak, amelyek az olaj tulajdonságait, ízét, színét és táplálkozási jellemzőit is befolyásolhatják. Az oxidációs folyamatok elkerülése miatt nagy jelentősége van az oxigén kizárásának a rendszerből, valamint a különböző fémszennyeződések eltávolításának még a dezodorálás előtt. Legfőképpen a réz és a vas, de ezeken

kívül a mangán, króm, nikkel, vanádium, cink és alumínium is elősegíti az autooxidációs folyamatokat. Az oxidációs folyamatokon felül a hőmérséklet megválasztását a linolénsav izomerizációja és egyéb káros termékek képződése is korlátozza (O'BRIEN 2009; HUI 1996).

A dezodorálás során melléktermék képződik, amelyet dezodorálási párlatnak nevezünk. A párlat összetétele függ az olaj tulajdonságaitól, a finomítási eljárástól, a dezodorálás paramétereitől és a páracsapda kialakításától. A fizikai finomítás során képződő dezodorálási párlat döntőrészt szabad zsírsavakat tartalmaz (akár 80%-ban), emellett értékes szterinek és tokoferolok is belekerülnek, amelyeket különböző fizikai és kémiai módszerekkel elválasztanak egymástól, majd tiszta tokoferolként és szterinként értékesítik. Néhány évtizeddel ezelőtt – elsősorban az amerikai gyakorlatban – a hatékony dezodorálás magasabb hőmérsékletet igényelt, ezért a melléktermékben a tokoferol különösen feldúsult. A gyártás során azonban figyelembe vették, hogy a visszamaradó tokoferol az olaj oxidációs stabilitását megőrizze, amely körülbelül 500 mg/kg tokoferolt jelent szója esetén. Az ipari megoldások fejlődésével (2.2.5 fejezet) az olaj magas hőmérsékleten való tartózkodási idejét csökkenteni lehetett, amely a tokoferol nagyobb arányú visszamaradását is lehetővé tette az olajban. Nemkívánatos komponensek, mint a peszticidek és a könnyű PAH-ok is feldúsulhatnak a párlatban, amelyek elválasztása szintén külön kihívást jelent. (SHAHIDI 2005)

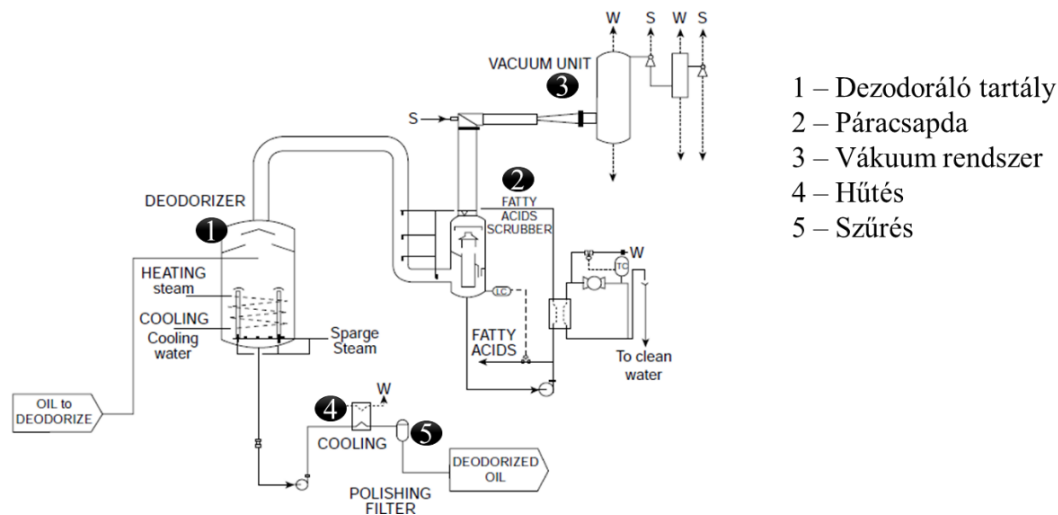
2.2.5. Ipari dezodoráló rendszerek

Az ipari dezodoráló rendszerek fejlődésének köszönhetően számos megoldás rendelkezésre áll a növényolajipar számára. Kapacitástól függően szakaszos, félfolytonos és folytonos rendszerek érhetők el.

Szakaszos dezodoráló rendszerek

A szakaszos dezodoráló rendszer elsősorban kis kapacitású (<50 t/nap) üzemekben alkalmazható, amennyiben a termelés nem rendszeres és kisebb tételeket kell termelni különböző olajokból, minimális keresztszennyezéssel. Általában egyetlen függőleges elhelyezkedésű hengeres tartályból áll (3. ábra), amiben az olaj fűtése és hűtése is lezajlik. Ehhez kapcsolódik a vákuumegység és a páracsapda, ahol a távozó gőzök kondenzálnak. A párlat egy részét visszahűtik és rápermetezik a kondenzátorra, amitől a gőzök lecsapódnak.

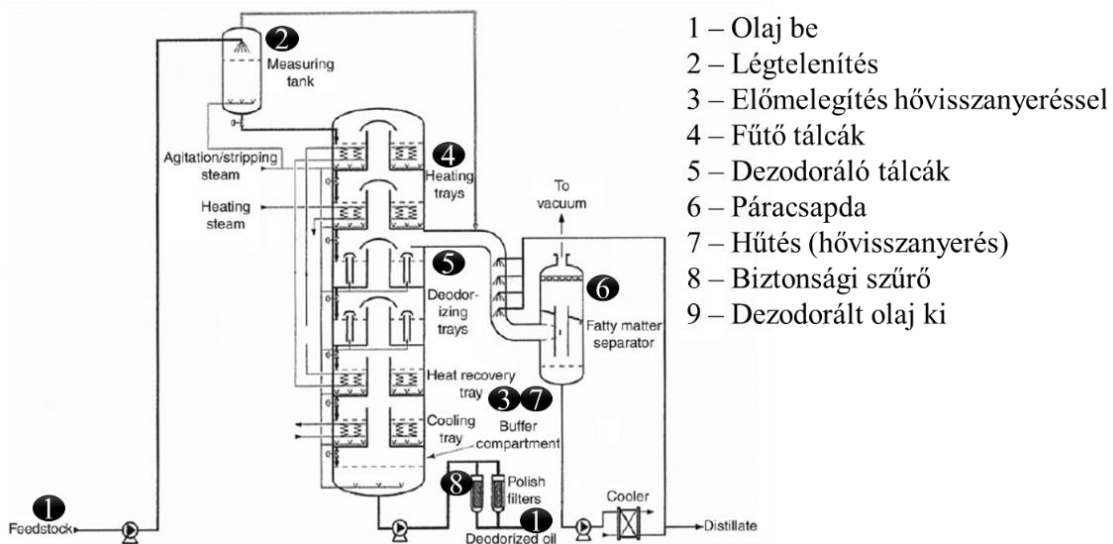
Előnyei közé tartozik az egyszerű felépítése és ebből adódóan az alacsony beruházási költség. Kevésbé elterjedt az alacsony kapacitása, magas működési költsége (nagy gőzigény, alacsony hővisszanyerés) és a viszonylag hosszú működési idő (akár 8 óra) miatt.



3. ábra: Szakaszos dezodoráló rendszer, De Smet (SHAHIDI 2005)

Félfolytonos dezodoráló rendszer

A félfolytonos dezodoráló rendszerek bevezetése jelentősen megnövelte a növényolajgyárak termelékenységét. Általában tálcás vagy rekeszes kialakítású a rendszer, amelyen fentről lefelé halad keresztül az olaj (4. ábra). A légtelenítést követően a felső tálcák fűtik fel a célhőmérsékletre az olajat, a középső tálcákon a dezodorálás, az alsó tálcákon pedig a hűtés zajlik, utóbbi egyben a bejövő olaj előmelegítését is végzi. Ebből adódóan ez a megoldás gazdaságosabb a hővisszanyerés miatt, az energia 40-65%-a visszanyerhető.

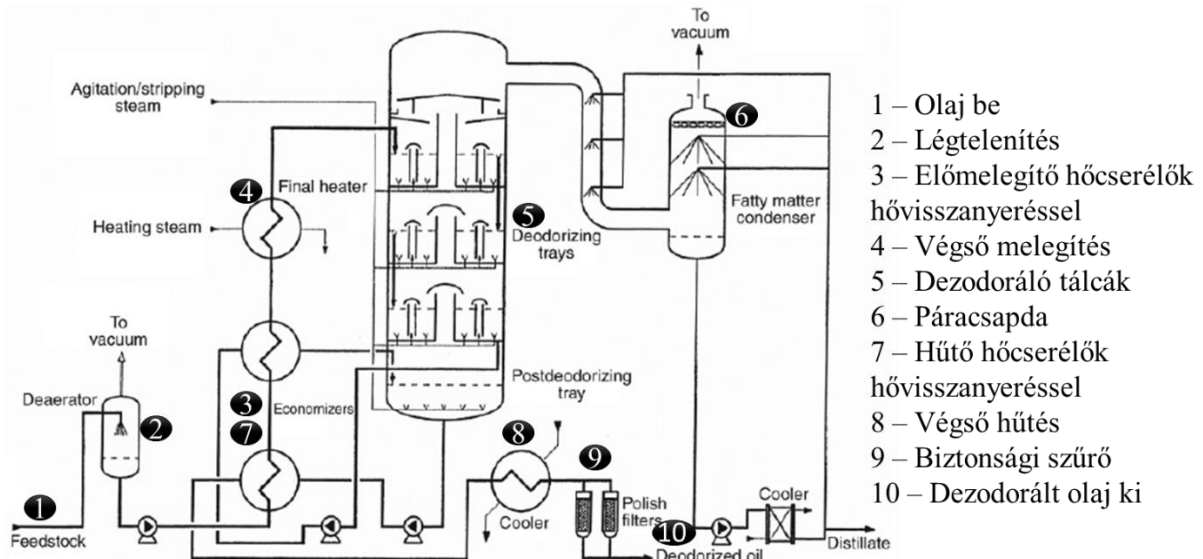


4. ábra: Félfolytonos dezodoráló rendszer, De Smet (GUPTA 2017)

Folytonos dezodoráló rendszer

Számos gyártó folytonos dezodoráló rendszere elérhető a piacon, amelyek fizikai jellemzőikben, az olaj bevezetésének módjában, a töltet vagy a tálcák típusában eltér egymástól, de az alapvető elvek mindegyik kialakításnál ugyanazok. A légtelenített olajat folyamatosan táplálják az oszlopra. Az olaj fentről lefelé csorog a tálcákon (5. ábra), miközben a tálcákon lévő csőelosztókon,

szelepeken keresztül a dobáló gőz folyamatosan mozgatja az olajat és kihajtja az illékony anyagokat belőle. A távozó párák a páracsapdában kondenzálódnak.



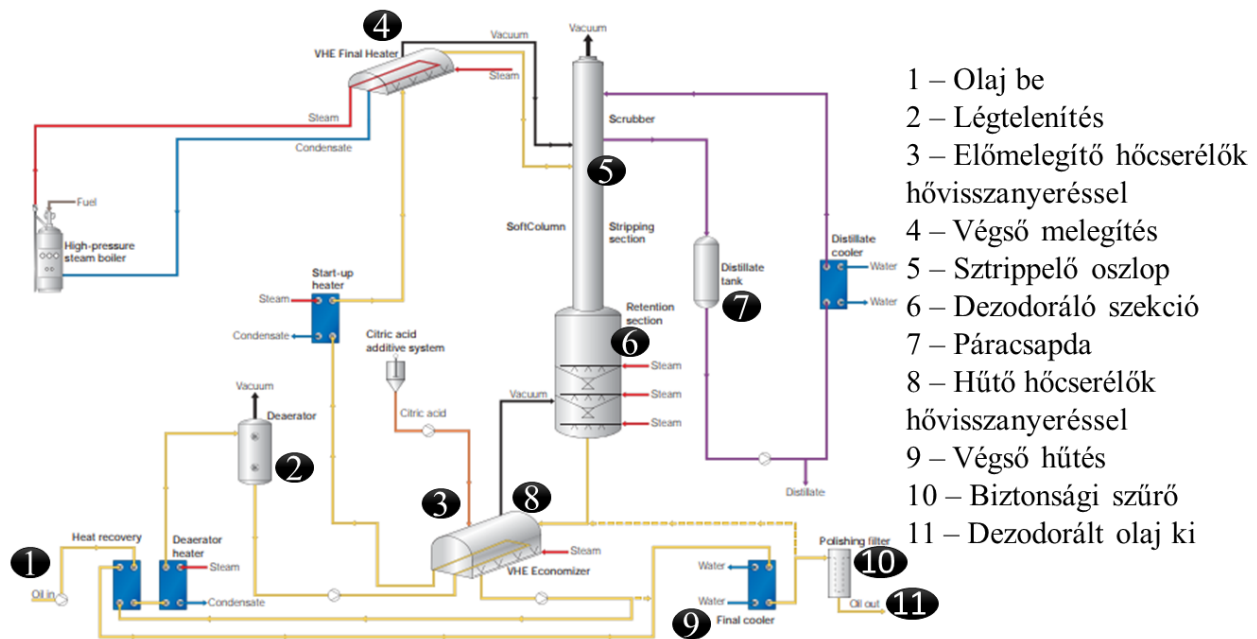
5. ábra: Folytonos dezodoráló rendszer, De Smet (GUPTA 2017)

Az olaj előmelegítése hőcserélővel történik, amely a dezodorálóból kiáramló olaj hőtartalmát használja fel. Ezeknek a berendezéseknek a hővisszanyerése jó hatásfokú, akár 80% is lehet.

Folytonos dezodoráló rendszer sztrippelő oszloppal

Fizikai finomítás esetén, ahol a dezodorálással egybekötött fizikai savtalanítás során kell a szabad zsírsavakat is eltávolítani, a sztrippelő hatás elérése érdekében úgynevezett sztrippelő oszlopot iktatnak be a dezodoráló oszlop elé (6. ábra). Miközben a légtelenített és a sztrippelő hőmérsékletre (magasabb, 240-260 °C) melegített olaj fentről lefelé csorog le a töltött oszlopon, ellenáramban direkt gőzt vezetnek be. A speciális szerkezetű töltet ($250 \text{ m}^2/\text{m}^3$) az olajnak és a gőznek nagy érintkezési felületet biztosít. A sztrippelés csak rövid ideig (5-10 perc) tart, amely során a magas hőmérsékletnek, jó vákuumnak és nagy felületnek köszönhetően a szabad zsírsavak és illékony anyagok gyorsan távoznak, viszont a mellékreakcióknak nem elég ez a tartózkodási idő.

Az olaj ezután dezodoráló oszlopon halad végig, ahol biztosított a megfelelő dezodorálási idő annak érdekében, hogy az íz- és szaganyagok távozni tudjanak. A hőmérséklet ebben az esetben már valamivel alacsonyabb, így a mellékreakciók sem jelentősek.



6. ábra: Folytonos dezodoráló rendszer sztrippelő oszloppal, Alfa Laval

(www.alfalaval.com)

2.3. Olajban sütés technológiája

A háztartási és közétkeztetési konyhatechnikai műveletek közül az egyik leggyakrabban alkalmazott eljárás az olajban sütés. Népszerűségét a fogyasztók körében több tényezőnek is köszönheti. Egyrészt a termék érzékszervi tulajdonságainak, azaz az íz, az aranybarna szín és ropogós állomány, másrészt az olcsó, egyszerű és gyors kivitelezésnek (BOSKOU et al. 2006; ZIAIIFAR et al. 2008). A sütés olyan jellegkialakító termikus művelet, amely során az élelmiszer nagy felületen érintkezik a zsiradékkal, ami a hőközlő közeg szerepét tölti be, így az élelmiszerrel gyorsan és nagy mennyiségű hőt közlünk. Eközben az étel a sütőzsiradék egy részét felszívja és a sütés végén egy kívül ropogós, könnyen fogyasztható és emészthető, ízletes ételt kapunk. A sütéskor az élelmiszerből a hő hatására nedvesség távozik, és mivel nem oldódik a zsírban, ezért pára formájában távozik a környezetbe. Ennek következtében az élelmiszer felületén jellegzetes kéreg alakul ki (OKE et al. 2018; FEDELI 1998). Ez a jelenség egyben a főzés és sütés közötti különbség alapvető jellemzője. A sütés során tehát egyidőben hő- és anyagátadás megy végbe az olaj, a termék és a környezet között.

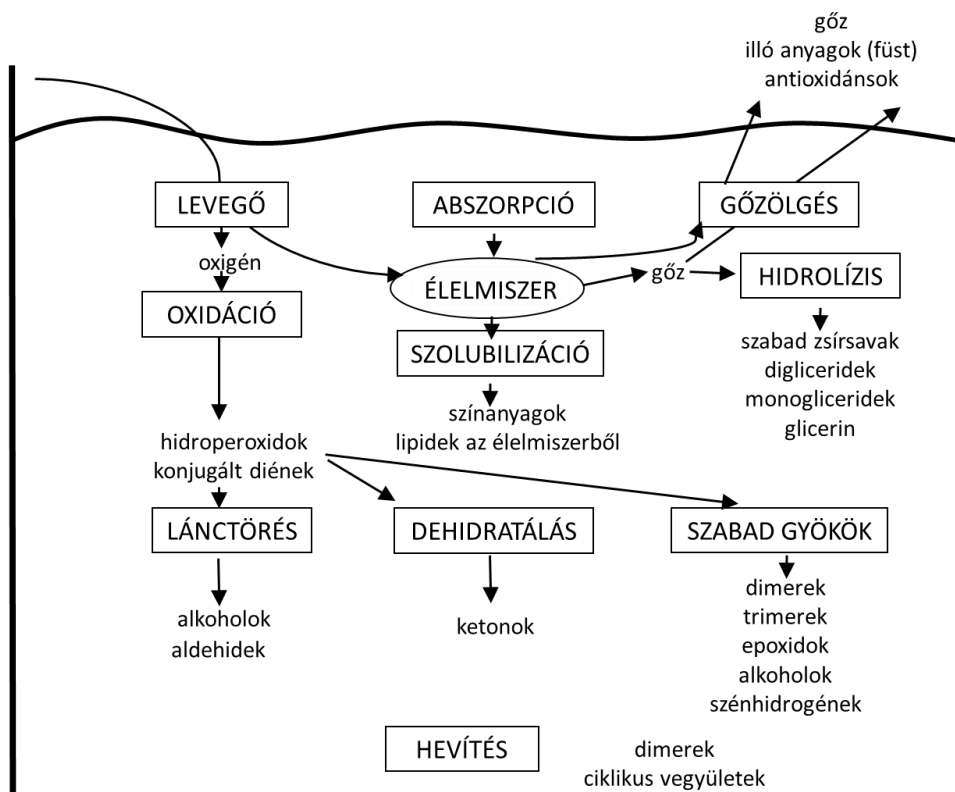
Léteznek szakaszos és folytonos sütési technológiák, a szakaszos a háztartásokban, közétkeztetésben és vendéglátásban, míg a folytonos az élelmiszeriparban jellemző. A folyamat jellemzően légköri nyomáson, oxigén jelenlétében zajlik, de vannak olyan olajsütők is, amelyben alacsony nyomást vagy vákuumot alkalmaznak (MALLIKARJUNAN et al. 2010). Az optimális szín és állomány eléréséhez a sütés hőmérsékletét és az időt kell megfelelően beállítani. A sütés

hőmérséklete a termék milyenségétől függően 150-190°C, általában meghaladja a 175 °C-ot (CHOE & MIN 2007; BORDIN et al. 2013). Ha nem sütjük meg eléggé a terméket, azaz vagy az idő kevés, vagy a hőmérséklet alacsony, a termék belsejében nem tud az összes keményítő gélesedni, végeredményben a színe világos marad és nem lesz ropogós a kérge. A túlsütött terméknek pedig túl sötét és kemény kérge lesz, a fokozott olajfelvételtől pedig a belseje zsíros állományúvá válik (CHOE & MIN 2007).

Mivel a termék összetett mátrixú, és magas hőmérsékleten érintkezik az olajjal és a légköri oxigénnel, kémiai reakciók sokasága játszódik le. Ezeket a 2.3.1. fejezetben ismertetem.

2.3.1. A sütés során végbemenő kémiai reakciók

A sütés során az olajban lejátszódó legfontosabb folyamatok az oxidáció, hidrolízis, izomerizáció és polimerizáció, amelyek jelentősen befolyásolják a végtermék íz- és állománybeli jellemzőit, eltarthatóságát és tápanyag összetételét. Ezek a reakciók számos reakcióterméket képeznek, például illékony komponenseket, hidrolízis termékeket, oxidált triglicerideket, ciklikus vegyületek, transz vegyületeket stb., és ezek mind az olajban, mind pedig sült termékben jelen vannak (ZHANG et al. 2012). Az olajban lejátszódó kémiai és a fizikai reakciókat és ezek összefüggéseit a 7. ábra mutatja be.



7. ábra: Az olajban lejátszódó kémiai és fizikai változások a sütés során (STEVENSON et al. 1984)

Az oxigén és az olaj megfelelő körülmények között reakcióba lépnek, ezt nevezzük az olaj oxidációjának. A termikus oxidáció kémiai mechanizmusa azonos az autooxidációéval, azonban a reakció sebessége lényegesen nagyobb. A mechanizmus három lépést foglal magában: iniciáció, propagáció és termináció. Az iniciációt különböző tényezők katalizálhatják, mint a fény, hő vagy fémionok. A propagáció során a kezdő lépésben keletkezett szabad gyökök az oxigénnel reagálva peroxil gyököket képeznek. Ezek a gyökök más szerves komponensektől hidrogént elvonva hidroperoxidot alkotnak, miközben további szabad gyökök keletkeznek láncreakciószerűen. A hidroperoxidok instabil közti termékek, homolitikus kötésfelhasadással rövidebb szénláncú gyökök jönnek létre. Ezek a gyökök egymással reakcióba lépve a termináció során illékony és nem illékony vegyületeket hoznak létre, előbbieket felelősek a kellemetlen mellékíz és -szag kialakulásáért. (ZHANG et al. 2012; CHOE & MIN 2007).

Sütés során a sült termék nedvességtartalmából gőz képződik, és buborék formájában távozik az olajon keresztül a környezetbe. Közben az olaj és a víz reakciója, azaz a hidrolízis során a trigliceridekből di- és monogliceridek, glicerin és szabad zsírsavak keletkeznek. A víz, mint gyenge nukleofil reagens megtámadja a trigliceridek észterkötéseit és felszakítja azokat (CHOE & MIN 2007). A nagy víztartalom, a nagy felületen történő érintkezés az olaj és az élelmiszer vízfázisa között, valamint a hidrolízis termékek jelenléte az olajban gyorsítják a hidrolízis folyamatát (DANA et al. 2003; FREGA et al. 1999). A szabad zsírsavak pedig részt vesznek az oxidációs reakciókban is, így a mellékíz és -szag kialakításában is szerepet játszanak (CHOE & MIN 2007).

Ugyan a fent említett illékony komponensek az olaj és az élelmiszer ízét és illatát jelentősen befolyásolják, jellemzően néhány mg/kg koncentrációban vannak jelen (NAWAR 1985). A degradációs termékek közül legnagyobb mennyiségben nem-illékony poláros komponensek, valamint triglicerid-dimerek, és -polimerek keletkeznek. A sütési folyamat oxidatív környezetben zajlik, az oxigén a polimerizációs folyamatban is részt vesz, így poláros polimerek jönnek létre. A polimerizációban az oxidáció termékei és az olaj eredeti, többszörösen telítetlen zsírsavait tartalmazó trigliceridjei is részt vesznek. A polimer termékeknek elsősorban az olaj színére és viszkozitására van hatása, de felgyorsítja az egyéb degradációs folyamatokat is (ZHANG et al. 2012).

Sütés során geometriai izomerizáció is végbemehet, melynek során transz izomer zsírsavak keletkeznek. Oxigén jelenlétében gyökös láncreakció felelős a kialakulásukért, ha magasabb hőmérsékleten történik az olajban sütés. Ha azonban a sütés megfelelő hőmérsékleten (160-185 °C) zajlik, az izomerizáció jelentősége kicsi (ALADEDUNYE 2016).

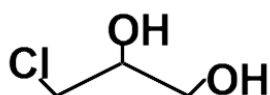
Az olaj komponensei és degradációs termékei magában a sütött termékben lévő komponensekkel is reakcióba léphetnek. Ezek közül az egyik legfontosabb az akrilamid képződés. Az akrilamid neurotoxikus, genotoxikus és karcinogén hatású vegyület, aminosavak és redukáló cukrok részvételével a Maillard-reakcióban jönnek létre (KERAMAT et al. 2011). A redukáló cukor helyett a lipidek oxidációs termékei is betölthetik a karbonil vegyület szerepét. Korábbi tanulmányok alapján az akrilamid képződést jelentősen befolyásolja a sütött termék típusa, a sütési hőmérséklet és a sütés ideje, viszont az olaj típusa nincs hatással rá (ZHANG et al. 2012; ROMANI et al. 2008; SANNY et al. 2012; MATTHÄUS et al. 2004; MESTDAGH et al. 2005). A Maillard-reakció számos egyéb krónikus betegség kialakulásában szerepet játszó káros vegyület képződését is eredményezi, amelyeket gyűjtőnéven késői glikációs végtermékeknek (advanced glycation endproducts) nevezünk (regi.tankonyvtar.hu, WEI et al. 2018).

A sütés hőmérséklete más karcinogén anyagok kialakulásának is kedvez. A 3-MCPD-észterek (3-monoklór-propándiol észterek) képződése már 140 °C felett elindul (DE KOCK et al. 2016), a glicidil-észterek képződésének kritikus hőmérséklete dezodorálási körülmények között (vákuum alatt) viszont 200 °C (DESTAILLATS et al. 2012b).

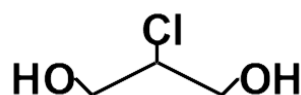
2.4. MCPD- és glicidil-észterek

A monoklór-propándiolok (MCPD) és a glicidol zsírsavészterei az élelmiszergyártás során keletkező toxikus vegyületek. Kialakulásukhoz a prekursorok jelenléte mellett magas hőmérséklet szükséges, ezért sok esetben egymás mellett fordulnak elő az élelmiszerekben.

2.4.1. Fizikai és kémiai jellemzők



8. ábra: 3-MCPD szerkezeti képlete

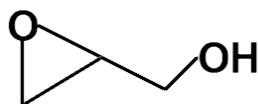


9. ábra: 2-MCPD szerkezeti képlete

A 2-és 3-MCPD (8-9. ábra) a klórpropanolok közé tartozó, glicerinnél származtatható vegyületek, amelyekben rendre a középső vagy az egyik szélső hidroxilcsoportot klóratom helyettesít. A klórpropanolok közé tartoznak olyan vegyületek is, amelyekben két hidroxilcsoport helyén is klóratom található, de ezek zsírsavészterei (diklórpropanol-észterek) növényolajokban ritkán fordulnak elő. Az MCPD vegyületek szabad diol formában, vagy egy, illetve két zsírsavval alkotott zsírsavészter formában is előfordulhatnak (SVEJKOVSKÁ et al. 2004). A zsírokban, olajokban zsírsavészterei a gliceridek (tri-, di- és monogliceridek) és valamilyen klórtartalmú vegyület – akár szerves, akár szervetlen – magas hőmérsékleten zajló reakciójában keletkeznek (NAGY et al.

2011; DESTAILLATS et al. 2012a). Az észterkötésben előforduló zsírsavak milyensége az olaj típusától függ.

Az MCPD-észterek hasonló fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a gliceridek. A hidroxilcsoport helyettesítése klóratommal valamivel alacsonyabb olvadáspontot eredményez (HAMLET et al. 2011). Szobahőmérsékleten általában szilárd halmazállapotúak, olvadáspontjuk a kapcsolódó zsírsavak szénatom számától függ (HAMLET et al. 2010). A 2- és 3-MCPD észterezett formában lipofil jellegűek, apoláros oldószerekben jól oldódnak, míg vízben rosszul (EFSA 2016). Szabad formájukban poláros vegyületek, amelyek vízben és poláros szerves oldószerekben jól oldhatók (HAMLET et al. 2002b). Forráspontjuk 213 °C (EFSA 2016), ami fontos tényező analitikai kimutatásuk szempontjából.



10. ábra: Glicidol szerkezeti képlete

A glicidol két funkciós csoportot tartalmaz, egy alkoholos hidroxilcsoportot és egy epoxicsoprotot (10. ábra). Kialakulása mono- és digliceridekből történhet magas hőmérsékleten, a trigliceridekből közvetlenül nem képződnek (DESTAILLATS et al. 2012b). Szintén szabad, vagy zsírsavval alkotott észter formában fordulhat elő, és a hidroxilcsoporthoz kötődő zsírsav az olaj típusától függ.

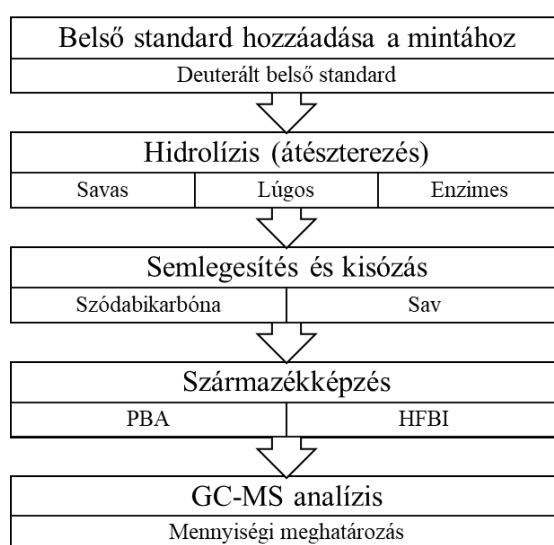
Szabad formában átlátszó, szobahőmérsékleten kissé viszkózus folyadék, amely bármilyen összetételben elegyedik vízzel, és oldható a legtöbb poláros oldószerben (LEWIS 2007; EFSA 2016). Glicidil-észter formában apoláros oldószerekben jól, vízben pedig rosszul oldódik.

2.4.2. Analitikai lehetőségek

Az utóbbi évtizedekben számos módszert kifejlesztettek az MCPD- és glicidil-észterek kimutatására. Az észterkötésben lévő vegyületek kvantitatív kimutatására használt módszereket alapvetően két csoportra oszthatjuk: az indirekt meghatározás során az összes észtereiből felszabadult vegyületet mutatjuk ki, míg a direkt módszereknél a különböző zsírsavakkal alkotott észtereket detektáljuk (MACMAHON 2014). Tekintettel arra, hogy a 3-MCPD-, a 2-MCPD- valamint a glicidil-észterek nagy molekulatömegű vegyületek, direkt kimutatásukra nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) alkalmazható (BLUMHORST et al. 2011; CRAFT et al. 2012a). A megfelelő kromofór csoportok hiánya miatt a HPLC ultraibolya és fluoreszcens detektorral nem kombinálható, ezért ezeknek a vegyületeknek detektálása jellemzően tömegspektrométerrel (MS) történik. A direkt módszerek jelenleg rutin minőségellenőrzésre nem

alkalmasak, nem felhasználóbarát eljárások, többféle standardot igényelnek, mindezek következtében hivatalosan elfogadott módszer még nem áll rendelkezésre. Nehézséget jelent továbbá a gliceridek jelenléte, amely rontja ezen módszerek pontosságát, precizitását és érzékenységét is (CHENG et al. 2017a). Egyéb módszerek alkalmazásával is kísérleteznek, például géppermeációs extrakcióval kombinált LC-MS-sel (DUBOIS et al. 2011), SFC-QqQMS-sel (HORI et al. 2012a), ^1H NMR spektroszkópiával (SONG et al. 2015).

Indirekt meghatározásukhoz, azaz az észterekből felszabadított 3-MCPD, 2-MCPD és glicidol méréséhez a mintát általában származékképzéssel készítik elő, hogy a gázkromatográfiás (GC) vizsgálathoz illékony MCPD- és glicidol származékot képezzenek. A 11. ábra bemutatja az indirekt mennyiségi meghatározási módszerek általános lépéseit. Az észterek felbontása többféle módon is történhet. Alkalmazhatnak savas hidrolízist kénsavval (DIVINOVÁ et al. 2004), lúgos hidrolízist (HRNCIRIK et al. 2011) vagy enzimes hidrolízist (MIYAZAKI et al. 2012). A hidrolízis a mintaelőkészítés egyik legkritikusabb lépése. Savas hidrolízis során ugyanis a sav katalizálhatja további MCPD kialakulását, amennyiben a kloridok jelenléte nem elhanyagolható (WEIßHAAR 2008). Lúgos körülmények között pedig a 3-MCPD instabil és a klóratom leszakadásával átalakulhat glicidollá, ugyanez a folyamat megfigyelhető a 2-MCPD esetén is, de ez valamivel stabilabb (HRNCIRIK et al. 2011; KUHLMANN 2011; SATO et al. 2013). Ebben az esetben a megoldást az enyhe körülmények jelenthetik, KUHLMANN (2011) szerint hígabb lúgot és alacsonyabb hőmérsékletet (-22°C) érdemes alkalmazni. Az átészterezési reakció leállítását savas hidrolízis esetén szódabikarbónával, lúgos esetén savval történik, ezt további tisztítási lépések követik.



(PBA: fenilbórsav, HFBI: hepta-fluoro-vajsav imidazol)

11. ábra: MCPD- glicidil-észterek indirekt meghatározási módszereinek általános felépítése (MACMAHON 2014)

A magas forráspont miatt származékképzéssel történik az analitikai minta előkészítése, így illékony származékok képződnek. A leggyakoribb származékképzők közé tartozik a fenilbórsav/PBA és a hepta-fluoro-vaajsav imidazol/HFBI (MACMAHON 2014). Az indirekt meghatározáshoz növényolajok esetén a három legelfogadottabb módszer a DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft) eljárása (2011), az SGS „3 in 1” módszer (KUHLMANN 2011), valamint ERMACORA & HRNCIRIK (2013) kombinált eljárása, melyeket hivatalos módszerként is elfogadott az AOCS (AOCS Cd 29a-13; Cd 29b-13; Cd 29c-13 2013). Mindhárom eljárásban ötszörösen deuterált belső standardot alkalmaznak.

2.4.3. Toxikológiai vonatkozások

Az Egészségügyi Világszervezet Nemzetközi Rákkutató Ügynöksége (World Health Organization International Agency of Research on Cancer - WHO IARC) a toxikológiai adatok alapján a szabad 3-MCPD-t 2B kategóriába sorolta, azaz feltehetően humán rákkeltő (IARC 2012). 2001-ben az SCF (Scientific Committee on Food) a szabad 3-MCPD-re vonatkozóan tolerálható napi beviteli mennyiséget (Tolerable Daily Intake – TDI) állapított meg, 2 µg/ttkg/nap értékkel (SCF 2001). Ezt követően 2002-ben a JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) ideiglenes maximálisan elfogadható napi beviteli értéket (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake – PMTDI) adott meg a szabad 3-MCPD-re, amely szintén 2 µg/ttkg/nap, és ezt 2007-ben is megerősítettek (JECFA 2002; JECFA 2007). Az értékeket a LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) alapján számították ki, ami nem más, mint az a legkisebb dózis, amelynek élettani hatása már megfigyelhető. Ennek értéke 1,1 mg/ttkg, amelyet elosztottak egy biztonsági faktorial (500), ilyen módon állapították meg a 2 µg/ttkg/nap értéket. Az EFSA (European Food Safety Authority) 2016-ban tolerálható napi bevitelt 0,8 µg/ttkg/nap értékre csökkentette, majd 2018-ban ismét 2 µg/ttkg/nap értékre növelte, ami ellenkezik a JECFA jelenlegi 4 µg/ttkg/nap PMTDI értékével.

A véleménybeli eltérések miatt az EFSA úgy határozott, hogy újraértékeli a 3-MCPD-re vonatkozó szakvéleményét, és ezt követően határozza meg a határértékeket az élelmiszerekben (EC 2018). Így jelenleg csak szójaszószkokban és savasan hidrolizált növényi fehérjékben van hatályos határérték, ami 20 µg/kg (EC 2006). Ennek oka, hogy először ezekben az élelmiszerekben sikerült kimutatni 1978-ban (VELÍŠEK et al. 1978), és csak később mutatták ki növényolajokban. 2021-től az Európai Unió azonban növényolajokra is meghatározta a maximális értékeket az olaj eredetétől és a felhasználási céltől függően. A határértékek a 3. táblázatban olvashatók.

3. táblázat: 3-MCPD-ben kifejezett 3-MCPD-észterekre vonatkozó határértékek élelmiszerekben 2021-től (EURÓPAI BIZOTTSÁG RENDELETÉNEK TERVEZETE)

Élelmiszer	Határérték (mg/kg)
A végső fogyasztók számára forgalmazott vagy élelmiszer-összetevőként való felhasználásra szánt növényi olajok és zsírok (kókusz-, kukorica-, repce-, napraforgó-, szója-, pálmamag- és olívaolaj, valamint ezek keverékei)	1,25
A végső fogyasztók számára forgalmazott vagy élelmiszer-összetevőként való felhasználásra szánt növényi olajok és zsírok (pálma-, shea-, hal-, és tengeri élőlényekből származó olaj, valamint ezek keverékei)	2,5
A bébiételek előállítására és a csecsemők és kisgyermekek számára készített, feldolgozott gabona alapú élelmiszerek előállítására szánt növényi olajok és zsírok	0,75
Anyatej-helyettesítő tápszerek, anyatej-kiegészítő tápszerek, valamint csecsemők és kisgyermekek számára készített, speciális gyógyászati célra szánt élelmiszerek (por)	0,125
Anyatej-helyettesítő tápszerek, anyatej-kiegészítő tápszerek, valamint csecsemők és kisgyermekek számára készített, speciális gyógyászati célra szánt élelmiszerek (folyadék)	0,015

Ugyan az élelmiszerekben a 3-MCPD elsősorban zsírsavval alkotott észter formában fordul elő, az emésztés során a szervezet lipázainak és a hidrolízis megfelelő körülményeinek köszönhetően a zsírsavak leszakadnak róla (ABRAHAM et al. 2013). A SEEFELDER és munkatársai (2008) által elvégzett *in vitro* kísérletekben a monoészterek több mint 95%-a hidrolizált 1 perc után lipáz jelenlétében, míg a diészterek 45, 65 és 95%-a 1, 5 és 90 perc inkubációt követően. Mindezek alapján a 3-MCPD-t észterek formájában tartalmazó élelmiszereket ugyanúgy kell kezelnünk, mintha szabad formában tartalmaznák.

Az IARC 2A kategóriába sorolta a szabad glicidolt, azaz valószínűleg humán rákkeltő és ráadásul genotoxikus hatású is (IARC 2000). Rágcsálókön végzett kísérletekben a glicidol több szervben is tumort okozott, például a májban, előgyomorban, emlőmirigyekben, pajzsmirigyben, tüdőben (IRWIN 1990; IRWIN et al. 1996). Az eddigi toxikológiai eredmények szerint maguknak a glicidil-észtereknek kicsi a toxicitása, a valódi élelmiszerbiztonsági veszélyt a szabad glicidol jelenti (MACMAHON 2014). A glicidil-észterekből azonban az emésztés során a glicidol nagyrésze felszabadul, ezért a glicidil-észtereket tartalmazó élelmiszerek glicidol-forrásnak tekinthetők (FRANK et al. 2013; APPEL et al. 2013). A glicidolra tolerálható napi bevitt nem határoztak meg. Mivel a vegyület nemcsak karcinogén, hanem genotoxikus hatású is, ezért az ALARA-elvnek (As Low As Reasonably Achievable, vagyis az észszerűen elérhető legalacsonyabb szint biztosítása) megfelelően kell eljárni. Az Európai Bizottság a 2018/290 rendeletében határértéket állapított meg a glicidolban kifejezett glicidil-észterekre, az értékek a 4. táblázatban találhatóak. A rendelet figyelembe veszi a növényi olaj vagy zsír felhasználási célját,

és különösen tekintettel van a bébiételek, anyatej-helyettesítő tápszerek szigorú szabályozására. A por és folyékony állagú tápszerek esetén a szigorúbb határérték 2019. július 1. óta hatályos.

4. táblázat: Glicidolban kifejezett glicidil-észterekre vonatkozó határértékek élelmiszerekben (EC 2018)

Élelmiszer	Felső határérték (mg/kg)	
	2019.06.30-ig	2019.07.01-től
A végső fogyasztók számára forgalmazott vagy élelmiszer-összetevőként való felhasználásra szánt növényi olajok és zsírok	1,0	1,0
A bébiételek előállítására és a csecsemők és kisgyermek számára készített, feldolgozott gabona alapú élelmiszerek előállítására szánt növényi olajok és zsírok	0,5	0,5
Anyatej-helyettesítő tápszerek, anyatej-kiegészítő tápszerek, valamint csecsemők és kisgyermek számára készített, speciális gyógyászati célra szánt élelmiszerek (por)	0,075	0,050
Anyatej-helyettesítő tápszerek, anyatej-kiegészítő tápszerek, valamint csecsemők és kisgyermek számára készített, speciális gyógyászati célra szánt élelmiszerek (folyadék)	0,010	0,006

2.4.4. Előfordulásuk élelmiszerekben

A 3-MCPD-észterek jelenlétét először VELÍŠEK és munkatársai (1978, 1980) mutatták ki sósavval kezelt fehérje-hidrolizátumokban. A 3-MCPD-észterek nem a fehérjéből, hanem az alapanyag-fehérjében lévő maradék zsírok és a sósav reakciója során keletkeztek. Manapság a helyes gyártási gyakorlattal (Good Manufacturing Practice – GMP) a fehérje-hidrolizátumokban a klórpropanolok mennyisége kontrollálható. Azóta számos tanulmány született savasan hidrolizált növényi fehérjék vizsgálatára (JIN et al. 2001; MACARTHUR et al. 2000; NYMAN et al. 2003), míg növényolajokban csak több mint két évtizeddel később kerültek kimutatásra a 3-MCPD-észterek (ZELINKOVÁ et al. 2006). Az analitikai módszerek fejlődésével fény derült arra is, hogy amennyiben a származékképzést a származékképző nátrium-kloridos oldatával végzik, a mennyiségi meghatározással nem csak a mintában eredetileg benne lévő 3-MCPD-t mutatják ki, hanem a mintaelőkészítés során keletkezőt is. Így derült ki, hogy a 3-MCPD mellett glicidil-észterek is jelen vannak a mintákban, és a 3-MCPD-észterek mennyiségi túlbecslése a GE konverziójából adódik (KUHLMANN 2008; WEIßHAAR & PERZ 2010).

Az EFSA 2013-ban jelentést adott ki, amelyben az európai tagállamoktól 2009 és 2011 között begyűjtött, összesen 1235 élelmiszere vonatkozó 3-MCPD adatokat foglalta össze. Az

élelmiszereket 11 élelmiszerkategóriába sorolta, amelyek közül az állati és növényi zsírok és olajok esetén volt a legnagyobb az átlagérték (1,02 mg/kg), a kategórián belül pedig a margarinoknál és hasonló termékeknél mérték a legnagyobb értékeket (átlag: 1,5 mg/kg). Ezen kívül néhány bébitápszerben is magas koncentrációt találtak (EFSA 2013).

A klórpropanolok és a glicidol témakörének egyik jelentős területét képezi a bébiételek és bébitápszerek vizsgálata. 2015-ban Berlinben vizsgált bébiételekben a 3-MCPD maximálisan mért értéke 1,22 mg/kg, a 2-MCPD-é 0,58 mg/kg és a glicidol pedig 1,3 mg/kg (WÖHRLIN et al. 2015). BECALSKI és munkatársai kanadai bébitápszerekben mérte meg az MCPD és glicidol mennyiségét, 2012 és 2013 folyamán. Az eredményeik alapján a 2013-as év mintáiban az egyenértékre átszámított összes MCPD mennyisége valamivel alacsonyabb volt, mint a 2012-ben ugyanazon termékek mintáiban, 2013-ban az átlag 0,026 mg/kg és a maximum 0,108 mg/kg volt (BECALSKI et al. 2015). ZELINKOVÁ és munkatársai (2009b) a prágai piacon fellelhető bébiételeket vizsgálták meg, méréseik szerint a szabad formában lévő 3-MCPD mennyisége kimutatási határ alatt volt (<0,003 mg/kg), míg az észter kötésű 3-MCPD koncentrációja 0,062-0,588 mg/kg volt.

Egyéb élelmiszerekben is vizsgálták az MCPD- és glicidil-észterek jelenlétét. CHUNG és munkatársai (2008) Hong Kong piacán előforduló termékekben mérték meg a szabad MCPD mennyiségét. A vizsgált termékek 32%-ában mutatták ki a 3-MCPD-t (0,003-0,066 µg/kg), jellemzően a gabona, hús, hal és snack termékekben (CHUNG et al. 2008). 2002-ben az Egyesült Királyságban végzett kutatásban a megvizsgált termékek közül a sós kekszek tartalmazták a legnagyobb mennyiségben a 3-MCPD-észtereket 0,01-0,134 mg/kg koncentrációban (CREWS et al. 2002). Az élelmiszer-összetevőknek 22%-a 0,014-0,488 mg/kg 3-MCPD-észtert tartalmazott, ennek nagyrésze malátaminta volt, de a vizsgált anyagok között volt zsemlemorzsa, módosított keményítő, húskivonat és enzimesen hidrolizált növényi fehérje is (HAMLET et al. 2002a). Kávétéjszín, tejszínhab és húsleveskocka lipid frakciójában is kimutatható volt a 3-MCPD-észterek jelenléte. Az észterek a gyártás során hozzáadott finomított, esetleg hidrogénezett olajok révén kerültek a termékekbe. Szabad formában azonban egyik mintában sem tudták detektálni a vegyületeket (KARŠULÍNOVA et al. 2007). ZELINKOVÁ és munkatársai (2009a) sült burgonyát és burgonya chipseket vizsgáltak. Kiderült, ezek a termékek a magasabb MCPD koncentrációjú élelmiszerekhez tartoznak. A kimutatott 3-MCPD-észterek főként a sütóolajból származtak. Ezen túlmenően a 3-MCPD-észterek tekintetében nagy jelentősége van az olaj fajtájának is. Repceolajban sült burgonyában csak nyomokban fordultak elő a 3-MCPD-észterek, míg pálmaolaj használatával szignifikánsan megnőtt a termékben mérhető mennyiség (ILKO et al. 2011).

2.4.5. Előfordulásuk növényolajokban

A növényolajgyártás során jellemzően a dezodoráláskor képződnek az MCPD- és glicidil-észterek. Elsősorban a finomított pálmaolajban és frakcióiban fordulnak elő (HORI et al. 2012b), de finomított magolajokban is számottevő lehet mennyiségük (5. táblázat).

5. táblázat: Finomított olajok 3-MCPD-észter és GE koncentrációja

Olaj típusa	Megjegyzés	Mérési módszer (direkt/indirekt)	3-MCPD (mg/kg)	GE (mg/kg)	Hivatkozás
Pálma	Nyers	Direkt	<LOD-13,59	<LOD-1,26	HORI et al. 2012b
		Direkt	<LOD	<LOD	HORI et al. 2012b
		Indirekt	2,25-3,7	n.v.	ABD RAZAK et al. 2012
		Indirekt	3,0-3,8	n.v.	ABD RAZAK et al. 2012
		Indirekt	1,6-1,8	n.v.	ABD RAZAK et al. 2012
		Indirekt	2,70-13,70	1,03-7,50	DE KOCK et al. 2016
	Ghána	Indirekt	összesen 1,5		MATTHÄUS et al. 2011
	Malajzia	Indirekt	összesen 3-14		MATTHÄUS et al. 2011
		Indirekt	4,6	3,5	BERG et al. 2016
		Indirekt	3,2	3,7	KUHLMANN 2011
Pálmamag		Indirekt	0,5	0,3	BERG et al. 2016
		Indirekt	0,2-0,9	0,3-2,5	KUHLMANN 2011
Kókusz		Indirekt	0,54	0,25	DE KOCK et al. 2016
		Indirekt	0,2	0,1	BERG et al. 2016
		Indirekt	0,2-0,4	0,5-3,0	KUHLMANN 2011
Napraforgó		Indirekt	0,54	0,3	DE KOCK et al. 2016
		Indirekt	0,5	0,1	BERG et al. 2016
		Indirekt	0,6	0,2	KUHLMANN 2011
Repce		Direkt	<LOD	<LOD-0,17	HORI et al. 2012b
		Indirekt	0,21	0,12	DE KOCK et al. 2016
		Indirekt	0,4	0,1	BERG et al. 2016
		Indirekt	0,3	0,2	KUHLMANN 2011
Szója		Direkt	<LOD	<LOD-0,12	HORI et al. 2012b
		Indirekt	0,2	0,3	KUHLMANN 2011
Kukoricacsíra		Direkt	<LOD	<LOD-1,31	HORI et al. 2012b
		Indirekt	0,68	0,54	DE KOCK et al. 2016
		Indirekt	0,2	0,7	KUHLMANN 2011
Szőlőmag		Indirekt	0,8-4,2	0,3-2,1	KUHLMANN 2011
Ligetszépe		Indirekt	0,8-5,2	<0,1	KUHLMANN 2011
Dió		Indirekt	1,2-19	0,7-1,4	KUHLMANN 2011
Mogyoró		Indirekt	19	0,5	KUHLMANN 2011
Halolaj		Indirekt	0,7-13	<0,1-1,2	KUHLMANN 2011

<LOD: kimutatási határ alatt volt

n.v.: nem vizsgálták

Az ABD. RAZAK és munkatársai (2012) által vizsgált finomított pálmaolajmintáknak a 43%-ában 2 mg/kg felett volt a 3-MCPD-észterek koncentrációja. Ugyanebben a tanulmányban a különböző

frakciók 3-MCPD-észter tartalmát is mérték, a legtöbb olein mintában 1,4-3,2 mg/kg között, míg a sztearin frakcióban valamivel alacsonyabb értékeket mértek (5. táblázat). Ennek megfelelően arra a következtetésre jutottak, hogy az észterek a frakcionálás során szívesebben tartózkodnak a folyékonyabb fázisban. Az olaj típusa mellett az alapanyag minősége is központi szerepet játszik a 3-MCPD- és a glicidil-észterek kialakulásával kapcsolatban. A különböző régiókból származó pálmaolajokra kapott eredmények igen széles skálán mozognak MATTHÄUS és munkatársai (2011) kutatásában, a malajziai mintákban akár 10-szer több képződött a vizsgált vegyületekből, mint a Ghánából származó pálmaolajokban (5. táblázat). Az alapanyag minőségét számos tényező befolyásolja, például a klíma, a talaj és a műtrágya minősége, a betakarítás módja és a tárolási körülmények.

HORI és munkatársai különböző növényi eredetű magolajokat vizsgáltak meg (szója, repce, kukoricacsíra). Az olajokban 3-MCPD-észtereket nem mutattak ki, viszont egyes glicidil-zsírészterek a kimutatási vagy a meghatározási határ felett voltak (HORI et al. 2012b). Más tanulmányban azonban 3-MCPD-észtereket is sikerült kimutatni, repceolajban 0,21 mg/kg, napraforgóban és kókuszolajban 0,54 mg/kg, kukoricacsíra olajban pedig 0,68 mg/kg koncentrációban (DE KOCK et al. 2016). Szintén repce- és napraforgóolajban BERG és munkatársai rendre 0,4 és 0,5 mg/kg mennyiségben találtak 3-MCPD-észtereket (BERG et al. 2016). KUHLMANN (2011) eredményei alapján a dió-, mogyoró-, szőlőmag- és halolaj (lazacolaj kapszula) szintén kiemelkedően magas, 10 mg/kg feletti 3-MCPD és glicidil-észter tartalommal rendelkeznek. Azt is megfigyelte, hogy a ligetszépeolaj nagy 3-MCPD-észter mennyiséget, valamint a kókuszszír, a pálmamagolaj és a sheavaj nagy mennyiségű GE-t tartalmazott, míg a 2-MCPD-észter koncentrációja a dióban és a mogyoróban volt különösen magas.

Ugyancsak kiemelkedő figyelmet kapott az utóbbi években a finomított olíva- és pomaceolaj (olívapogácsa-olaj) (ÖZDIKICIERLER et al. 2016; YAN et al. 2018; CICHELLI et al. 2020). KAMIKATA és munkatársai szerint az extra szűz olívaolajok hamisításának bizonyítására is szolgálhat a GE, 2- és 3-MCPD-észterek jelenléte, mivel ezeknek az olajoknak az előállításához magas hőmérsékletű kezelés nem megengedett. Ha mégis ki lehet mutatni, az más típusú hozzáadott, finomított hőkezelt olajból származik (KAMIKATA et al. 2019, HUNG et al. 2017). Más típusú finomítatlan olajok esetén is igaz, hogy ha nem pörkölt magból préselik, 3-MCPD- és glicidil-észterek nem lehetnek jelen, míg a pörkölt magokból előállított olajokban a hőkezelés miatt megjelenhetnek (LI et al. 2015b; ZELINKOVÁ et al. 2006).

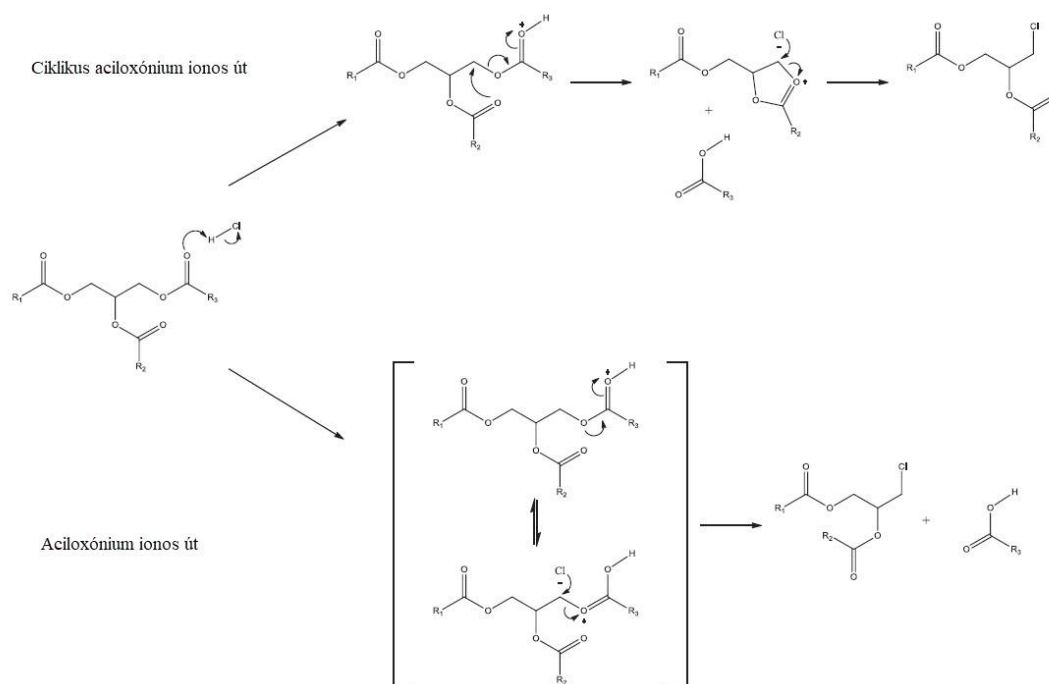
2.4.6. Kialakulásuk feltételei és lehetséges mechanizmusai

3-MCPD-észterek

A 3-MCPD-észterek kialakulásához szükséges valamilyen klórtartalmú vegyület jelenléte, amely lehet szerves és szervetlen vegyület is (DESTAILLATS et al. 2012a). 2011-ben NAGY és munkatársai megállapították, hogy a klór szerves és szervetlen vegyületekben is megtalálható magában a pálmagyümölcsben és az olajában is, mind a nyersolajban, mind pedig a különböző finomítási fázisban lévő olajokban is. Arra is rámutattak, hogy a finomítási lépések során ezek a vegyületek átalakulnak, keletkeznek és bomlanak (NAGY et al. 2011), ráadásul a poláros vegyületekből egyre apolárosabbak jönnek létre, amelyek eltávolítási a későbbi lépések során még nehezebb (CRAFT et al. 2012a). A másik prekursor csoportot a gliceridek (tri-, di- vagy monogliceridek) alkotják. Korábban feltételezték, hogy az olaj diglicerid-tartalma és a dezodorálás során kialakuló 3-MCPD-észterek mennyisége összefüggésben van (ZELINKOVÁ et al. 2006). A feltételezés oka az volt, hogy a nyers pálmaolaj jellemzően nagyobb mennyiségben tartalmaz diglicerideket (SHAHIDI 2005; SIEW & NG 1995), így a finomított pálmaolajokra jellemző magasabb 3-MCPD-észtertartalmat a kiinduló anyag diglicerid-tartalma eredményezheti. Később ezt megcáfolták (HRNCIRIK & VAN DUIJN 2011; MATTHÄUS et al. 2011), mert ugyan a digliceridek reakcióba lépnek a klórvegyületekkel és 3-MCPD-észterek képződnek, mégsem jelentenek nagyobb veszélyt a triglicerideknél a szennyezőanyagok kialakulásának szempontjából. Sőt, DESTAILLATS és munkatársai (2012a) eredményei szerint inkább trigliceridekből keletkeznek, mint digliceridekből, így az elsődleges glicerid prekursoroknak a triglicerideket tekinthetjük.

A képződési reakcióhoz magas hőmérséklet szükséges, amelyet az olajok dezodorálási lépése biztosít. A küszöbhőmérséklet az utóbbi évtizedben vitatott téma. DESTAILLATS és munkatársai (2012a) 180-200 °C-ot állapítottak meg, míg DE KOCK és munkatársai (2016) szerint már 140 °C felett kell számolni képződésükkel. Utóbbi szerint tehát nem csak a dezodorálás során alakulhatnak ki, amelynek hőmérséklete 200-275 °C, hanem az alacsonyabb hőmérsékleten zajló sütés során is, 170-180 °C-on. Ezekben a hőmérsékleteken a szerves vagy szervetlen klórvegyületek bomlásnak indulhatnak, és klórtartalmú bomlástermékek, többek között hidrogén-klorid szabadulhat fel (NAGY et al. 2011). Ez a hidrogén-klorid lép reakcióba a trigliceridekkel (DESTAILLATS et al. 2012A), ennek lehetséges mechanizmusait mutatja a 12. ábra. A reakció eredményeként szabad zsírsav és MCPD-diészter keletkezik. Az induló lépés a hidrogén-klorid és a triglicerid molekula karbonil csoportjának reakciójából származó aciloxónium ion képződés. Az egyik lehetséges mechanizmus során a zsírsav leszakadásával reaktív gyűrűs aciloxónium ion keletkezik, mint közti termék. Végül a 3-MCPD-diészter kialakulásához egy nukleofil

szubsztitúcióra van szükség a kloridion segítségével (felső útvonal a 12. ábrán). A másik lehetséges útvonala az aciloxónium ion közvetlen nukleofil szubsztitúciója a kloridionnal (alsó útvonal a 12. ábrán) (DESTAILLATS et al. 2012a).

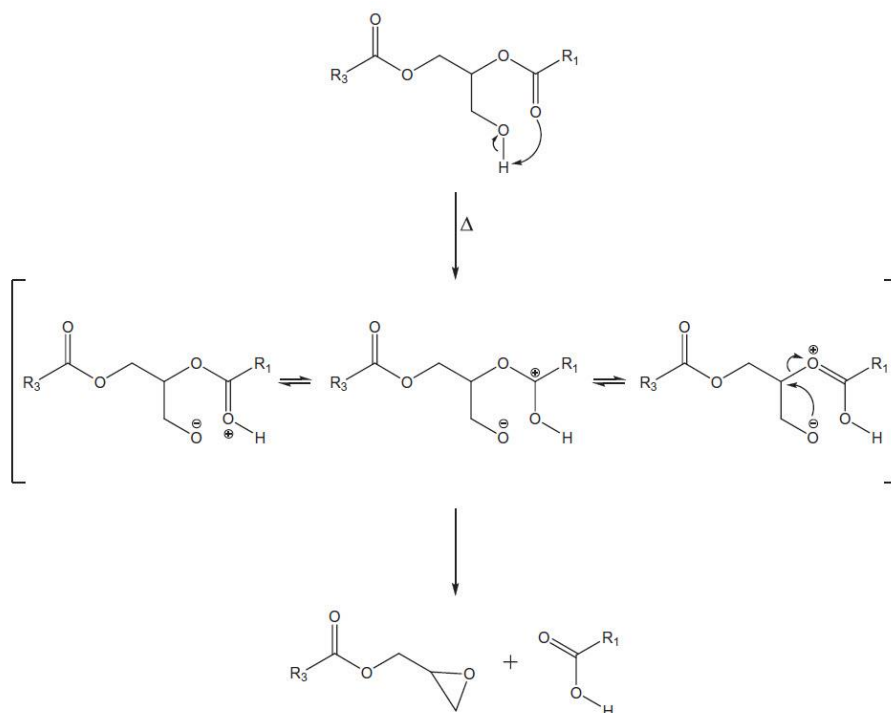


12. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének lehetséges mechanizmusai trigliceridből (DESTAILLATS et al. 2012a)

GE

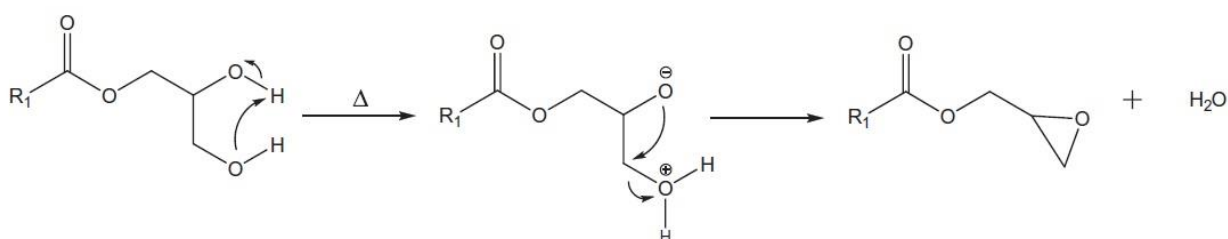
A 3-MCPD-észterekkel ellentétben a glicidil-észterek képződéséhez nincs szükség a kloridok jelenlétére, és trigliceridekből sem képesek közvetlenül kialakulni. Több publikáció is erős összefüggést talált a diglicerid-tartalom és a képződő GE mennyisége között (MASUKAWA et al. 2010; WATKINS 2009; CRAFT et al. 2012b). Monogliceridekből is kialakulhatnak, de a monogliceridek aránya a növényolajokban lényegesen kisebb, mint a diglicerideké. Tehát ezen vegyületek prekursorai elsősorban a digliceridek (DESTAILLATS et al., 2012b).

Hőmérsékletet tekintve is eltér egymástól a két vegyületcsoport képződési reakciója. A GE esetén a küszöbhőmérséklet magasabb, mint a 3-MCPD-észterek esetén, körülbelül 200 °C (DESTAILLATS et al. 2012b). Másrészt viszont a dezodorálás során alkalmazott magas hőmérsékletnek, a vákuumnak és a dobáló gőznek köszönhetően mind a prekursorok egy része (digliceridek, monogliceridek), mind pedig a kialakult GE egy része távozik a párákkal az olajból (ÖZDIKICIERLER et al. 2016; CRAFT et al. 2012b).



13. ábra: Glicidil-észterek képződésének lehetséges mechanizmusa digliceridből (DESTAILLATS et al. 2012b)

A 13. ábra mutatja be a GE képződési mechanizmusát digliceridből kiindulva. A folyamat intramolekuláris átrendeződéssel kezdődik, amit egy zsírsav leszakadása követ. A hidroxilcsoport protonját a szomszédos karboxilcsoport elvonja, az így létrejövő aciloxónium ionról töltésvándorlás révén leszakad a zsírsav. Az epoxigyűrű kialakulását az alkokid csoport nukleofil reakciója okozza. Elméletileg ez a reakció minden digliceridből kiindulva végbemehet, akár 1,2-, akár 1,3-digliceridből is (DESTAILLATS et al. 2012b).

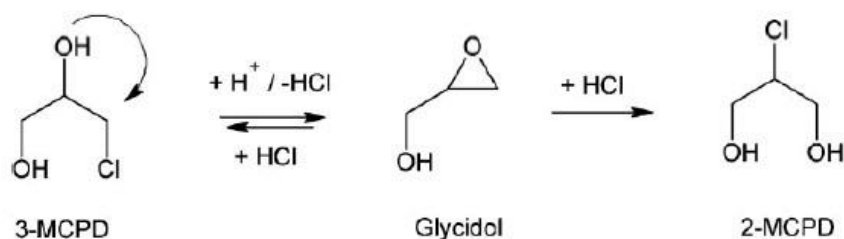


14. ábra: Glicidil-észterek képződésének lehetséges mechanizmusa monogliceridből (DESTAILLATS et al. 2012b)

Ugyan a monogliceridek általában kis mennyiségben vannak jelen az olajban, a GE prekursorainak számítanak, így számolni kell a monogliceridekből való képződéssel is. Ennek útját mutatja be a 14. ábra. Csak azokból a monogliceridekből alakulhatnak ki, ahol a zsírsav valamelyik szélső hidroxilcsoporttal alkot észtert a glicerinvázon. Így a két szomszédos szabad hidroxilcsoport vízkilépéssel epoxigyűrűvé záródik össze (DESTAILLATS et al. 2012b).

2-MCPD-észterek

A 3-MCPD mellett 2-MPCD-észterek képződése is végbemegy, mivel a prekursorok és a feltételi körülmények megegyeznek a konstitúciós izomerek esetében. DESTAILLATS és munkatársai (2012a) eredményei szerint a 2-MCPD-észterek aránya az összes MCPD-észtereknek körülbelül 20%-át teszi ki. A két szélső pozícióban lévő szénatomon lévő hidroxilcsoportok helyére azonos arányban (kb. 40-40%-ban) kapcsolódott be a klór. Azt is megállapították, hogy a régiószелеktivitás a zsírsav hosszától és a telítetlenség mértékétől független. Más publikációkban a 3/2-MCPD-észter arányok 6,0-1,67:1 közötti értékeket mutattak (COLLIER et al. 1991; ERMACORA & HRNCIRIK 2014a; KUHLMANN 2011). Továbbá arra is rámutattak, hogy különböző tényezőktől függően, mint a hőmérséklet vagy a nedvességtartalom, a 3- és 2-MCPD között konverzió léphet fel glicidol közti terméken keresztül, ezt mutatja be a 15. ábra (RAHN & YAYLAYAN 2011; HAMLET et al. 2003; VELÍŠEK et al. 2002).



15. ábra: 3-MCPD – glicidol – 2-MCPD konverziója (RAHN & YAYLAYAN 2011)

2.4.7. Csökkentési lehetőségek növényolajokban

A 3-MCPD- és glicidil-észterek mennyiségének csökkentése több irányból közelíthető meg.

- a prekursorok eltávolításával a dezodorálás előtti finomítási lépésekben;
- a dezodorálási körülmények optimalizálásával;
- a már kialakult szennyezőanyagok eltávolításával (MATTHÄUS et al. 2011).

A prekursorok eltávolításának döntő jelentősége van a 3-MCPD-észterek képződésének megakadályozásában. Kulcsfontosságú a klórdonor felismerése ahhoz, hogy a 3-MCPD mennyiségét csökkenteni lehessen a termékben (MATTHÄUS 2012A). A pálmanövény számára a klór jelenléte különösen fontos, mivel részt vesz a fotoszintézisben, a sztómás szabályzásban, az ATPáz enzim működésében és a növény fejlődésében is (VIÉGAS et al. 2020). A klórtartalmú vegyületeket a növény felveszi a talajból, a műtrágyából (pl. a növény növekedése és a hozamnövelés érdekében alkalmazott KCl-t és NH₄Cl-t), valamint az öntözővízből (pl. a Malajziában koagulánsként alkalmazott FeCl₃-t), melyek ezután különböző bioszintetikus lépésekben szerves klórrá alakulhatnak és feldúsulhatnak a növényben. A pálmagyümölcs

feldolgozása során a sterilizációs lépésben ezeknek a vegyületeknek egy része zsíroldható formába kerülhet, és az olajnyeréssel átkerülhetnek a nyersolajba. A zsíroldható vegyületek eltávolítása az olajból nagyobb kihívást jelent (NAGY et al. 2011, CRAFT et al. 2012a). CRAFT és munkatársai (2012a) szerint a prekursorok eltávolítását a leghatásosabban a pálmagyümölcs előzetes vizes mosásával lehet elérni, eredményeik alapján a mosás 95%-kal csökkentette a dezodorálási folyamatban képződő 3-MCPD mennyiségét. Még a nyers pálmaolaj etanolos, vizes vagy etanol/víz elegyes mosása is 25-35%-ban csökkentette a 3-MCPD-észterek kimutatható mennyiségét (CRAFT et al. 2012a; MATTHÄUS et al. 2011). A pálmaolaj finomítási lépéseit vizsgálva több kísérletben is a vizes nyálkátlanítás mutatkozott a legeredményesebb formának (PUDEL et al. 2011; RAMLI et al. 2011; ZULKURNAIN et al. 2012), míg a foszforsavval végrehajtott ún. száraz nyálkátlanítás esetén a dezodorálás során képződő 3-MCPD-észterek mennyisége akár egy nagyságrenddel is nagyobb lehet (RAMLI et al. 2011). Kémiai finomítást alkalmazva a nátrium-hidroxidos savtalanítás is nagymértékben (35%) hozzájárulhat a 3-MCPD csökkenéséhez. Mind a nyálkátlanítás, mind a savtalanítás során a prekursorok mosással történő eltávolítása lehet az oka a csökkenésnek (PUDEL et al. 2011). A vizes nyálkátlanítás és a kémiai finomítás fenti eredményei azért nagyon fontosak, mert hagyományosan iparilag a pálmaolajat fizikai módon finomítják, vizes nyálkátlanítást nem alkalmazva. Meg kell jegyezni, hogy magolajoknál mind a kémiai, mind a fizikai finomítás több, vizet és centrifugálást alkalmazó lépést foglal magában, így a vízben oldódó klórvegyületek eltávolítása megoldott. Emellett az olajos magok klórtartalma az irodalmi adatok alapján nem okoz problémát, ezért nem is jellemző a vizsgálatuk. A pálmának viszont széleskörben tanulmányozott mind a szerves, mind pedig a szervetlen kórtartalma, és ezeknek a forrása.

A derítés szintén csökkenti valamivel a dezodorálás során képződő 3-MCPD mennyiségét, a leghatásosabbnak a magnézium-szilikát (ZULKURNAIN et al. 2013) és a nem aktivált derítőföld (RAMLI et al. 2011) mutatkozott. A 3-MCPD-észterek mennyisége és az aktivált derítőföld savassága között szoros korrelációt találtak RAMLI és munkatársai (2011). A derítőföldek savas aktiválása legtöbb esetben kénsavval vagy sósavval történik, utóbbi esetén a derítőföldben lévő sósav nyomok prekursorai lehetnek a 3-MCPD-észtereknek, ezért használatuk nem ajánlott (MACMAHON 2014). A prekursorok jelenléte más élelmiszerekben is meghatározza a kialakuló MCPD mennyiségét. Kekszek esetén a különböző technológiai paraméterekkel, mint a hőmérséklet, hosszabb-rövidebb sütési idő és a NaCl mennyisége, összefüggést találtak (MOGOL et al. 2014).

A glicidil-észterek esetében a digliceridek jelentik a veszélyt. Nagy diglicerid-tartalom jellemző a pálmaolajra, pálmamagolajra, rizscsira-olajra és szőlőmagolajra (MACMAHON 2014). Ezek

közül a pálmaolaj a világ legnagyobb mennyiségben előállított növényi olaja. A gyümölcsben lévő lipolitikus enzimek aktivitását a pálmagyümölcs érettségi szintje, a szüretelés és a pálmagyümölcs sérülései is befolyásolják, amelyek a trigliceridek hidrolízisén keresztül növelik a digliceridek és a szabad zsírsavak mennyiségét a gyümölcsben, illetve az abból nyert olajban (SIEW & NG 1995). Ezért kulcsfontosságú szerepe van a pálmagyümölcs és a nyersolaj kezelésének a nyersolajban keletkező prekursorok mennyiségének szempontjából. CRAFT és munkatársai (2012b) megállapították, hogy a túlzott glicidol képződés elkerülése érdekében a nyers pálmaolajban a DAG felső határértéke 3-4%. A pálmaolaj DAG és szabad zsírsavak (FFA) koncentrációja közötti összefüggés alapján ($R^2=0,8$) gyakorlati szempontból ez azt is jelenti, hogy egy egyszerű FFA meghatározás indirekt információt ad a nyersolaj glicidil-észter képzési kapacitásáról, és felső határtértéknek 1,9-2,5% FFA tekinthető.

A 3-MCPD- és glicidil-észterek a dezodorálás folyamán keletkeznek, a folyamatnak számos paramétere van, amely befolyásolja a szennyezőanyagok mennyiségét. A kezelési hőmérséklet az olaj fajtájától függően különböző lehet, pálmaolaj esetén iparilag akár 260-275 °C-ot is alkalmazhatnak a magas szabad zsírsav- és karotin-tartalom miatt. A szakirodalom néhány ellentmondásos eredményt mutat be a hőmérséklet hatására vonatkozóan. Több kísérlet szerint a hőmérséklet növelésével a 3-MCPD- és a glicidil-észterek mennyisége is nő (DESTAILLATS et al. 2012b; FRANKE et al. 2009; NAGY et al. 2011; SHIMIZU et al. 2013b), egyes tanulmányok szerint viszont 180-265 °C között a hőmérsékletnek nincs hatása a 3-MCPD-észterek mennyiségére (HRNCIRIK & VAN DUIJN 2011). A szakirodalomban olyan eredmények is találhatóak, ahol egy bizonyos hőmérséklet (250 °C) fölött a 3-MCPD-észterek csökkenését figyelték meg (ZULKURNAIN et al. 2012). A hőmérséklet csökkentésére megoldást jelenthet az ún. rövidutas-desztillációs technika. Korábbi tanulmányokban bizonyították, hogy ezen technika alkalmazásával a kontamináns képződés visszaszorítható (RUDOLPH 2016, PUDEL et al. 2016).

A dezodorálási idő hatását tekintve adott hőmérsékleten az idő előrehaladtával a glicidil-észterek és a 3-MCPD-észterek mennyisége növekszik. A növekedés mértéke azonban függ az alkalmazott hőmérséklettől, magasabb hőfokon nagyobb mértékű növekedés tapasztalható (HRNCIRIK & VAN DUIJN 2011; SHIMIZU et al. 2013b). A 3-MCPD-észterek a hőkezelés során az első 2 órában termikusan stabilnak mutatkoztak. Az alkalmazott dezodorálási időközön túlra tekintve, 24 órát követően mennyiségük szignifikánsan csökkent, és ez a csökkenés (30-70%) az alkalmazott hőmérséklettel (180-260 °C) egyenes arányosságot mutatott (ERMACORA & HRNCIRIK 2014b). A hőmérséklet és idő együttes hatását vizsgálva PUDEL és munkatársai azt figyelték meg, hogy a 3-MCPD esetén 250 °C-ig, glicidil-észterek esetén 270 °C-ig a dezodorálás hosszának jelentős koncentrációnövelő hatása van. 290 °C-on azonban az első két órában keletkezett MCPD

és glicidil-észterek mennyisége a következő négy órában jelentősen lecsökkent (PUDEL et al. 2011).

Amennyiben a dezodorálás során az olajhoz antioxidáns hatású vegyületet adunk, szintén gátolható a 3-MCPD- és glicidil-észterek kialakulása. LI és munkatársainak eredményei szerint repceolajban hat különböző antioxidáns 22-44%-ban volt képes csökkenteni, legnagyobb mértékben a TBHQ (terc-butyl-hidrokinon) és az L-aszcorbil palmitát korlátozta az MCPD-k keletkezését (LI et al. 2015a). Egyéb anyagok hozzáadásával is csökkenthető a kialakuló 3-MCPD-észterek mennyisége. Ma már általánosan elfogadott tény, hogy a savas pH semlegesítésével a 3-MCPD-észterek kialakulása megelőzhető a dezodorálás során. VELÍŠEK és munkatársai (2003) munkája alapján a szóda (Na_2CO_3) és a szódabikarbóna (NaHCO_3) is eredményes volt, ami összhangban volt más irodalmi adatokkal is (FREUDENSTEIN et al. 2013; ŠMIDRKAL et al. 2011). A pH csökkentésének vagy növelésének a hatása a dezodorálás előtt a GE képződésre azonban még vitatott kérdés (CHENG et al. 2017a). A lúgos körülményekkel a 3-MCPD-észterek képződése ellen dolgoznak, de ez hozzájárulhat a GE képződéshez (BHAGGAN et al. 2017). Így ezzel a módszerrel mindkét csoportot nem tudjuk egyszerre csökkenteni.

A 3-MCPD- és glicidil-észterek mennyiségének csökkentésére megoldást jelenthet a kialakult vegyületek eltávolítása a finomított olajból. Többféle adszorbenssel végeztek már kísérletet. STRIJOWSKI és munkatársainak (2011) kutatásában a leghatékonyabbnak egy kalcinált zeolit és egy szintetikus magnézium-szilikát bizonyult. Az alkalmazott hőmérséklet hatását is megfigyelték, a zeolit már 60 °C-on elérte a maximális megkötő képességét, a magnézium-szilikáthoz 80 °C volt szükséges. Az alkalmazott adszorbenseket legalább 5%-ban kell adagolni az eredmények alapján. A többi vizsgált magnézium- és kalcium-szilikát nem csökkentette, néhány közülük még növelte is a 3-MCPD- és glicidil-észterek mennyiségét (STRIJOWSKI et al. 2011). Aktivált derítőföld alkalmazása is jó módszernek ígérkezik a GE eltávolítására. A mechanizmus azonban más, nem a felületén köti meg a derítőföld, hanem felnyitja az epoxigyűrűt, így mono- és digliceridek keletkeznek (SHIMIZU et al. 2012).

A szabad 3-MCPD enzimátikus úton is elbontható (BEL-RHLID et al. 2004). Az enzim bontást kihasználva, BORNSCHEUER & HESSELER (2010) a 3-MCPD-észterek mennyiségét csökkentette étolajokban. Ehhez először az észterkötéseket bontották fel kétfázisú rendszerben *Candida antarctica* lipáz-A enzimmal, majd további két enzim alkalmazásával (halohidrin dehidrogenáz – *Arthrobacter sp.*; epoxid hidroláz – *Agrobacterium radiobacter*) glicerinné alakították.

3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. Anyagok

3.1.1. Kísérletekhez felhasznált alapanyagok

A derítési kísérletekhez felhasznált olaj:

- Előviasztalanított nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj

A dezodorálási kísérletekhez felhasznált iparilag derített magolajok:

- derített szójaolaj
- derített repceolaj
- derített napraforgóolaj.

A hevítési és sütési kísérletekhez felhasznált iparilag finomított olajok

- finomított hagyományos napraforgóolaj
- finomított nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj.

A derítési kísérletekben felhasznált derítőföld:

- Tonsil 112 FF (Clariant International Ltd.) savaktivált derítőföld.

A derítési kísérletekben felhasznált szűrési segédanyag:

- Clarcel DIT 2R (CECA Arkema Group)

A hevítési kísérletekhez felhasznált sók:

- NaCl – nátrium-klorid, konyhasó
- KCl – kálium-klorid, analitikai tisztaságú (Merck Kft.)
- CaCl₂ – kalcium-klorid, analitikai tisztaságú (Merck Kft.)
- NH₄Cl – ammónium-klorid, analitikai tisztaságú (Merck Kft.)
- FeCl₃ – vas(III)-klorid, analitikai tisztaságú (Merck Kft.)

Sütési kísérletekben felhasznált gyorsfagyasztott termékek:

- Nádudvari rántott csirkemáj és rántott sertéskaraj

3.1.2. Vegyszerek és oldószerek

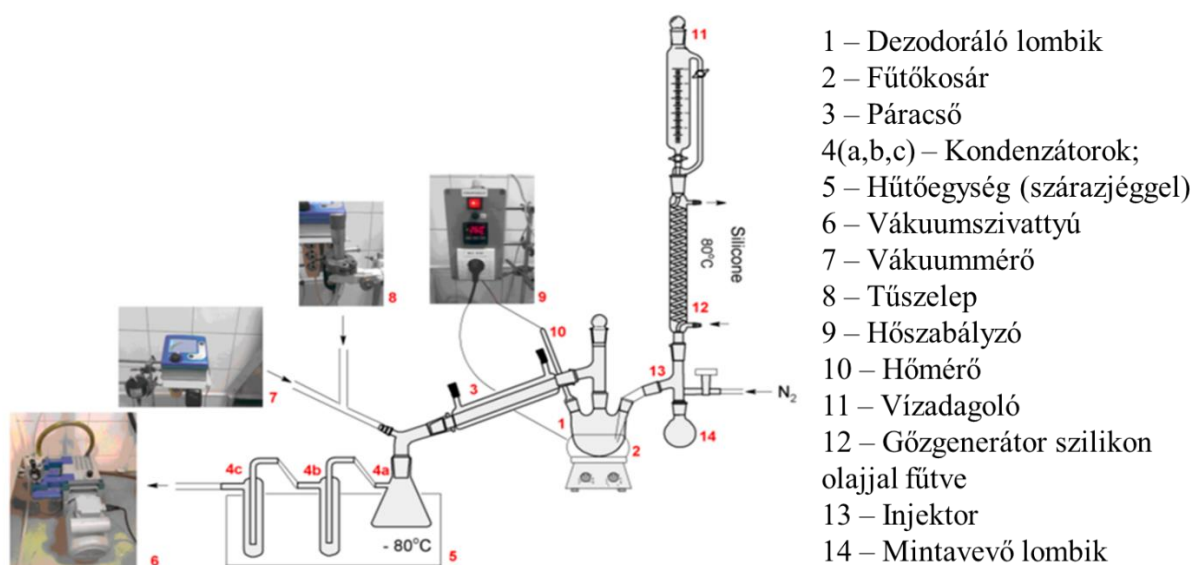
Felhasznált belső standardok: glicidil-d₅-palmitát, 3-MCPD-d₅, 2-MCPD-d₅-palmitát és 3-MCPD-d₅-palmitát (Chiron AS, Trondheim, Norvégia)

Felhasznált oldószerek, vegyszerek, reagensek: HPLC tisztaságú víz, dietil-éter, etil-acetát, heptán (VWR International Kft.); toluol, izo-hexán, nátrium-bromid, fenilbórsav (Merck Kft.); metanol, nátrium-hidroxid, vízmentes nátron-szulfát (Reanal Laborvegyszer Kereskedelmi Kft.).

3.2. Módszerek

3.2.1. Dezodorálás

Az MCPD- és glicidil-észterek keletkezésének időbeli alakulását megfelelő laboratóriumi dezodoráló rendszerrel lehet vizsgálni, amelynek részzeit a 16. ábra mutatja be (KARLOVITS et al. 1994 nyomán). A dezodorálás szükséges körülményeit ez a rendszer képes biztosítani. A dezodorálási hőmérséklet beállítható a hőszabályzóval ellátott fűtőkosár segítségével, a vákuumszivattyúval akár 1 mbar maradék nyomás is elérhető, a -80°C -os hűtőegység pedig biztosítja a távozó párák kondenzálását. Az injektor vége az olaj alá van bevezetve, ezért a beáramló dobáló gőz el tudja látni mind az olajmozgató, mind pedig az illékony anyag kihajtó szerepét. A készülék üzemeltetéséhez alkalmazható nitrogéngáz, vagy vízgőz is, de egy kísérleten belül csak az egyik. A növényolajipar vízgőz-desztillációt alkalmaz a folyamatban, azonban kísérleteimet vízgőz helyett nitrogénnel végeztem el. Léteznek ipari megoldások a vízgőz helyett nitrogén alkalmazására. Laboratóriumi körülmények között a könnyebb és biztonságosabb üzemeltetés, valamint a folyamatos mintavételezés miatt választottam ezt a megoldást. Egyéb esetben a vízgőz előállításához szilikon olajjal fűtött gőzgenerátor használható, az adagolást a vízadagolóhoz kapcsolódó csappal lehet beállítani. Nitrogéngázos kísérletek esetén a nitrogén adagolása rotaméter segítségével szabályozható. Nitrogéngáz alkalmazásával lehetőség nyílik mintavételezésre is, amelyet a csapok megfelelő sorrendű nyitásával és zárásával lehet megvalósítani. Mivel az MCPD- és glicidil-észterek méréséhez kis mennyiségű minta szükséges (0,1 g komponensenként), ezért a dezodoráló lombikban a minta mennyisége sem csökken jelentősen.



16. ábra: Laboratóriumi dezodoráló rendszer felépítése (KARLOVITS et al. 1994 nyomán)

Kísérleteim során derített magolajokat dezodoráltam laboratóriumi léptékben. A dezodorálási hőmérséklet gyorsabb elérése végett a gömblombikba bemért minta előmelegíthető mikrohullámú sütőben, így a felmelegítés időtartalma a véghőmérséklettől függően 10-15 perc közötti, de kisebb mintamennyiséggel ez valamelyest csökkenthető. A derített olaj előmelegítését követően vákuum alkalmazásával a dezodorálás véghőmérsékletére melegítettem fel az olajat. A maradék nyomást 3-4 mbar között tartottam, a véghőmérséklet 220, 230, 240, 250 vagy 260 °C volt. A 3 órás reakcióidőt a célhőmérséklet elérésétől számítottam, melynek első 1 órájában negyedóránként, majd a maradék 2 órában félóránként vettem mintát. A 3 óra leteltével az olajat lehűtöttem (60°C), és a vákuumot megszüntettem.

3.2.2. Dezodorálási kísérletterv és statisztikai módszerei

A dezodorálási kísérleteket mindhárom olaj esetén öt különböző hőmérsékleten végeztem el (220, 230, 240, 250 és 260 °C-on) és minden kísérlet során kilenc időpontban vettem mintát a felmelegítést követően (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 és 180 percnél). A 3-MCPD- és glicidil-észterek mérési eredményeit MS EXCEL 2013 segítségével diagramon ábrázoltam.

6. táblázat: Dezodorálási kísérletterv

Független változók	Szintek			Variációs intervallum
	-1	0	+1	
X1 Hőmérséklet (°C)	220	240	260	20
X2 Idő (min)	0	90	180	90
Függő változók (Y_i)				
• Glicidil-észterek (mg/kg)				

7. táblázat: Dezodorálási kísérletsorozat

Kísérlet	Kódolt változók		Független változók (valódi értékek)	
	X1	X2	Hőmérséklet (°C)	Idő (min)
1	-1	-1	220	0
2	-1	0	220	90
3	-1	+1	220	180
4	0	-1	240	0
5	0	0	240	90
6	0	+1	240	180
7	+1	-1	260	0
8	+1	0	260	90
9	+1	+1	260	180
10	0	0	240	90
11	0	0	240	90

A hőmérséklet és a dezodorálási idő hatásának megfigyeléséhez 3^2 típusú teljes faktoriális kísérlettervet használtam fel, amelyet a 6. táblázat tartalmaz. A kísérletsorozatot a 7. táblázat tartalmazza, a kilenc kísérleten felül további két ismétlést végeztem a centrumban. A statisztikai értékelést csak a magolajok glicidil-észter tartalmára végeztem el, mivel az eredmények alapján a magolajok esetén ezen komponens kialakulása számottevő.

A kísérletterv alapján kapott eredményeket a Statistica 13-as szoftverrel értékeltem, a független változók hatását varianciaanalízissel vizsgáltam meg. A lineáris és négyzetes tagokat, valamint ezek kölcsönhatásait is megvizsgáltam, az illesztett modellhez azonban csak a szignifikáns hatásokat és kölcsönhatásokat vettem figyelembe, és a szoftver segítségével kiszámítottam a modell használatához szükséges együtthatókat. Végül a modellt válaszfelületen is szemléltettem.

A modell általános képlete:

$$y = \beta_0 + \beta_1 * X_1 + \beta_2 * X_1^2 + \beta_3 * X_2 + \beta_4 * X_2^2 + \beta_5 * X_1X_2 + \beta_6 * X_1X_2^2 + \beta_7 * X_1^2X_2 + \beta_8 * X_1^2X_2^2$$

ahol:

- β_0 tengelymetszet
- β_{1-8} a regressziós együtthatók, melyek a °C-ban és percben (min) megadott faktorszintekhez tartoznak
- X_1 és X_2 a független változók (hőmérséklet és idő)

3.2.3. Hőkezelési kísérletek klórtartalmú sókkal

A hőkezelések laboratóriumi körülmények között valósultak meg 2-2 párhuzamos kísérletben, főzőpohárban, fűthető mágneses keverő segítségével. A hőmérsékletet a teljes kísérleti idő alatt figyelemmel kísértem és rögzítettem.

A főzőpohárba bemért anyagot (só+olaj) mikrohullámú sütőben körülbelül 150 °C előmelegítettem, majd tovább melegítettem a fűthető mágneses keverőn, lassú keverés mellett (250 rpm). A kísérletterv I. és II. blokkjában (8. és 9. táblázat) a T_0 időpontot a 175 °C elérése jelentette, ettől kezdve 175-180 °C között tartva, állandó lassú keverés mellett folytatódott a kísérlet.

A kísérletterv I. blokkjában HOSO és napraforgóolajjal végeztem kísérleteket. Ennek célja a kétféle olaj, valamint az ötféle klórtartalmú só hatásának összehasonlítása volt. A mintavételi pontokat a 8. táblázat mutatja. A II. blokkban HOSO olajban a vas(III)-klorid koncentrációjának

hatását vizsgáltam, a mintavételi pontok a 9. táblázatban vannak feltüntetve. A III. blokkban szintén HOSO olajjal és FeCl₃-dal végeztem a hőkezelési kísérleteket, 130-180 °C között (5 °C-onként) valamint 100 és 110 °C-on a hőmérséklet hatásának megfigyeléséhez. A mintavételi pontokat a 10. táblázat tartalmazza.

8. táblázat: Hőkezelési kísérletterv I. blokk

Só típusa	Olaj típusa	Adagolás (%)	Hőmérséklet (°C)	Mintavételi pontok (óra)
NaCl	HOSO	3	180	T ₀ , 1, 2, 4, 6, 8
NaCl	Napraforgó	3	180	T ₀ , 4, 8
KCl	HOSO	3	180	T ₀ , 1, 2, 4, 6, 8
KCl	Napraforgó	3	180	T ₀ , 4, 8
CaCl ₂	HOSO	3	180	T ₀ , 1, 2, 4, 6, 8
CaCl ₂	Napraforgó	3	180	T ₀ , 4, 8
FeCl ₃	HOSO	0,1	180	T ₀ , 1, 2, 4, 6, 8, 8 _(h) T _{0,2} , 9, 10, 12, 14, 16
FeCl ₃	Napraforgó	0,1	180	T ₀ , 4, 8
NH ₄ Cl	HOSO	0,1	180	T ₀ , 1, 2, 4, 6, 8
NH ₄ Cl	Napraforgó	0,1	180	T ₀ , 4, 8

9. táblázat: Hőkezelési kísérletterv II. blokk

Só típusa	Olaj típusa	Adagolás (%)	Hőmérséklet (°C)	Mintavételi pontok (óra)	Olaj tömege (g)
FeCl ₃	HOSO	0,001	180	T ₀ , 1, 2	1000
FeCl ₃	HOSO	0,005	180	T ₀ , 1, 2	1000
FeCl ₃	HOSO	0,01	180	T ₀ , 1, 2	1000/300
FeCl ₃	HOSO	0,02	180	T ₀ , 1, 2	300
FeCl ₃	HOSO	0,05	180	T ₀ , 1, 2	300
FeCl ₃	HOSO	0,1	180	T ₀ , 1, 2	300
FeCl ₃	HOSO	0,2	180	T ₀ , 1, 2	300
FeCl ₃	HOSO	0,5	180	T ₀ , 1, 2	300

10. táblázat: Hőkezelési kísérletterv III. blokk

Só típusa	Olaj típusa	Adagolás (%)	Hőmérséklet (°C)	Mintavételi pontok (perc)
FeCl ₃	HOSO	0,1	180	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	175	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	170	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	165	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	160	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	155	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	150	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	145	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	140	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	135	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	130	T ₀ , 15, 30, 45, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	110	T ₀ , 30, 60
FeCl ₃	HOSO	0,1	100	T ₀ , 30, 60

3.2.4. Derítési kísérletek

A derítési kísérletekhez előviasztalanított napraforgóolajat használtam fel, 2-2 párhuzamos kísérletet végeztem. Paraméterek:

- Mennyiség: 100 g olaj
- Hőmérséklet: 100 vagy 110 °C
- Idő: 30 perc
- Vákuum: 100 mbar
- Derítőföld: Tonsil 112 FF (aktivált derítőföld)
- Derítőföld adagolás: 0,5%
- Adagolás módja: 70 °C-on, szárítást követően
- FeCl₃ adagolás: 0,1%
- Szűrés: 100 mbar, 60 °C, MN 640 w típusú szűrőpapíron, szűrési segédanyagon (Clarcel DIT 2R)

A vas(III)-kloridot 250 ml-es csiszolatos kétnyakú gömblombikba mértem be, majd rá az olajat. Fűthető mágneses keverőn szilikonolajos fűtőközeggel 70 °C-ig melegítettem, és közben kiszárítottam az olajat (kb. 20 perc, 20 mbar). A kiszárított olajokhoz a vákuum bontásával 70 °C-on hozzáadtam a derítőföldet, majd 100 mbar maradék nyomáson tovább melegítettem 100 vagy 110 °C-ra és 30 percig derítettem. A szűrést szűrési segédanyag segítségével, 60 °C-on Büchner tölcséren, 100 mbar-on végeztem.

3.2.5. Sütési kísérletek

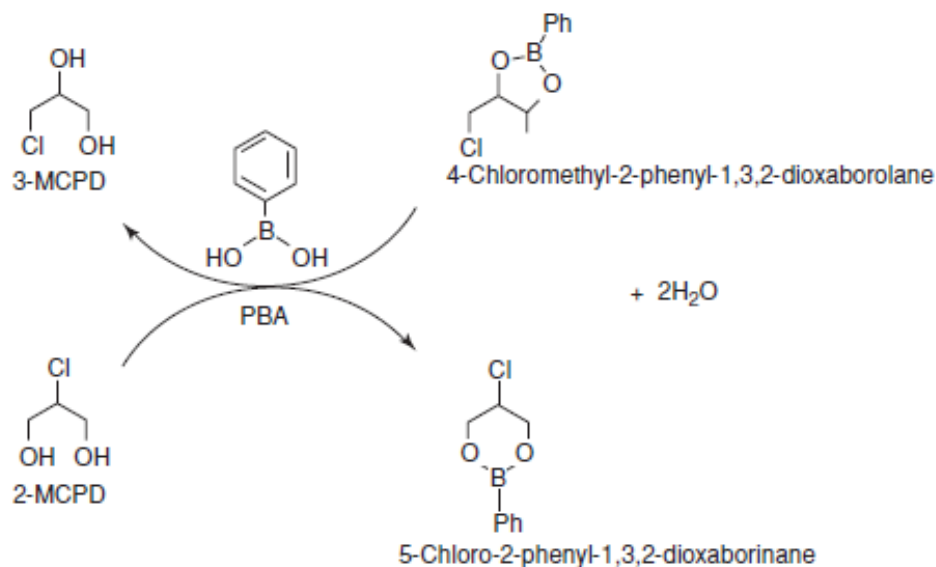
A sütési kísérletek laboratóriumi körülmények között valósultak meg, főzőpohárban, fűthető mágneses keverő segítségével. A hőmérsékletet a teljes kísérleti idő alatt figyelemmel kísértem és rögzítettem.

200 g HOSO olajat 160 °C-ra melegítettem a fűthető mágneses keverő segítségével. A célhőmérséklet elérését követően a gyorsfagyasztott panírozott terméket (sertéskaraj vagy csirkemáj) felengedés nélkül az olajba helyeztem, és a mágneses keverést leállítottam vagy kis fordulatszámra csökkentettem. A termék:olaj aránya 1:15 volt, a sütési idő a termék csomagolásán olvasható ajánlás szerint 5 perc volt. A sütési idő lejártá után a terméket kivettem az olajból, és az olajat hagytam lehűlni 45-50 °C-ra, és 30 g mintát vettem belőle. A maradék olajjal megismételtem a folyamatot, összesen három sütési ciklust végeztem el. A konyhasóval végzett kísérletben az első sütési ciklus során a célhőmérséklet elérésekor 1% NaCl-ot adtam az olajhoz, és a mágneses keverővel folyamatosan kevertem. A kontroll kísérletben ugyanígy jártam el, de nem adtam hozzá sem élelmiszert, sem sót. A kontroll és a konyhasóval végzett kísérletben a sütési ciklus ugyanolyan módon zajlott, mint a sertéskarajjal és a csirkemájjal végzett kísérletek: melegítettem 160 °C-ra – 5 percig tartottam 160°C-on – hűtöttem 45-50°C-ra – mintát vettem, és összesen háromszor ismételttem a folyamatot.

3.2.6. MCPD- és glicidil-észterek meghatározása – AOCS 29b-13 módszer

A hivatalos módszer az AOCS által elfogadott SGS „3 in 1” módszer (KUHLMANN 2011), amely alkalmazható étolajokban és zsírokban a 2-és 3-MCPD, valamint a glicidol zsírsavésztereinek indirekt meghatározására. A módszer híg lúgos körülmények között, -22 °C-on írja elő a zsírsavak hidrolízisét, ezzel biztosítva a mellékreakciók elkerülését. A glicidil- és MCPD-észterek meghatározása két külön analitikai mintával történik (rendre A és B). Mindkét analitikai minta előkészítéséhez a zsiradékából 100 mg-ot kell bemérni, majd dietil-éterben feloldani. Következő lépésben azonnal hozzá kell adni a deuterált belső standardokat: az A mintához glicidil-d₅-palmitátot és szabad 3-MCPD-d₅-öt, a B mintához 2-MCPD-d₅-palmitátot és 3-MCPD-d₅-palmitátot. Az előhűtött (-22°C) metanolos nátrium-hidroxid oldat hozzáadását követően -22°C-on tároljuk 16-20 órán keresztül, ezalatt lejátszódik a hidrolízis. Ezután szintén előhűtött nátrium-bromid oldatot adunk hozzá, amely foszforsavval savanyított, hogy semlegesítsük a mintát, illetve a zsírsav észtereiből felszabadított glicidol ebben a lépésben alakul át 3-monobrom-propándiollá (3-MBPD). A 2-monobrom-propándiol kialakulása elhanyagolható, mivel szobahőmérsékleten a brom kötődése a középső szénatomra energetikailag kedvezőtlen. A minták tisztítása izo-hexánnal történik, majd kétlépcsős folyadék-folyadék extrakcióval visszük szerves fázisba (etil-acetát) a

mérendő komponenseket. Mielőtt a származékképzőt hozzáadjuk, vízteleníteni kell a mintát, ehhez vízmentes nátronszulfátot használunk. Illékony származék kialakításához fenilbórsavat adagolunk, az MCPD esetén végbemenő reakciót a 17. ábra mutatja be, ugyanígy zajlik a 3-MBPD származékolása is. A mintát ezután nitrogén alatt bepároljuk, és heptánba oldjuk vissza, ez lesz az analitikai minta.



17. ábra: 2- és 3-MCPD származékképzése PBA-val (HAMLET 2008)

A PBA származékokat GC-MS (gázkromatográfval kapcsolt tömegspektrométer, Agilent 6890 – GC, 5973 – MS) kapcsolt rendszerrel mértem, az injektálás automata mintavevővel splitless módban zajlott. Az oszlop típusa: Ultra Inert DB-35MS (35% fenil-metil sziloxán 30 m×0.25 mm×0.25 μm). A gázkromatográfban a vivőgáz hélium (1,2 ml/perc), a mintabevitelnél és az oszlopon is hőmérséklet-gradienst alkalmaztam. A tömegspektrométert SIM (Selected Ion Monitoring – szelektív ion monitorozás) módban működtettem. A glicidil- és MCPD-észterek mennyiségének meghatározásához a tömegspektrumban a fenilbórsav származékok m/z értékeit keressük, az értékeket a 11. táblázat tartalmazza. A módszer kimutatási határa 0,03 mg/kg, mennyiségi meghatározási határa pedig 0,1 mg/kg minden komponensre.

11. táblázat: PBA származékok m/z értékei

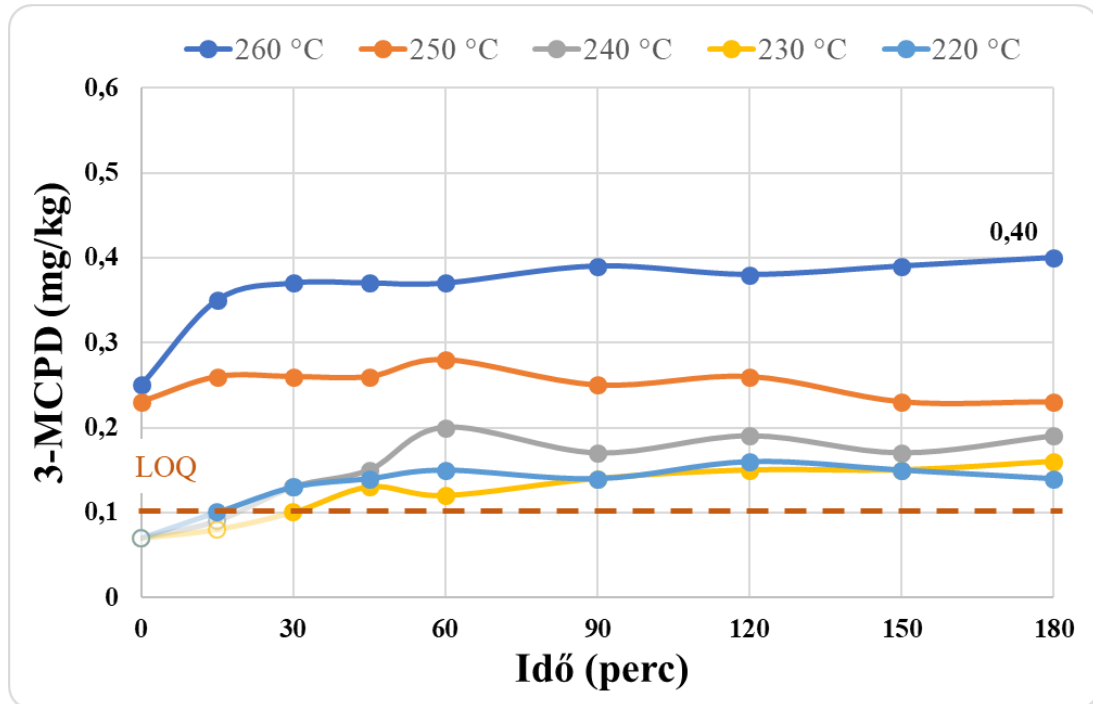
Komponens	PBA származék m/z értékek	
3-MBPD-d ₅ (glicidol-d ₅ terméke)	245	150
3-MBPD (glicidol terméke)	240	147
2-MCPD-d ₅	201	150
2-MCPD	196	104
3-MCPD-d ₅	201	150
3-MCPD	196	147

4. EREDMÉNYEK ÉS AZOK MEGBESZÉLÉSE

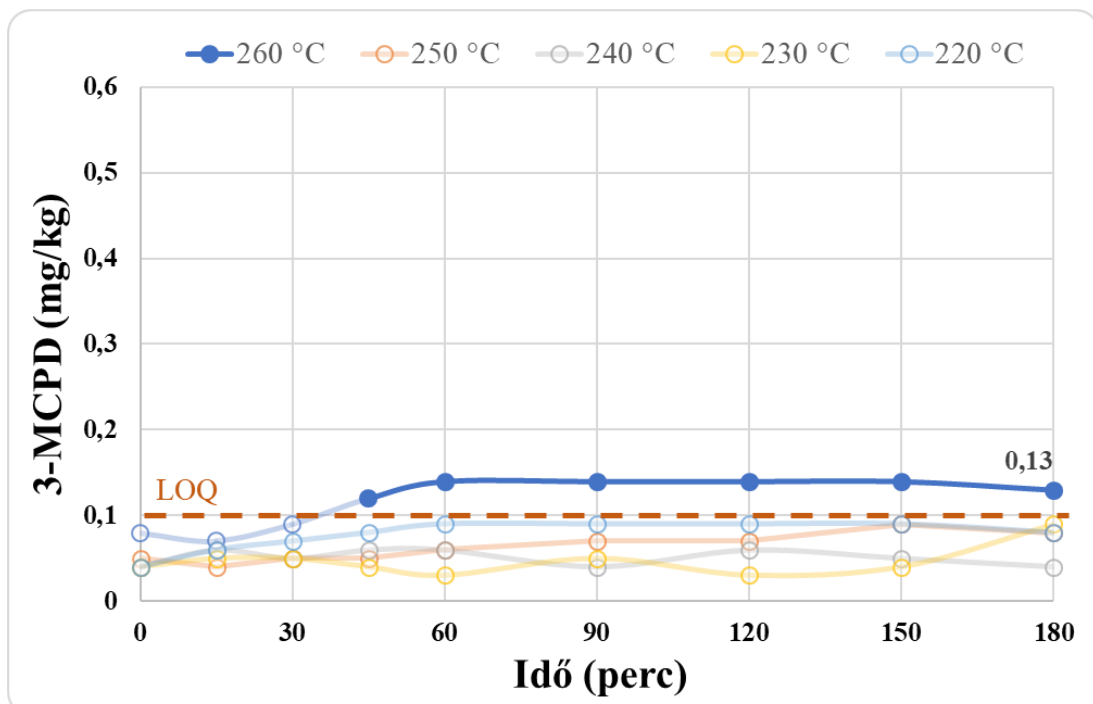
4.1. Dezodorálás

4.1.1. MCPD-észterek képződése

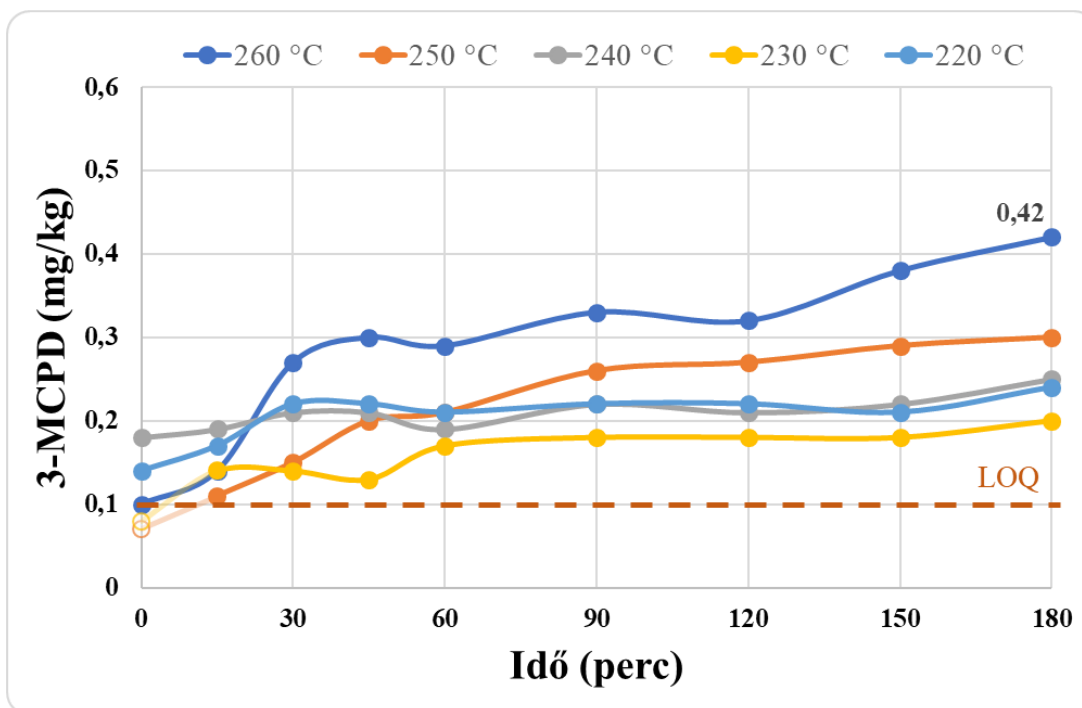
A 18-20. ábra a három magolaj 3-MCPD-észter tartalmát mutatja különböző hőmérsékleteken az idő függvényében.



18. ábra: Napraforgóolaj 3-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során



19. ábra: Repceolaj 3-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során



20. ábra: Szójaolaj 3-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során

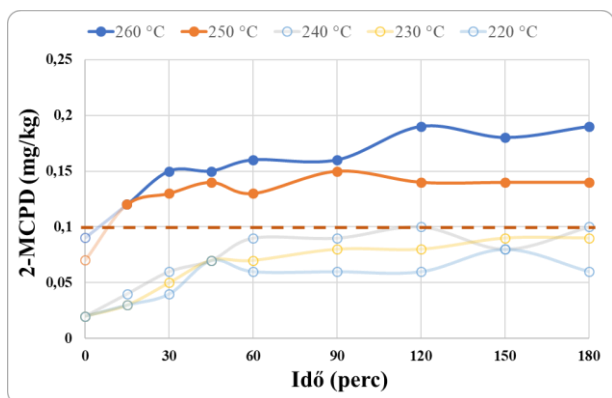
A repceolajban csak 260 °C-on lépte át a 3-MCPD-észterek koncentrációja a mennyiségi meghatározási határt (0,1 mg/kg), de e fölé alig emelkedett (maximum 0,13 mg/kg). Ezért a vizsgált repceolaj esetében elmondható, hogy a derített olajban kevés prekursor lehetett, sem a dezodorálási hőmérséklet növelése, sem az idő hatására nem képződött jelentős mennyiségben 3-MCPD-észter.

12. táblázat: 3-MCPD-észterek %-os aránya napraforgó- és szójaolaj dezodorálása során a végső (180 perces) 3-MCPD-észter koncentrációhoz viszonyítva

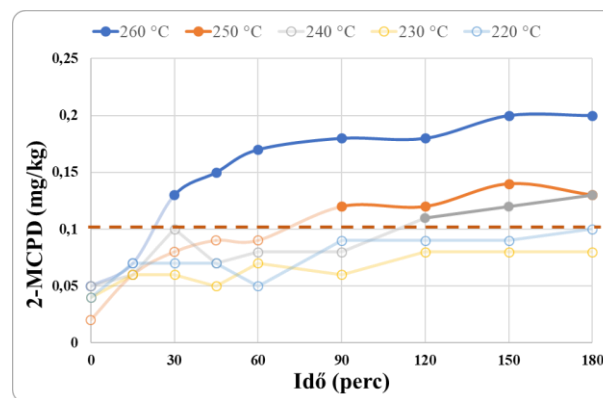
Idő (perc)	260 °C		250 °C		240 °C		230 °C		220 °C	
	Napra-forgó	Szója	Napra-forgó	Szója	Napra-forgó	Szója	Napra-forgó	Szója	Napra-forgó	Szója
0	62,5	23,8	100,0	13,8	36,8	72,0	43,8	40,0	50,0	58,3
15	87,5	33,3	113,0	24,1	47,4	76,0	50,0	70,0	71,4	70,8
30	92,5	64,3	113,0	37,9	68,4	84,0	62,5	70,0	92,9	91,7
45	92,5	71,4	113,0	51,7	78,9	84,0	81,3	65,0	100,0	91,7
60	92,5	69,0	121,7	69,0	105,3	76,0	75,0	85,0	107,1	87,5
90	97,5	78,6	108,7	72,4	89,5	88,0	87,5	90,0	100,0	91,7
120	95,0	76,2	113,0	89,7	100,0	84,0	93,8	90,0	114,3	91,7
150	97,5	90,5	100,0	93,1	89,5	88,0	93,8	90,0	107,1	87,5
180	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

3-MCPD tekintetében a szója- és a napraforgóolaj mutat hasonlóságot. Minden hőmérsékleten meghaladta a mennyiségi meghatározási határt 15 vagy 30 perc dezodorálási időt követően. Mindkét olajnál azt látjuk, hogy a 3-MCPD észterek döntő hányada már a folyamat elején kialakul (12. táblázat), a dezodorálás előrehaladtával jelentős koncentrációnövekedést nem tapasztalunk, ezek az eredmények a szakirodalommal is összhangban vannak (DE KOCK et al. 2016). Míg a

szójaolaj esetén alacsonyabb hőmérsékleteken volt jellemző, addig a napraforgóolajnál ez a jelenség inkább magasabb hőmérsékleteken mutatkozik meg, 250 °C-on a 3-MCPD-észterek 100%-a már a célhőmérséklet elérésével kialakult a 180 perces mintához képest. A kísérletek során a felmelegítés – hőmérséklettől függően – 10-15 perc volt, az iparban azonban pillanatszerűen történik a dezodorálási hőmérséklet elérése, így ott nem kell számolni a felmelegítési periódus alatt kialakuló komponenssel. Az 100% átlépése pedig azt jelenti, hogy a reakció előrehaladtával a képződés és a bomlás folyamata párhuzamosan zajlik egymás mellett.



21. ábra: Napraforgóolaj 2-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során



22. ábra: Szójaolaj 2-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során

A dezodorálások során képződő 2-MCPD-észterek mennyiségét a 21. és 22. ábra mutatja be. A repceolajban a koncentráció nem érte el a mennyiségi meghatározási határt egyik hőmérsékleten sem. A szója- és napraforgóolajban a 2-MCPD-észter mennyiségek nagyjából azonos módon alakultak, mindkettő esetén kismértékű növekedés figyelhető meg. A maximális értékeket 260 °C-on érték el, rendre 0,20 és 0,19 mg/kg-ot.

A három magolajat összehasonlítva a napraforgó- és a szójaolaj magasabb MCPD-tartalmat mutatott, a repce lényegesen alacsonyabbat. Az eredmények összevethetőek a 2.4.5 fejezet 5. táblázatában összefoglalt szakirodalmi adatokkal. KUHLMANN (2011) vizsgálatai szerint, melyeket a piacon előforduló finomított olajokon végzett, a legnagyobb mennyiségben szintén a napraforgóolaj tartalmaz 3-MCPD-t, 0,6 mg/kg átlagos értékkel (0,1-2,1 mg/kg közötti értékekkel). A pálmamintákban – mint ahogyan más tudományos publikációkban – nagyságrenddel nagyobb koncentrációt mért, 3,2 mg/kg-os átlaggal (KUHLMANN 2011). A megvizsgált szójaolajok ezzel szemben átlagosan 0,2 mg/kg 3-MCPD-t tartalmaztak, míg a repce 0,3 mg/kg-ot. BERG és munkatársainak (2016) munkájában is azt láthatjuk, hogy a pálmaolajban kimutatott 3-MCPD-észterek mennyisége egy nagyságrenddel nagyobb, mint a repce- és napraforgóolajban, mégis előfordulnak a vizsgált magolajokban is. ABD RAZAK és munkatársai

(2012) eredményei alapján a napraforgó- és a repceolaj több 3-MCPD-t (0,6 mg/kg) tartalmazott, mint a szója, amelyben a koncentráció az LOD (0,25 mg/kg) alatt volt.

A szakirodalomban a hőmérséklet hatásáról különböző véleményekről olvashatunk. DESTAILLATS és munkatársai szerint (2012a) 200 °C fölött kell a 3-MCPD-észterek kialakulásával számolni. DE KOCK és munkatársai (2016) szerint viszont már 140 °C-tól megkezdődik. A kísérleteim során alkalmazott hőmérséklet-tartomány alapján kritikus hőmérséklet nem állapítható meg, azonban a három olajnál különbözőképpen viselkedett a komponens. A repceolajnál még a 260 °C-on sem növekedett jelentősen a 10 °C-nyi hőmérsékletemeléstől hatására a koncentráció. A napraforgónál 250 és 260 °C-on valamivel nagyobb mennyiségben alakult ki, de minden hőmérsékleten 0,1 mg/kg fölött volt. A szójánál az adatok alapján 220-260 °C között nincs kiemelkedő növekedés. Ennek értelmében a magolajok esetén is elsősorban a klórdonor jelenlétének van hatása a komponens képződésére, amely lehet szerves vagy szervetlen vegyület alkotója is.

4.1.2. 3-MCPD- és 2-MCPD-észterek aránya

A szakirodalomban számos helyen találunk példát a 3-MCPD/2-MCPD arányának vizsgálatára is. Mivel a glicerinváz szimmetrikus, az sn-1 és sn-3 pozícióban elhelyezkedő klór között nem teszünk különbséget. Ez alapján elméletileg, véletlenszerű reakciót feltételezve, kétszer annyi 3-MCPD-nek kell keletkeznie a hőreakció során, mint 2-MCPD-nek. Tudományos eredmények alapján az arány jellemzően 1,67:1 és 6:1 között alakul (DESTAILLATS et al. 2012a; KUHLMANN 2011; ERMACORA & HRNCIRIK 2014b, COLLIER et al. 1991).

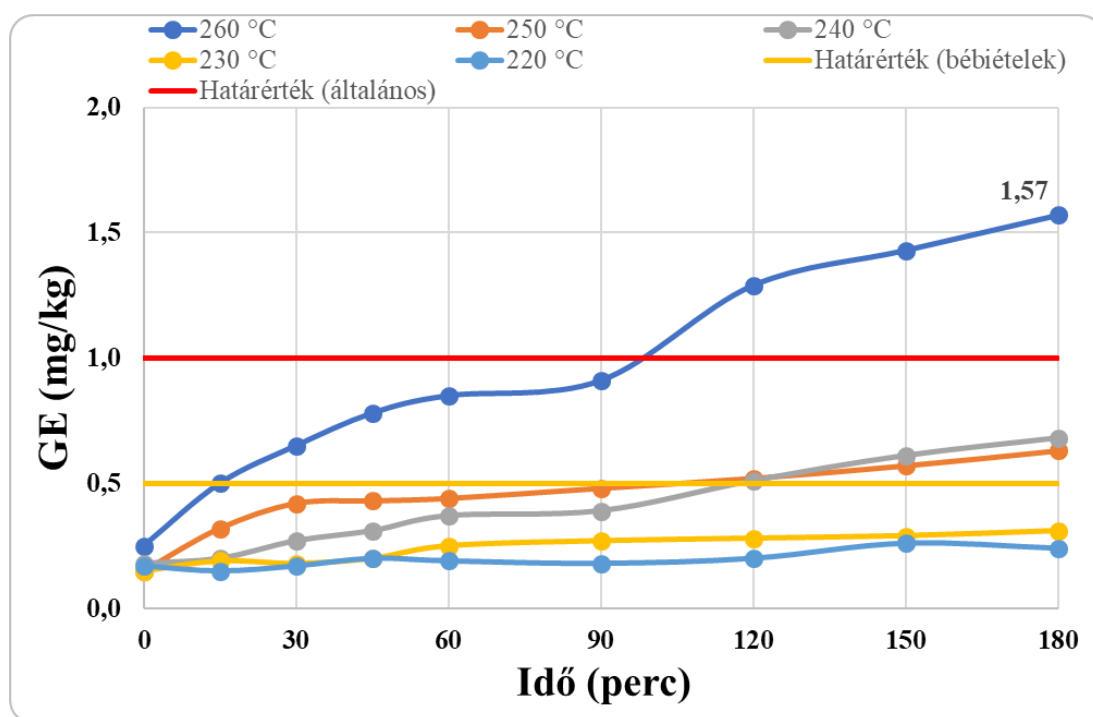
A 13. táblázatban tüntettem fel az általam elvégzett kísérletek alapján számolt 3-MCPD/2-MCPD arányokat. Ahol valamelyik komponens nem érte el a mennyiségi meghatározási határt, a kiszámított arányt szürke színnel jelöltem, mivel ezek mérési bizonytalansága túl nagy ahhoz, hogy értékelhető legyen számszerűen. A repceolaj esetén a 2-MCPD-észterek koncentrációja egyik hőfokon sem érte el az LOQ-t, a napraforgó- és a szójaolaj esetén is rendre csak a 240 °C vagy a 230 °C feletti kísérletekben. A többi, feketével jelölt eredmény 1,6-2,9:1 közötti értékeket vett föl, amely KUHLMANN (2011) eredményeihez (1,67-2,5:1) áll közelebb. A legmagasabb 3-MCPD/2-MCPD-észter arány a napraforgóolajnál 260 °C-on a reakcióidő 15. percénél vett mintában volt 2,9-es értékkel, amelyet követően csökkenő tendencia figyelhető meg a dezodorálási idő előrehaladtával, megközelítve a véletlenszerű reakció elméleti értékét. 250 °C-on szintén csökkenést mutatnak az értékek, sőt át is lépik a 2,0-es értéket. Ezzel szemben a szójaolaj esetén inkább stagnálás figyelhető meg mindhárom hőmérsékleten, az értékek 1,8-2,3 között ingadoznak.

13. táblázat: 3-MCPD/2-MCPD-észterek aránya a dezodorálási kísérletek során

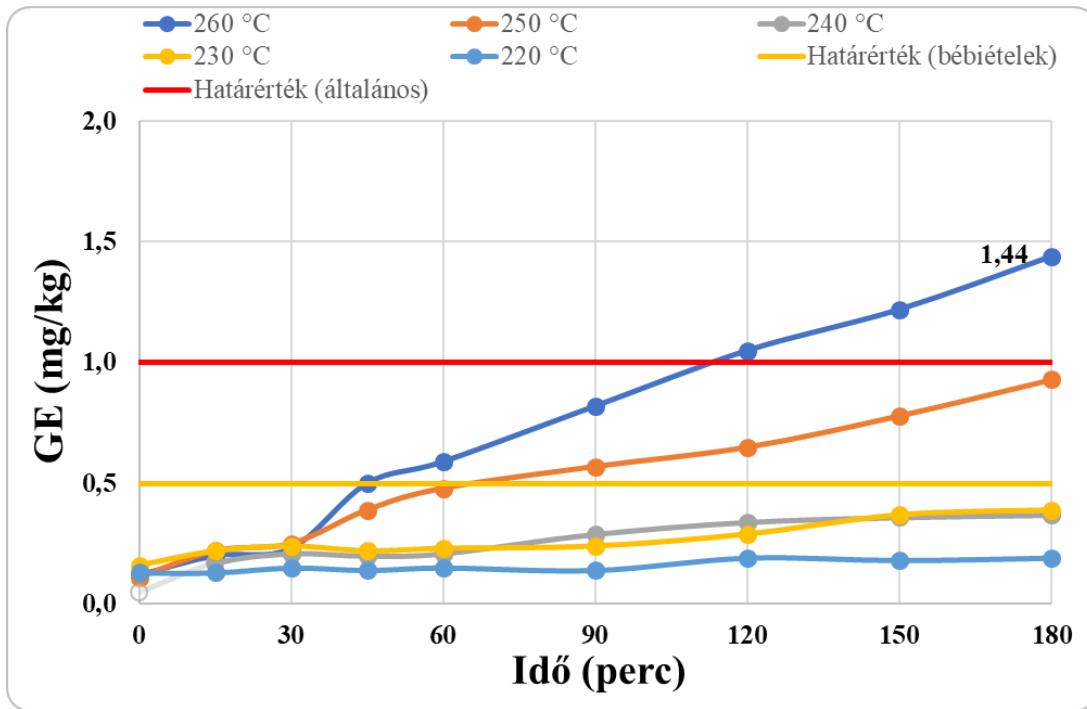
Idő (perc)	260 °C		250 °C		240 °C	
	Napraforgó	Szója	Napraforgó	Szója	Napraforgó	Szója
0	2,8	2,0	3,3	3,5	3,5	3,6
15	2,9	2,0	2,2	1,8	2,3	3,2
30	2,5	2,1	2,0	1,9	2,2	2,1
45	2,5	2,0	1,9	2,2	2,1	3,0
60	2,3	1,7	2,2	2,3	2,2	2,4
90	2,4	1,8	1,7	2,2	1,9	2,8
120	2,0	1,8	1,9	2,3	1,9	1,9
150	2,2	1,9	1,6	2,1	2,1	1,8
180	2,1	2,1	1,6	2,3	1,9	1,9

4.1.3. GE képződés

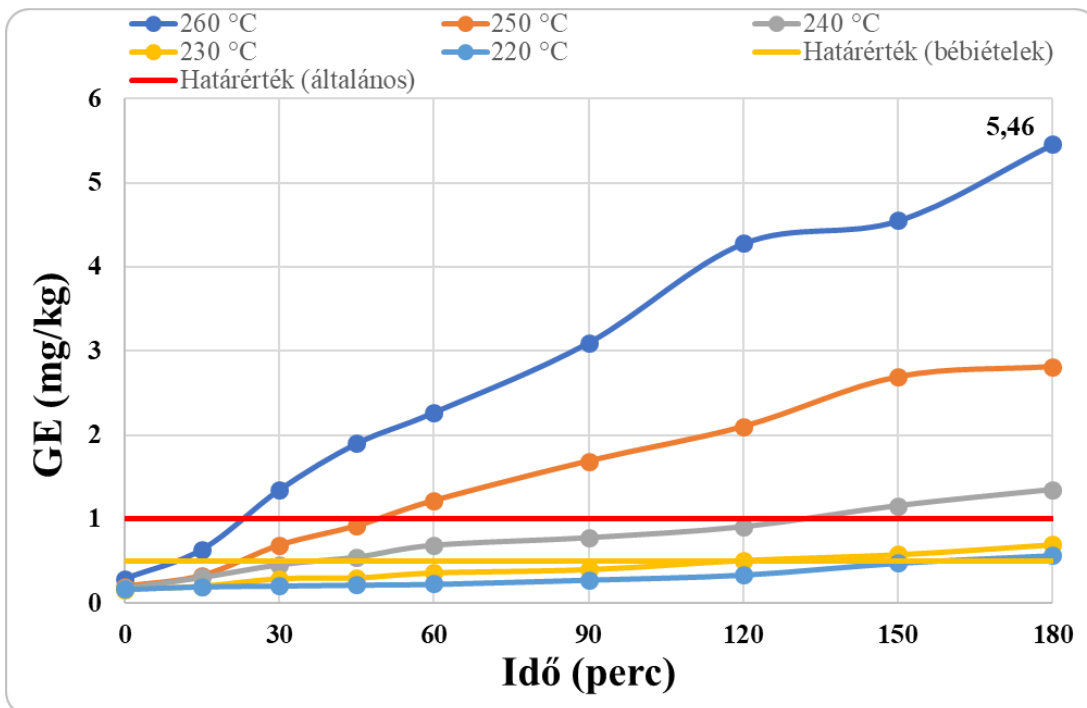
A magolajok dezodorálása során vett minták glicidil-észter tartalmát pontdiagramon ábrázoltam. Az eredményeket a 23-25. ábrák mutatják a három magolajat külön-külön ábrázolva, különböző hőmérsékleteken az idő függvényében.



23. ábra: Napraforgóolaj GE tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során



24. ábra: Repceolaj GE tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során



25. ábra: Szójaolaj GE tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során

A diagramokon jól látható, hogy a repceolajban és a napraforgóolajban kisebb mennyiségű GE keletkezett a szójaolajhoz képest, a legmagasabb hőmérsékleten, 260 °C-on rendre 1,4 és 1,6 mg/kg képződött a 180 perces dezodorálás alatt. A szójaolajban ezzel szemben a GE koncentrációja 5,5 mg/kg-ig növekedett 260 °C-on. A szakirodalomban eleinte főleg a pálmaolajok MCPD-észter és GE tartalmával foglalkoztak, mivel jelentős mennyiségben a

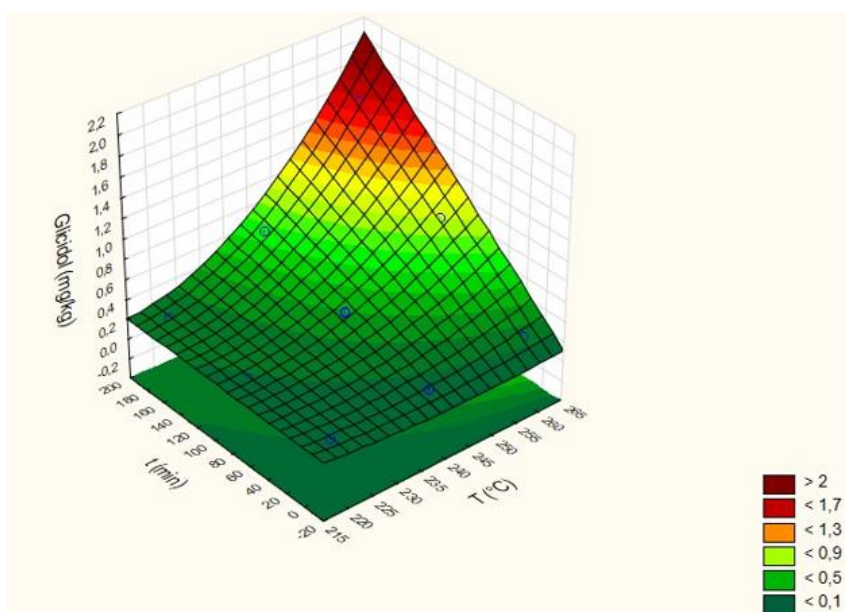
pálmaolajban és frakcióiban sikerült kimutatni, így csökkentésük is ezekben az olajokban volt fontos kérdés. Később azonban a magolajok kérdésköre is előkerült, és ahogyan a fenti adatokból látható, ezekben sem elhanyagolható. A különböző magolajok közötti eltérés korábbi tudományos eredményekkel egyezést mutat, a 2.4.5 fejezet 5. táblázatának adataival összevethető (KUHLMANN 2011, BERG et al. 2016, DE KOCK et al. 2016), valamint CHENG és munkatársai (2017a) szakirodalmi áttekintésükben is hasonló megállapításokat foglalt össze. Repce- és napraforgóolajhoz képest a szójaolaj minták tartalmaztak nagyobb mennyiségben GE-t. Az itt bemutatott kísérleteket laboratóriumi körülmények között, szakaszos dezodorálásban végeztem, az iparban folytonos technológiát alkalmaznak, ezért ezekből az eredményekből nem lehet egy az egyben következtetni az ipari gyártás során kialakuló mennyiségekre, azonban elővetíti az olajok közötti különbségeket és a trend is egyértelműen látszik belőle.

A 2018/290 EC rendeletben meghatározott határértékek közül a kevésbé szigorú, általános felhasználásra szánt termékekre vonatkozó értéket (1 mg/kg) a napraforgó- és a repceolaj esetén csak 260 °C-on lépte át a GE koncentráció, míg a szójaolaj esetén már 240 °C is elegendő volt. A szigorúbb határértéket (0,5 mg/kg), amely a bébiételekben, csecsemők és kisgyermekek számára készített élelmiszerekben való felhasználásra szánt olajokra és zsírokra vonatkozik, a szójaolaj esetén a reakcióidő végére minden hőmérsékleten meghaladta. A napraforgóolajnál 230 °C vagy előlotti hőmérsékletekre volt szükség, a repceolajnál viszont csak 240 és 250 °C-on sikerült túllépni a 0,5 mg/kg-os határértéket.

Az ábrákról az is leolvasható, hogy a glicidil-észterek kialakulására alacsonyabb hőmérsékleteken kisebb hatása van az időnek. 250 és 260 °C-on mindhárom magolaj esetén meredekebb a komponens koncentrációjának felfutása, mint az alacsonyabb hőmérsékleteken. Az alacsonyabb hőmérsékleteken a GE jelentős része már a dezodorálás elején kialakult, míg a magasabb hőmérsékleteken a későbbi minták koncentrációja is nagymértékben növekedett. A kritikus hőmérsékletre a szakirodalomban eltérő véleményeket olvashatunk. DESTAILLATS és munkatársai (2012b) 100-280 °C között vizsgálták, és eredményeik alapján a kritikus hőmérséklet ~200 °C, amely fölött a hőmérséklet növekedésével a glicidil-észterek kialakulása felgyorsul. DE KOCK és munkatársai (2016) szerint a glicidil-észterek kialakulásáért felelős gyökös mechanizmusú reakció 230 °C fölött jelentős.

4.1.4. Válaszfelület illesztés a GE tartalomra

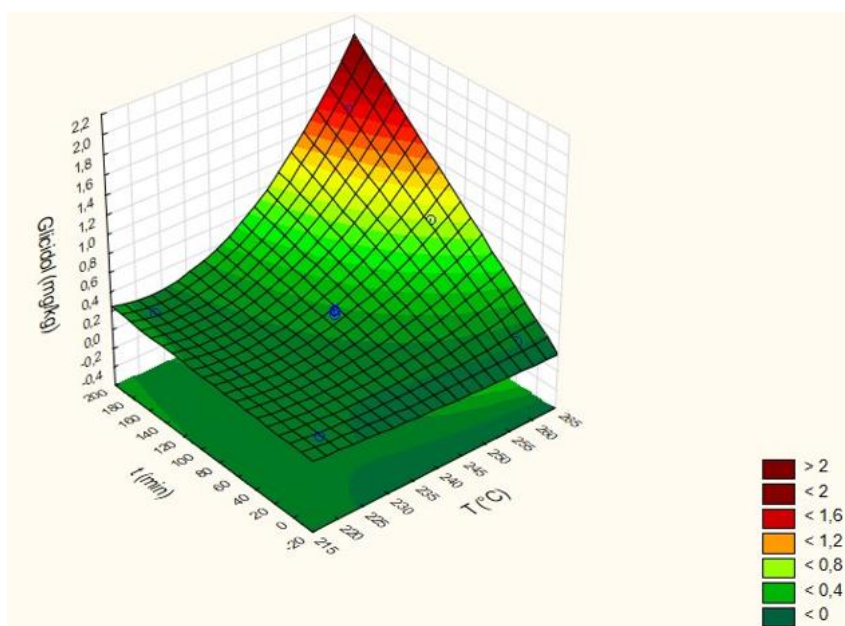
A glicidolra kapott eredményeket teljes faktoriális kísérlettervként is értékeltem. A független változók hatását (tehát az időt és a hőmérsékletet) valamint kölcsönhatásait varianciaanalízissel vizsgáltam meg, és modellt illesztettem a szignifikáns hatások figyelembevételével. A 26-28. ábrán a napraforgó-, repce- és szójaolaj eredményeinek válszfelülete látható, a modellek pedig a (1)-(3) egyenletekkel írhatók le.



26. ábra: Napraforgóolaj GE tartalmának válszfelülete az illesztett modell alapján

Az illesztett modell egyenlete:

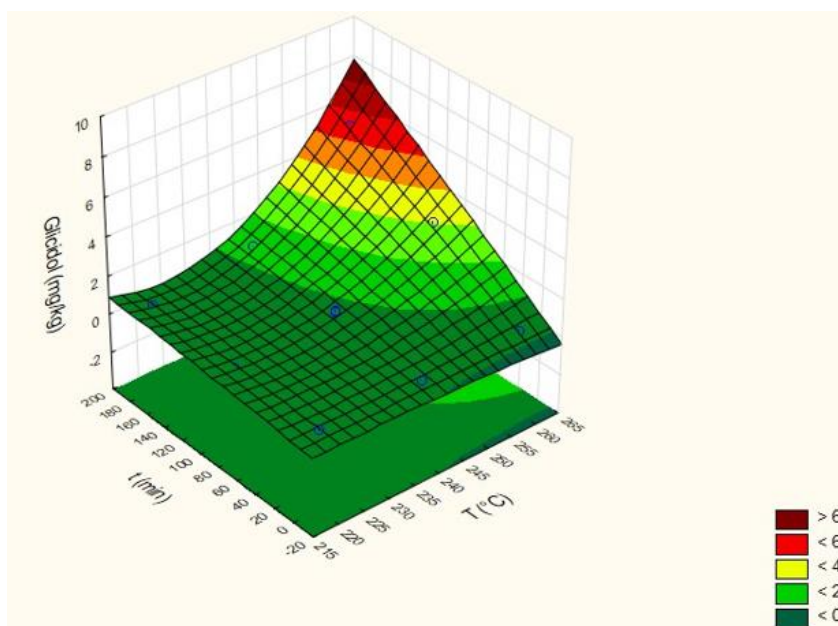
$$y = 7,946 - 6,7 \cdot 10^{-2}T + 1,5 \cdot 10^{-4}T^2 + 1,2 \cdot 10^{-1}t - 1,1 \cdot 10^{-3}Tt + 3,0 \cdot 10^{-5}T^2t \quad (1)$$



27. ábra: Repceolaj GE tartalmának válszfelülete az illesztett modell alapján

Az illesztett modell egyenlete:

$$y = 7,1 - 5,9 * 10^{-2}T + 1,2 * 10^{-4}T^2 + 2,2 * 10^{-1}t - 2,0 * 10^{-3}Tt + +4,0 * 10^{-5}T^2t \quad (2)$$



28. ábra: Szójaolaj GE tartalmának válaszfelülete az illesztett modell alapján

Illesztett modell egyenlete:

$$y = 10,3 - 9,0 * 10^{-2}T + 2,0 * 10^{-4}T^2 + 1,1t - 1,0 * 10^{-2}Tt - 2,4 * 10^{-8}Tt^2 + 2,2 * 10^{-5}T^2t \quad (3)$$

14. táblázat: A tengelymetszet, a lineáris és négyzetes faktorok és kölcsönhatásaik regressziós együtthatója és hatásaik szignifikanciaszintje (p-érték) az illesztett modellek alapján

	Napraforgóolaj		Repceolaj		Szójaolaj	
	Regressziós koefficiens	p-érték	Regressziós koefficiens	p-érték	Regressziós koefficiens	p-érték
Tengelymetszet	7,9	<10 ⁻⁷	7,1	7,4 * 10 ⁻⁶	10,3	<10 ⁻⁷
T	-6,7 * 10 ⁻²	1,8 * 10 ⁻⁶	-5,9 * 10 ⁻²	8,9 * 10 ⁻⁵	-9,0 * 10 ⁻²	2,3 * 10 ⁻⁷
T²	+1,5 * 10 ⁻⁴	6,8 * 10 ⁻⁴	+1,2 * 10 ⁻⁴	3,9 * 10 ⁻³	+2,0 * 10 ⁻⁴	5,5 * 10 ⁻⁶
t	+1,2 * 10 ⁻¹	3,2 * 10 ⁻⁶	2,2 * 10 ⁻¹	1,4 * 10 ⁻⁴	+1,1	4,2 * 10 ⁻⁷
t²	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
T*t	-1,1 * 10 ⁻³	9,2 * 10 ⁻⁶	-2,0 * 10 ⁻³	2,5 * 10 ⁻⁴	-1,0 * 10 ⁻²	7,4 * 10 ⁻⁷
T²*t	+3,0 * 10 ⁻⁵	2,2 * 10 ⁻²	+4,0 * 10 ⁻⁵	4,3 * 10 ⁻²	+2,2 * 10 ⁻⁵	3,1 * 10 ⁻⁵
T*t²	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-2,4 * 10 ⁻⁸	1,5 * 10 ⁻²

n.s. – nem szignifikáns

A hatások p-értékeit a 14. táblázat tartalmazza. Mindhárom olaj esetén a hőmérsékletnek volt a legnagyobb a hatása, amit vagy az idő hatása, vagy az idő és a hőmérséklet kölcsönhatása követett. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a hőmérséklet növelésével az idő hatása is növekszik, tehát maga a reakciósebesség nő, de az egész reakció során. Ezért az ábrákon a magasabb hőmérsékletek esetén az időbeli felfutás is meredekebb, a kölcsönhatások pedig abban mutatkoznak meg, hogy a különböző szinteket jelző színek tengelyei nem párhuzamosak a koordinátatengelyekkel. Az

illesztett modellekben négyzetes tagok (T^2 , $T^2 \cdot t$, $T \cdot t^2$) jelenlétét a felületek csavaradottsága mutatja. Egyik esetben sem volt a felületeknek minimumpontja a vizsgált tartományokban (BOGNÁR et al. 2018)

A szójaolaj esetében nagyobb mennyiségű GE képződött, ami az adott minta nagyobb mono- vagy diglicerid tartalmára vezethető vissza, mivel korábbi kutatások szerint ezek a glicidil-észterek prekursorai, trigliceridből közvetlenül nem képződik. Mindhárom magolaj esetén a hőmérséklet és az idő is szignifikáns volt, ahol is a hőmérséklet hatása az elsődleges, az idő inkább magasabb hőmérsékleteken jelentős. 230 °C-on mindhárom, még a szójaolaj esetén is 0,5 mg/kg alatt maradt a vizsgált komponensek mennyisége 90 percig, ami alapján 240 °C körül lehet a kritikus hőmérséklet magolajok esetén is.

Mindezek alapján az alábbi következtetések vonhatók le: az alapanyag mono- és diglicerid tartalma meghatározó, ezért megfelelően kell kezelni a dezodorálandó olajat. Hőmérséklet és idő együttes emelése extrém mennyiségű GE képződéshez vezethet, de a vizsgált olajtípusok esetében, ipari dezodorálási körülmények között kézbe tartható (<1 mg/kg). Ahhoz, hogy a „Bébiétel” specifikációt be lehessen tartani, minden tényező figyelembevételre szüskés. Egyrészt fontos a jó alapanyag, ami a természetstől a magfeldolgozáson keresztül az olajkinyerésig mindent magában foglal. Másrészt a finomítási eljárást is úgy kell alakítani, hogy a lehető legkevesebb prekursor legyen jelen, és a dezodorálási paraméterek se okozhassanak kiemelkedő GE képződést (BOGNÁR et al. 2018)

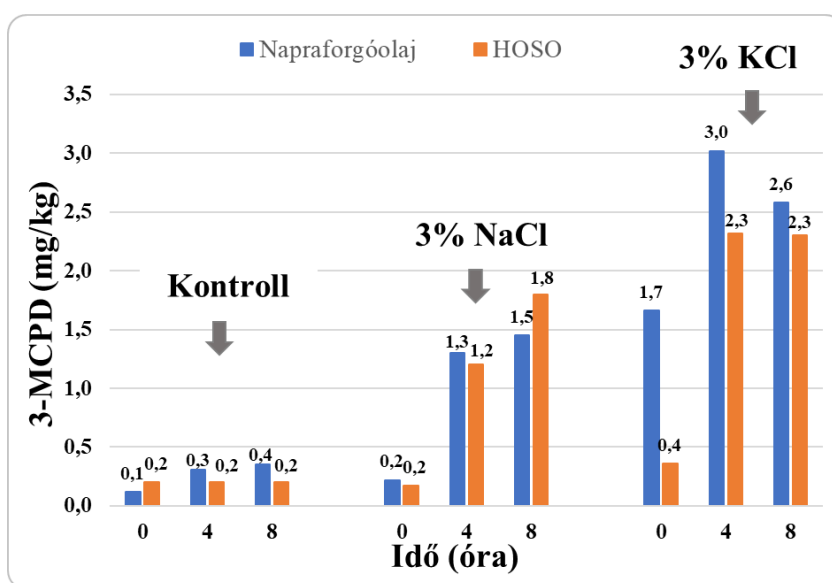
4.2. Hőkezelési kísérletek klórtartalmú sókkal

4.2.1. Hagyományos és nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj összehasonlítása a klórtartalmú sókkal végzett hőkezelési kísérletek során

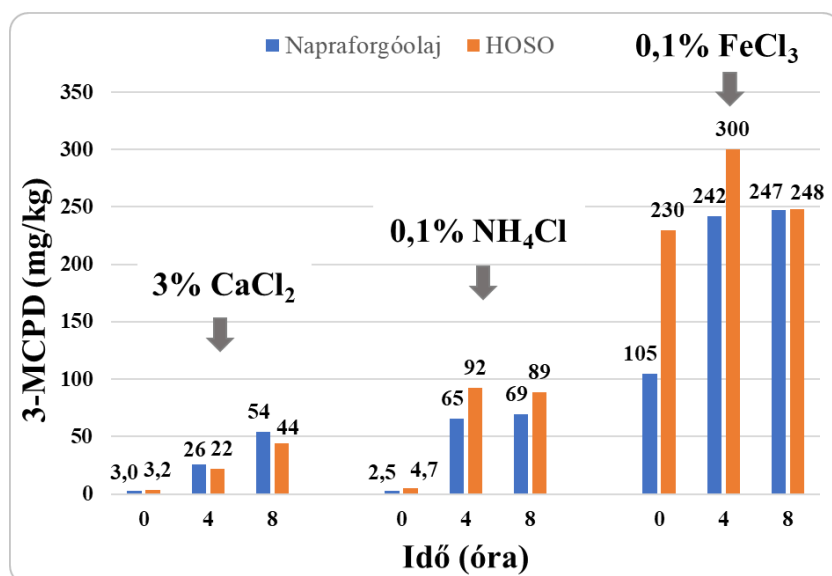
Az MCPD-észterek, különösen a 3-MCPD-észterek jelenlétét és képződését növényolajokban és az olajfinomítási lépések során az elmúlt évtizedekben számos tanulmány részletesen vizsgálta (FRANKE et al. 2009; MATTHÄUS et al. 2011). Az MCPD-észterek képződését magas hőmérsékleten kezelt zsírtartalmú élelmiszerekben és élelmiszer-összetevőkben is igazolták. (CREWS et al. 2001; SVEJKOVSKÁ et al. 2006; MERKLE et al. 2018). Emiatt a klórtartalmú sók jelenlétében végzett hőkezelési kísérletek tanulmányozása jól megalapozott. Ráadásul a sült termék olaj- vagy zsírfelvételének köszönhetően a kialakult kontaminánsok felvétele is megtörténik, ahogyan ezt korábban már be is bizonyították (ARISSETTO et al. 2017).

A hőkezelési kísérleteket öt különböző klórtartalmú sóval (konyhasó – NaCl, kálium-klorid – KCl, kalcium-klorid – CaCl₂, ammónium-klorid – NH₄Cl, vas(III)-klorid – FeCl₃), két különböző,

iparilag finomított étolajjal (hagyományos napraforgóolaj, nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj – HOSO) végeztem el a hőkezelési kísérletterv I. blokkja szerint (8. táblázat). A 8 órás kísérletek során a célhőmérséklet (180 °C) elérésekor (0 óra), majd 4 és 8 óra után vettem mintát. Az eredményeket a 29. és 30. ábra mutatja. Az ötféle klórtartalmú só és a referencia közti különbségek egyértelműen látszódnak az oszlopdigramokon. Ezen kísérletek célja azonban a kétféle napraforgóolaj összehasonlítása volt, ezért az eredményeket páros t-próbával is elemeztem, figyelembevéve mind az öt sót és a referencia kísérletet is. A statisztikai próba alapján a két olaj között nincs szignifikáns eltérés ($p=0,13$). Ezért a további kísérletekben a nagyobb oxidációs stabilitású nagy olajsavtartalmú napraforgó olajat használtam.



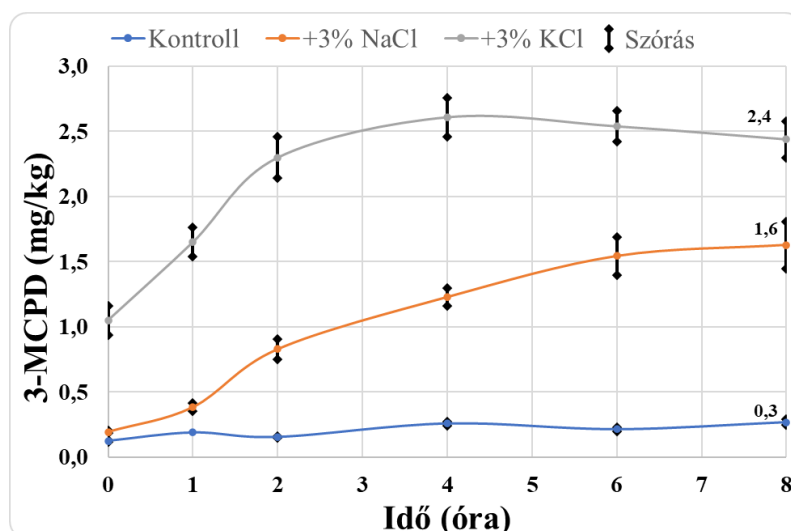
29. ábra: Napraforgó- és HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (kontroll, 3% NaCl és 3% KCl jelenlétében)



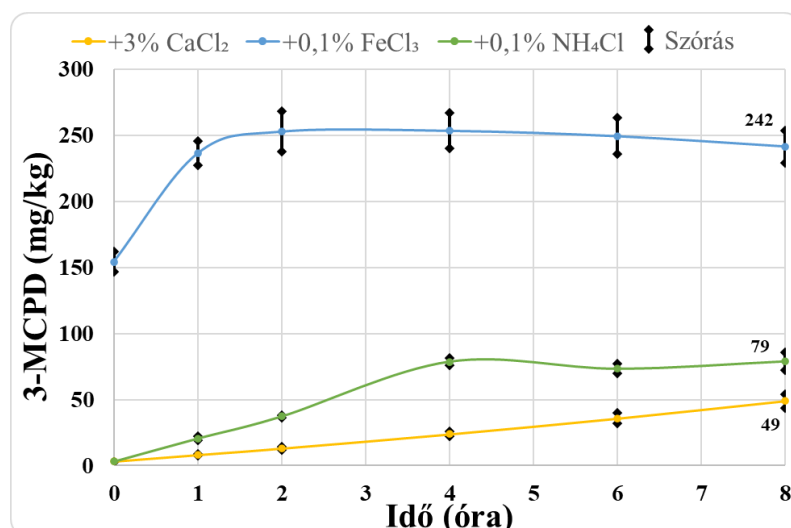
30. ábra: Napraforgó- és HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% CaCl₂, 0,1 % NH₄Cl és 0,1% FeCl₃ jelenlétében)

4.2.2. MCPD-észterek képződése

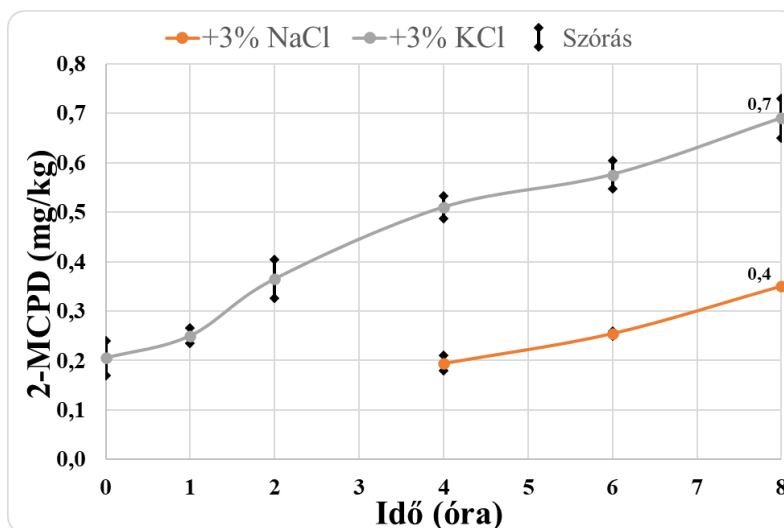
A további kísérleteket iparilag finomított nagy olajsavtartalmú napraforgó étolajjal (HOSO) végeztem el a hőkezelési kísérletterv I. blokkja szerint (8. táblázat). Az ábrák minden esetben (mind az öt klórsó és a kontroll esetén) két párhuzamos kísérlet eredményeinek az átlagértékét és szórásait mutatja be (31-34. ábra). A kiinduló HOSO étolajban a 2-MCPD- és 3-MCPD-észterek koncentrációja a kimutatási határ alatt volt ($<LOQ=0,1$ mg/kg). A só hozzáadása nélkül végzett kontroll kísérletben a 3-MCPD-észterek koncentrációjának növekedése csekély volt, 8 órát követően 0,3 mg/kg-ig emelkedett (31. ábra), míg a 2-MCPD-észterek mennyisége nem érte el a kimutatási határt sem a teljes reakcióidő alatt, ezért az ábrán (33. ábra) nincs is feltüntetve.



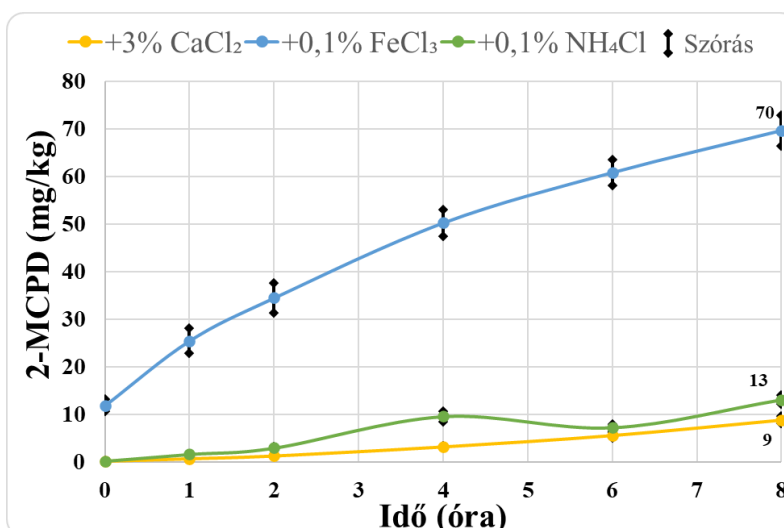
31. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (Kontroll, 3% NaCl és 3% KCl jelenlétében)



32. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% CaCl₂, 0,1 % NH₄Cl és 0,1% FeCl₃ jelenlétében)



33. ábra: HOSO olaj 2-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% NaCl és 3% KCl jelenlétében)



34. ábra: HOSO olaj 2-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% CaCl₂, 0,1 % NH₄Cl és 0,1% FeCl₃ jelenlétében)

A különböző klórsók jelenlétében végzett kísérletekben különböző mennyiségben képződtek a vizsgált komponensek a só milyenségétől függően. A NaCl és a KCl adagolása volt a legnagyobb (3%), ennek ellenére az MCPD-észterek képződése ezekben a kísérletekben volt a legkisebb. Mégis mérhető mennyiségű 3-MCPD-észter képződött még a leggyakrabban használatos konyhasó esetén is, ahogyan más tanulmányok is beszámolnak erről. WONG és munkatársai (2017a és 2017b) a sütést megelőzően különböző koncentrációjú sóoldatba áztatta a burgonya chipset és a csirkemellet. A magasabb sókoncentrációjú sóoldatban való áztatás magasabb 3-MCPD-észter koncentrációt eredményezett a sütőolajban. CALTA és munkatársai (2004) hasonló következtetésekre jutott.

A 31. ábrán az is látható, hogy a kálium-klorid 1,5-2,0-szer nagyobb 3-MCPD-észter koncentrációt eredményezett, mint a konyhasó, az értékeket páros t-próbával elemezve a különbség szignifikáns volt ($p < 0,01$). A két só esetén a mennyiség mellett a képződés dinamikája is eltérő volt. A kálium-

kloridos kísérletben a 3-MCPD-észter mennyisége maximumpontot mutatott körülbelül 4 óránál, amelyet követően a koncentráció a folyamat végéig (8 óráig) körülbelül 10%-kal csökkent. A NaCl estén a koncentráció-növekedés folyamatos volt a teljes reakcióidő során, de a növekedés mértéke 6 és 8 óra között lelassult, így a maximum értéket feltételezhetően 8 órát követően érte volna el. WONG és munkatársai (2017a) azt állapították meg, hogy a csirkemellel végzett kísérletek során a sütési ciklusok számának növelése az olajban mért 3-MCPD-észterek koncentrációját növelte. Ezzel szemben a sütési ciklusok számának növelése a burgonya chips sütése során a 3-MCPD-észterek részleges bomlását (30-70%) eredményezte 0, 1, 3 és 5% NaCl oldat használata esetén, de ebben az esetben a kiinduló olaj 3-MCPD-észter koncentrációja magasabb volt (WONG et al. 2017b). Ez a megfigyelés is bizonyítja az élelmiszermátrix erőteljes hatását. Az általam végzett kísérletekben a 3% NaCl-dal a csökkenő fázist nem sikerült elérni a 8 órás reakcióidővel, de más sók esetén stagnálást vagy csökkenést figyeltem meg.

A 2-MCPD-észterek koncentrációja a konyhasóval végzett kísérletben nem érte el a kimutatási határt az első két órában. A KCl a 4, 6 és 8 órás mintákban 2,0-2,5-szer magasabb koncentrációt eredményezett, mint a NaCl. Mindkét só esetén a képződés dinamikája hasonló volt, a teljes reakcióidő alatt folyamatos növekedést mutatott.

A kalcium-klorid adagolását is 3%-ra állítottam be, amely 20-30-szor nagyobb 2-MCPD- és 3-MCPD-észter koncentrációt eredményezett a konyhasóhoz képest, 8 órát követően rendre 9 mg/kg 2-MCPD- és 50 mg/kg 3-MCPD-észter képződött (34. és 32. ábra). Mindkét esetben a koncentráció folyamatos növekedést mutatott, akárcsak a konyhasóval végzett kísérletekben.

Az ammónium-kloridot kisebb koncentrációban alkalmaztam a hőkezelési kísérletekben (0,1 %), amely még így is 1,5-2,0-szer nagyobb 2-MCPD- és 3-MCPD-észter koncentráció-növekedést indukált, mint a 3%-ban adagolt CaCl_2 . A 3-MCPD-észter mennyisége 4 órát követően 79 mg/kg-ot ért el, amelyet követően stagnált. Ezzel szemben a 2-MCPD-észterek koncentrációja növekvő tendenciát mutatott a teljes reakcióidő alatt.

A vizsgált sók közül a 0,1%-ban adagolt vas(III)-klorid okozta a legnagyobb MCPD-észter koncentráció-növekedést. Az FeCl_3 jelentősen katalizálta a 3-MCPD-észter képződést, már a felmelegítési periódusban több mint 100 mg/kg koncentrációt ért el, 2 óránál pedig maximumpont (252 mg/kg) mutatkozott, ezt követően további két óráig stagnált, majd csekély csökkenés volt megfigyelhető a hőkezelési reakció végéig. Csökkenésről számolt be ERMACORA & HRNCIRIK (2014b) is dezodorálást modellező kísérleteikben, 24 órás 180 °C-on végzett dezodorálás során 30%-os csökkenést tapasztaltak. Hasonló eredményre jutottak PUDEL és munkatársai (2011), 200 és 240 °C-on 4-6 órás kísérletekben. Sütési kísérletekben is van példa 3-MCPD-észterek bomlására, BEN HAMMOUDA és munkatársai (2017) 30-50% csökkenést mutattak be 16 órás

hőkezelési folyamatban. Eredményeim szerint a 2-MCPD-észter képződés dinamikája eltért a 3-MCPD-észterekhez képest, a koncentráció folyamatosan növekedett a kísérlet végéig, 70 mg/kg mennyiséget elérve.

Kísérleteim szerint tehát mindegyik vizsgált só 3-MCPD-észter képződést indukált, a só típusától függően különböző mennyiségben, két nagyságrendet felölelő koncentráció-tartományban (1,6-250 mg/kg). Korábbi digliceridekkel végzett tanulmányban 240 °C-on a vizsgált sók közül csak a vas(III)-klorid és a kálium-klorid volt erre képes, míg a kalcium-klorid nem. Alacsonyabb hőmérsékleten (120 °C) csak a FeCl₃ mutatott katalitikus hatást (ZHANG et al. 2013). Ugyanilyen reakció-körülmények között, de trigliceridekkel megismételve, 240 és 120 °C-on is csak a vas(III)-klorid tudta katalizálni a 3-MCPD-észter képződést, míg a konyhasó, kálium-klorid és kalcium-klorid nem. Bebizonyították, hogy a Fe³⁺ ion ilyen kísérleti körülmények között (magas hőmérséklet és alacsony nedvességtartalom) elősegíti a gyökképződést és a vas(III)-klorid klórja azonnal reagálni tud a gyökös köztitermékkel 3-MCPD-észtert létrehozva. A modellkísérletek során analitikai tisztaságú reagensekkel dolgoztak, és a többi vizsgált klórsó nem mutatott ilyen katalitikus tulajdonságot (ZHANG et al. 2015). Ezzel szemben a saját kísérleteimben valódi olajmátrixot vizsgáltam, amely nem csak triglicerideket, hanem számos minor komponenst is tartalmaz, amelyek befolyásolhatják, akár elő is segíthetik a klórsók katalitikus hatását. Mindenesetre a vas(III)-klorid erős katalizáló hatása mindkét esetben bebizonyosodott, akárcsak KUHLMANN (2013), valamint LI és munkatársai (2016) kísérleteiben is.

A felmelegítés periódusában a legtöbb esetben elindult a 2-MCPD- és 3-MCPD-észterek képződése, különösen a kálium-klorid és a vas(III)-klorid esetében, ráadásul mindkét sónál maximum értéket ért el a 3-MCPD-észterek koncentrációja a 8 órás kísérletekben. Általánosan elmondható, hogy a 3-MCPD-észterek nagyrésze az első 2-4 órában alakult ki mindegyik kísérlet során, ahogyan a 15. táblázatban látható. A 2-MCPD-észterek esetén ez kevésbé jellemző (16. táblázat). Korábban dezodorálási kísérletek során DE KOCK (2016) és munkatársai is arról számoltak be, hogy a 3-MCPD-észterek a reakcióidő elején alakulnak ki, az idő hatása kevésbé jelentős. Ugyanezt tapasztaltam a saját dezodorálási kísérleteim során, a fent bemutatott eredmények is ezt támasztják alá (4.1.1. MCPD-észterek képződése).

15. táblázat: T₀, 1, 2, 4, 6 és 8 órás minták 3-MCPD-észter koncentrációjának aránya (%-ban kifejezve) a 8 órás mintához képest

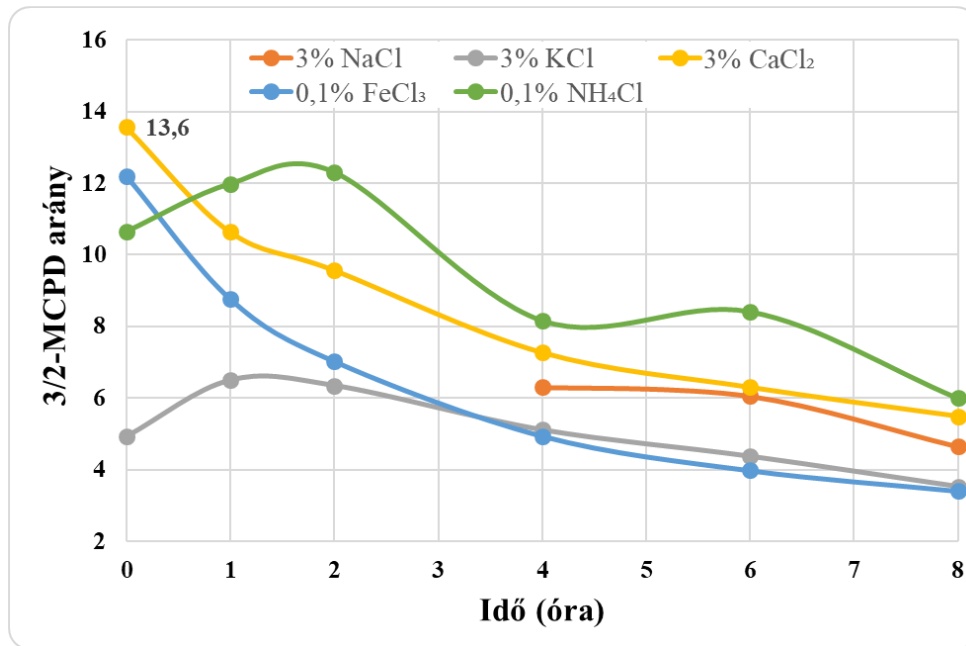
	T ₀	1 óra	2 óra	4 óra	6 óra	8 óra
Kontroll	46,3	51,9	57,4	96,3	79,6	100,0
+3% NaCl	12,0	23,6	50,9	75,5	94,8	100,0
+3% KCl	41,4	66,6	95,1	107,0	104,1	100,0
+3% CaCl₂	6,4	16,5	26,5	48,5	72,9	100,0
+0,1% FeCl₃	61,4	97,1	104,2	104,6	102,0	100,0
+0,1% NH₄Cl	3,9	26,0	47,2	99,7	92,9	100,0

16. táblázat: T₀, 1, 2, 4, 6 és 8 órás minták 2-MCPD-észter koncentrációjának aránya (%-ban kifejezve) a 8 órás mintához képest

	T ₀	1 óra	2 óra	4 óra	6 óra	8 óra
Kontroll	-	-	-	-	-	-
+3% NaCl	-	-	-	55,7	72,9	100,0
+3% KCl	29,7	36,2	52,9	73,9	84,1	100,0
+3% CaCl₂	2,6	8,5	15,2	36,7	63,5	100,0
+0,1% FeCl₃	17,2	37,8	50,5	72,2	87,3	100,0
+0,1% NH₄Cl	2,2	13,1	23,1	73,4	66,3	100,0

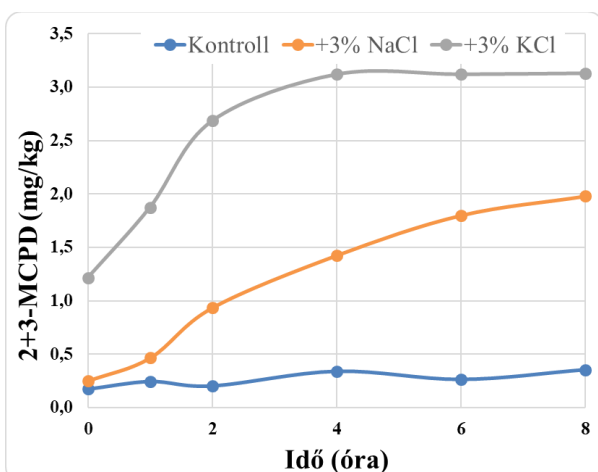
4.2.3. 3-MCPD- és 2-MCPD-észterek aránya

A klórsókkal végzett hőkezelési kísérletekre vonatkozó 3-MPCD/2-MCPD-észterek arányát a 35. ábra mutatja be. A kálium-kloriddal és az ammónium-kloriddal végzett kísérletekben a hőkezelési idő 1-2. órájában az arány még emelkedett, maximum értéket elérve (rendre 6 és 12), majd csökkenést mutatott a maradék reakcióidő során. A vas(III)-klorid és a kalcium-klorid esetén már a felmelegítési periódusban elérhette az arány a maximális értéket, mivel a T₀ időpontban vett mintában volt a legmagasabb az értéke (rendre 12,1 és 13,6), és a teljes hőkezelési idő során folyamatos csökkenést tapasztaltam. A konyhasó esetén a maximális arány feltételezhetően 2 és 4 óra között volt, mivel 2 óránál még nem volt mérhető mennyiségű a 2-MCPD-észterek koncentrációja, míg 4 órát követően kis csökkenést mutatott. Összességében a 3/2-MCPD-észter arány legmagasabb értékét a legnagyobb katalitikus hatással rendelkező sók (FeCl₃, CaCl₂ and NH₄Cl) érték el, és ugyanezeknél következett be a leghamarabb a maximális érték elérése a hőkezelési idő előrehaladtával. (BOGNÁR et al. 2020)

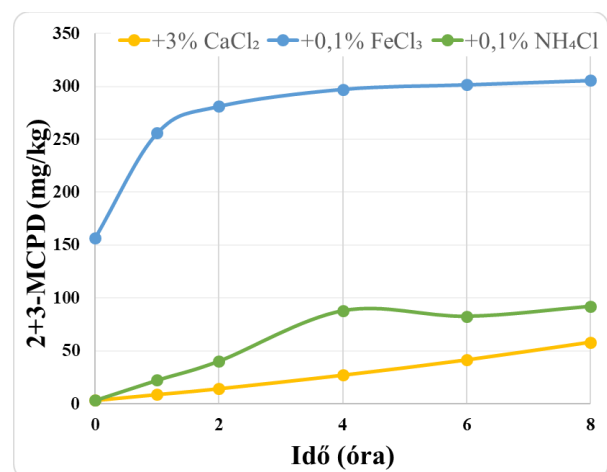


35. ábra: HOSO olaj 3-MCPD/2-MCPD-észter aránya 180 °C-os hevítések során (3% NaCl, 3% KCl, 3% CaCl₂, 0,1 % NH₄Cl és 0,1% FeCl₃ jelenlétében)

ERMACORA & HRNCIRIK (2014b) szerint a 3-MCPD-észterek egyik bomlási útvonala az izomerizáció, amely 2-MCPD-észtert eredményez. KUHLMANN (2011) is ezzel magyarázta a 3-MCPD/2-MCPD-észterek arányának csökkenését a dezodorálási kísérletei során, miközben az összes MCPD-észter koncentráció folyamatosan növekedett. A klórsókkal végzett kísérleteimben az MCPD-észterek fent bemutatott eltérő képződési dinamikát is magyarázhatja az izomerizáció jelensége. A 3-MCPD-észterek képződése javarészt a kísérletek elején történt meg, míg a 2-MCPD-észterek koncentrációja a teljes reakcióidő során folyamatos növekedést mutatott. A 2-MCPD- és 3-MCPD-észterek összekoncentrációját a 36. és a 37. ábra mutatja be.



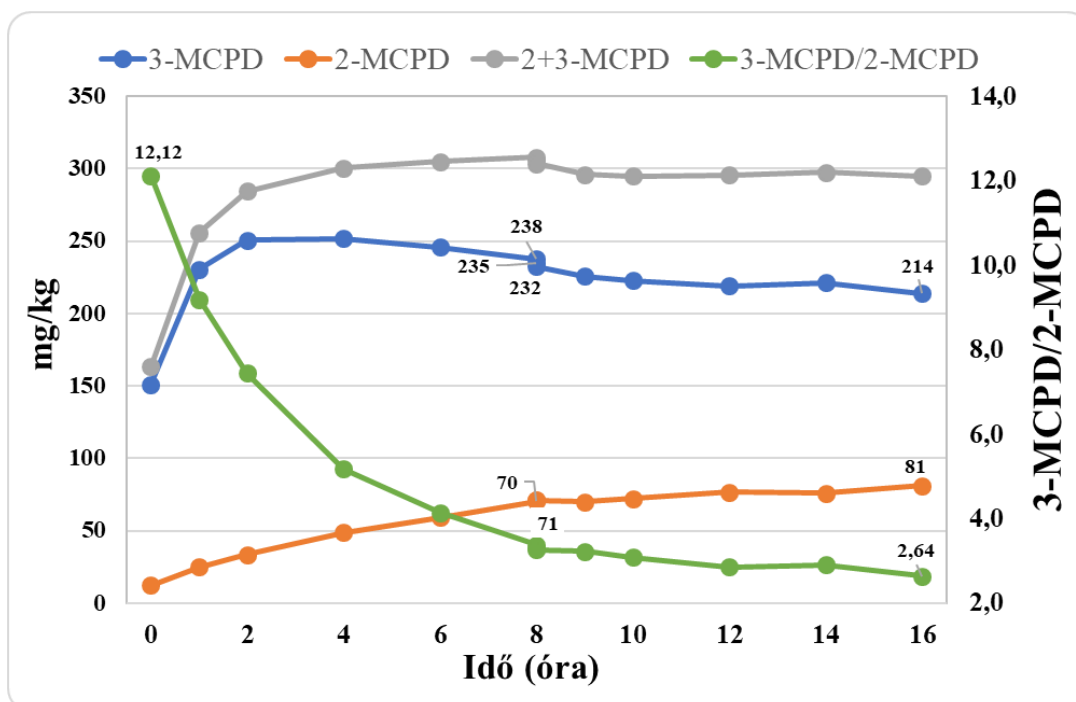
36. ábra: HOSO olaj összes MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (kontroll, 3% NaCl és 3% KCl jelenlétében)



37. ábra: HOSO olaj összes MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% CaCl₂, 0,1 % NH₄Cl és 0,1% FeCl₃ jelenlétében)

A kálium-klorid, ammónium-klorid és vas(III)-klorid esetén a reakcióidő felétől (4 órától) az összes MCPD-észter koncentráció stagnál. Ezzel szemben a 3-MCPD/2-MCPD-észterek aránya folyamatos csökkenést mutatott egészen a hőkezelési idő végéig. Ennek háttérében a glicerinvázon lévő szénatomok eltérő hozzáférhetősége állhat. Az sn-2 pozícióban lévő szénatom kevésbé reakcióképes, ezért a hőkezelési kísérletekben a klór először a könnyebben támadható sn-1 és sn-3 szénatomokra tud kapcsolódni, így a hőkezelés elején a 3-MCPD-észterek koncentrációjának növekedése gyorsabb. Közben a 2-MCPD-észterek közvetlen képződése is elindul kisebb reakciósebességgel, de emellett a folyamat előrehaladtával a 3-MCPD-észterekből izomerizációval is képződik. Az sn-2 szénatom nehezebben hozzáférhető, de a kialakult 2-MCPD-észterben a klór kötődése stabilabb is lesz, mint a 3-MCPD-észterben, ahol a klór valamelyik külső szénatomon helyezkedik el. Ezért a 2-MCPD-észterek koncentrációja nem ér el maximális értéket és nem kezd csökkenni a reakció során. (BOGNÁR et al. 2020)

Ennek a megállapításnak a további vizsgálatához a legnagyobb katalizáló hatású sóval hosszabb kísérletet is végeztem. A vas(III)-klorid esetén 2x8 órára növeltem a reakcióidőt a következőképpen: az első 8 óra leteltével a 180 °C-os olajból mintát vettem, majd hagytam az olajat szobahőmérsékletűre lehűlni, és állni másnap reggelig (kb. 15 óra). Következő nap felmelegítés előtt mintát vettem, majd felmelegítettem 180 °C-ra, ez volt a $T_{0,2}$ időpont és mintát vettem. Ezt követően folytatódott a reakcióidő számítása: 9, 10, 12, 14 és 16 óránál mintáztam. Az eredményeket átlagértékeit a 38. ábra mutatja be.



38. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma és arányai 180 °C-os 16 órás hevítés során 0,1% FeCl₃ jelenlétében

Az első 8 óra reakcióidőt követően, majd a szobahőmérsékleten való 15 óra állás után és az ismételt felmelegítést követően vett minta 3-MCPD-észter koncentrációja közel azonos volt enyhe csökkenéssel (rendre 238, 235 és 232 mg/kg). A 16 óra reakcióidő végére tovább csökkent a 3-MCPD-észterek koncentrációja, így a 2 órás mintához képest, ahol maximum értéket ért el, összesen körülbelül 15%-kal (252 mg/kg-ról 214 mg/kg-ra). A 2-MCPD-észterek koncentrációja a 2x8 órás kísérletben folyamatos növekedést mutatott, függetlenül a 8 óránál történő megszakítástól. A második 8 órában a koncentráció további 10 mg/kg-mal növekedett, végső koncentrációként 80 mg/kg-ot elérve.

A 3-MCPD-észterek lassú és folyamatos csökkenésének és a 2-MCPD-észterek folyamatos növekedésének köszönhetően a kétféle komponens aránya a hőkezelés teljes hosszában folyamatosan csökkent. A reakcióidő végére az arány 2,67 lett. Az összes MCPD-észter koncentrációja a reakcióidő végére enyhén csökkent, amely alátámasztja, hogy a 3-MCPD-észterek koncentrációjának csökkenése nem csak az izomerizációból ered, hanem más bomlási útvonala is végbemegy.

4.2.4. Klór konverziója a reakciók során

Az olajhoz adagolt sómennyiségek klórtartalma a só minőségétől függően eltérő, a klórkoncentrációk a 17. táblázatban találhatóak mg/kg mértékegységben. A klór beépülésének százalékos kiszámításához a következő moláris tömegeket használtam fel:

- $M(3\text{-MCPD})=M(2\text{-MCPD})=110,54 \text{ g/mol}$
- $M(\text{NaCl})=58,44 \text{ g/mol}$
- $M(\text{KCl})=74,55 \text{ g/mol}$
- $M(\text{CaCl}_2)=110,98 \text{ g/mol}$
- $M(\text{FeCl}_3)=162,2 \text{ g/mol}$
- $M(\text{NH}_4\text{Cl})=53,49 \text{ g/mol}$
- $M(\text{Cl})=35,5 \text{ g/mol}$

Az olajhoz adott NaCl-ból származó klórnak mindössze 0,0029%-a volt képes 3-MCPD-észterekbe beépülni, és összesen 0,0035%-ából képződött MCPD-észter. A KCl esetén klórtartalom konverziójának aránya kétszer ekkora volt, rendre 0,0055 és 0,0070%. A NaCl és a CaCl₂ adagolásával körülbelül megegyező mennyiségű klór (rendre 18224 és 19193 mg/kg) került a só-olaj rendszerbe, a kalcium mellett azonban a klór mennyiségének közel 0,1%-a képes volt az olajjal reakcióba lépve MCPD-képzésre.

Az ammónium-kloridból és a vas(III)-kloridból származó klór mennyisége közel azonos volt (rendre 664 és 647 mg/kg). A Fe^{3+} viszont körülbelül háromszor olyan hatékonyan katalizálta az MCPD-képződés, mint az NH_4^+ . A vas(III)-klorid klórtartalmának a 8 órás hevítési kísérlet végére több mint 15%-a MCPD-észter formába került, míg az ammónium-kloridból származó klórnak csak 4,5%-a épült be.

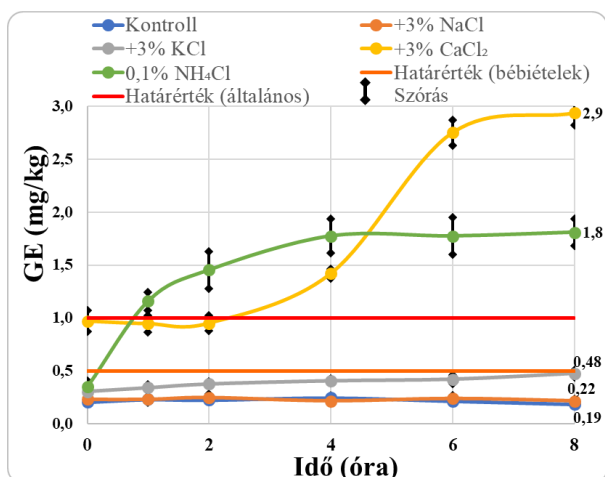
17. táblázat: A klór %-os beépülése a 2- és 3-MCPD-észterekbe a hevítési kísérletek során különböző klórsók mellett

Adagolt só	Mintavétel	Só (mg/kg)	Cl (mg/kg)	Cl 3-MCPD-	Cl 2-MCPD-	Cl MCPD-
	(h)			ben (%)	ben (%)	ben (%)
+3% NaCl	0	30000	18224	0,0003	0,0001	0,0004
	1			0,0007	0,0001	0,0008
	2			0,0015	0,0002	0,0016
	4			0,0022	0,0003	0,0025
	6			0,0027	0,0004	0,0032
	8			0,0029	0,0006	0,0035
	+3% KCl			0	30000	14286
1		0,0037	0,0006	0,0042		
2		0,0052	0,0008	0,0060		
4		0,0059	0,0011	0,0070		
6		0,0057	0,0013	0,0070		
8		0,0055	0,0016	0,0070		
+3% CaCl₂		0	30000	19193		
	1	0,0135			0,0013	0,0148
	2	0,0218			0,0023	0,0241
	4	0,0399			0,0055	0,0453
	6	0,0599			0,0095	0,0693
	8	0,0822			0,0150	0,0971
	+0,1% FeCl₃	0			1000	657
1		11,57	1,25	12,82		
2		12,37	1,69	14,06		
4		12,40	2,46	14,86		
6		12,20	2,97	15,17		
8		11,82	3,41	15,23		
+0,1% NH₄Cl		0	1000	664		
	1	0,99			0,08	1,08
	2	1,80			0,15	1,95
	4	3,81			0,47	4,28
	6	3,55			0,35	3,90
	8	3,82			0,64	4,46

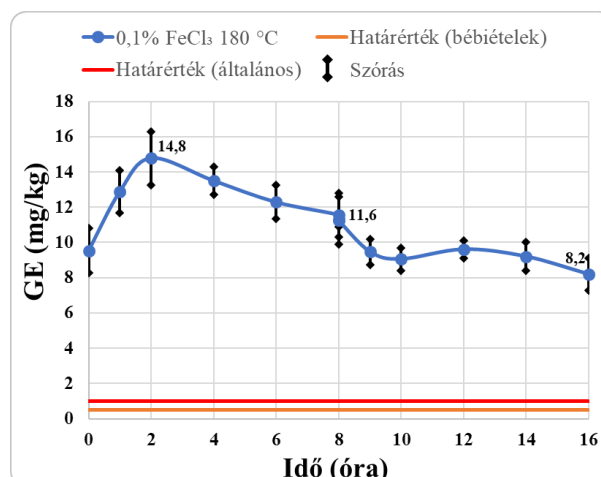
4.2.5. GE képződés

Korábbi kutatások alapján – ahogyan az irodalmi áttekintésben is részletezésre került – a glicidil-észterek prekursorai nem egyeznek meg az MCPD-észterek prekursoraival: nincs szükség klórdonorra a kialakulásukhoz. Ráadásul a GE kialakulásához szükséges hőmérséklettel (200 °C felett) az olaj elsősorban a dezodorálás során találkozhat, a sütési hőmérséklet (150-190 °C) a kialakulásukhoz nem elegendő. A klórsókkal végzett hőkezelési kísérletek során mégis indokolt a GE vizsgálata is, hiszen az MCPD és GE egymás közötti konverzióját már korábbi tudományos munkák igazolták magasabb hőmérsékleteken (VELÍŠEK et al. 2002, RAHN & YAYLAYAN 2011).

A különböző klórsókkal végzett kísérletek eredményeit a 39. és 40. ábra mutatja be. Mivel az MCPD-észterek vizsgálatakor a hagyományos és a nagy olajsavtartalmú napraforgóolaj (HOSO) között nem találtam szignifikáns eltérést, ezért csak a HOSO olajjal végzett kísérletek GE eredményeit elemeztem. A kiinduló HOSO étolaj GE tartalma 0,19 mg/kg volt.



39. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során (kontroll, 3% NaCl, 3% KCl, 3% CaCl₂ és 0,1% NH₄Cl jelenlétében)



40. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os 16 órás hevítés során (0,1% FeCl₃ jelenlétében)

A GE képződés mértéke a kísérletekben jelentősen eltér a klórsók minőségétől függően. A kontroll és a konyhasóval végzett kísérletek során a GE növekedés elhanyagolható volt, a legmagasabb érték mindkét esetben 0,25 mg/kg. A két eredmény sorozaton elvégzett statisztikai próba szerint nincs szignifikáns eltérés a kontroll és a 3% NaCl adagolásának értékei között ($p > 0,05$). WONG és munkatársai (2017a és 2017b) hasonló megállapításra jutottak különböző koncentrációjú sóoldatokba áztatott és kezelés nélküli csirkemell és burgonyachips sütése során. Eredményeik szerint nagyobb eltérés volt a NaCl-dal és anélkül végzett kísérleteikben az itt bemutatottakkal szemben, de kísérleteikben a valódi élelmiszer mátrixhatása is szerepet játszott, és a különbségek

még így sem voltak szignifikánsak. A mátrixhatás további bizonyítéka, hogy míg a csirkemell sütése során a GE tartalom folyamatosan csökkent, addig a burgonyachips sütésekor növekedett a sütési ciklus növelésével. Az anomália oka lehet azonban az is, hogy a GE meghatározáshoz alkalmazott analitikai módszer során a mintaelőkészítés okozhat további 3-MBPD képződést, amely a GE felülbecslését eredményezheti. Az általam végzett kísérletekben, ahol csak só adtam az olajhoz, a GE értékek a teljes reakcióidő alatt stagnáltak.

A 3% KCl adagolása viszont már egyértelműen GE növekedést okozott, a 8 órás kísérlet végére 0,48 mg/kg koncentrációt ért el, amely még mindig a szigorúbb, bébiételekben felhasználható zsírok és olajok határértéke (0,5 mg/kg) alatt van. A 3-MCPD-észterekkel ellentétben a GE koncentrációban a KCl folyamatos növekedést okozott a teljes reakcióidőt tekintve.

A nagyobb katalizáló hatású sóknál viszont mindkét határértéket átlépi a GE koncentráció. A 3% kalcium-kloriddal és a 0,1% ammónium-kloriddal végzett kísérletek során kapott eredmények nagyságrendileg megegyeznek, de az időbeli alakulás eltér egymástól. A CaCl_2 esetén a 2 órányi hevítés során a koncentráció stagnált (0,95 mg/kg), majd 4 órától kezdve növekedett a kísérlet végéig, ahol 2,9 mg/kg-ot ért el. A dinamika alapján hosszabb reakcióidő alkalmazásával a koncentráció tovább növekedett volna. Ezzel szemben az NH_4Cl adagolásánál a kísérlet első felében folyamatos növekedés látható, és 4 órát követően a GE koncentráció stagnált 1,8 mg/kg értéken. Az eredmények alapján a két só viselkedése a GE és a 3-MCPD-észterek képződésének szempontjából hasonlóságot mutat, hiszen a 3-MCPD-észterek koncentrációja is hasonló lefutású görbékkel ábrázolható (32. ábra).

Legnagyobb katalizáló hatása a GE képződés esetén is a vas(III)-kloridnak volt. Ennek eredményeit a 40. ábra mutatja. A GE koncentráció is elért egy maximális értéket ugyancsak 2 óránál, ahogyan a 3-MCPD-észterek koncentrációja is, amelyet követően folyamatosan csökkent a GE tartalom az olajban. A csökkenés mértéke azonban nagyobb, mint a 3-MCPD-észterek esetén volt. Már az első 8 órát követően a 2 órás maximumhoz képest 22%-kal csökkent, 16 órát követően pedig összesen 45%-kal volt alacsonyabb a GE tartalom. A 8 óránál, a hűtés után és az ismételt felmelegítésnél vett minta GE tartalma közel azonos volt (rendre: 11,6, 11,2 és 11,3 mg/kg). A második 8 órás hevítés során a reakció idő közepén (2-6 óráig, azaz a teljes reakcióidőt számolva 10-14 óráig) a GE koncentráció stagnált, majd a hőkezelés végén ismét csökkent. A GE koncentráció csökkenése a klór jelenlétével is magyarázható, ahogyan ezt korábbi tudományos munkákban is olvashatjuk, ahol a GE csökkenést a 3-MCPD-észterek képződése okozta (SHIMIZU et al. 2013a).

ANIOŁOWSKA & KITA (2015) szintén a GE tartalom csökkenéséről számolt be hosszú sütési idejű kísérleteik során. Repce-, pálmaolein és pálmaolajban a csökkenés mértéke 24 óra után

rendre 19, 38 és 44% volt, és 40 órányi sütést követően pedig rendre 47, 67 és 78% volt. Mivel a kiinduló étolajok GE tartalma magas volt (0,80-25,34 mg/kg), az eredményeik alapján úgynevezett endogén GE képződést, azaz a sütés során újonnan létrejövő GE-t nem említenek. Ugyanerre a következtetésre jutottak BEN HAMMOUDA és munkatársai (2017) is olíva- és pálmaolaj keverékekben való sütés során, ahol a kiinduló GE koncentrációk szintén magasabbak voltak (1,5-4,0 mg/kg). A GE endogén képződését cáfolta DINGEL & MATISSEK (2015) is burgonyachips ipari sütése során HOSO olajban, de sem az olajban, sem pedig a burgonyachipsben nem tapasztaltak csökkenést az olaj 24 órás felhasználása során.

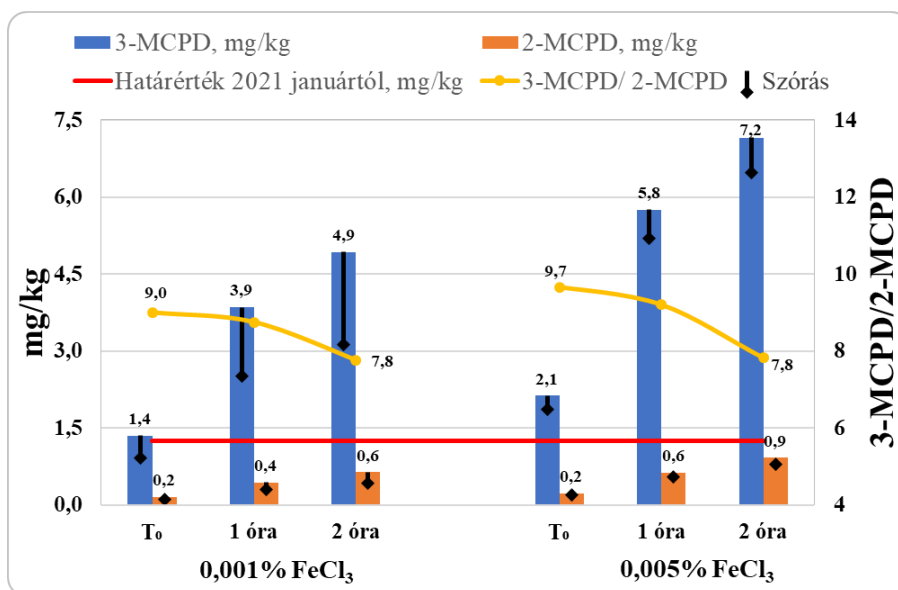
Az általam vizsgált sók jelenlétében a legtöbb esetben sütési hőmérsékleten mégis képződött GE a fent bemutatott eredményeim szerint. Mivel közvetlenül trigliceridből nem tud képződni, csak mono- vagy digliceridből, ezért a hevítés során előbb a prekursoroknak kell kialakulnia vagy más útvonalon kell képződnie. A kísérleteket azonban víz hozzáadása nélkül végeztem, így a hidrolízis csekély mértékben mehetett végbe, ahogyan ezt HOUHOULA és munkatársai (2003) is bemutatták. Másrészt, ha a hidrolízis végbe is ment, a GE kialakuláshoz szükséges hőmérsékletet a hevítési kísérlet során alkalmazott 180 °C nem biztosította. Egyik lehetséges alternatív útvonal a 3- és 2-MCPD-észterek egymás közötti konverziója lehet, hiszen az izomerizáció GE köztitermék képződésével történik. További opciók lehetnek a CHENG és munkatársai (2017b) által bizonyított mechanizmusok: Fe^{3+} által katalizált útvonalak, egyrészt a lipid-oxidáció során szabad-gyökök által közvetítve, másrészt közvetlenül ciklikus aciloxónium gyökös köztitermék képződésén keresztül. Kísérleteiket 200 °C-on végezték, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ felhasználásával, tehát klórt nem vittek a rendszerbe, a modell olaj rendszerekben sem DAG, sem MAG nem volt jelen, így ezekből nem képződhetett GE. Az általam végzett kísérletekben ahogyan a Fe^{3+} katalizálta a folyamatokat, feltehetően a Ca^{2+} és az NH_4^+ is képes volt rá, de egy nagyságrenddel kisebb mennyiségű GE-t eredményezve.

4.3. FeCl_3 koncentráció hatásának vizsgálata

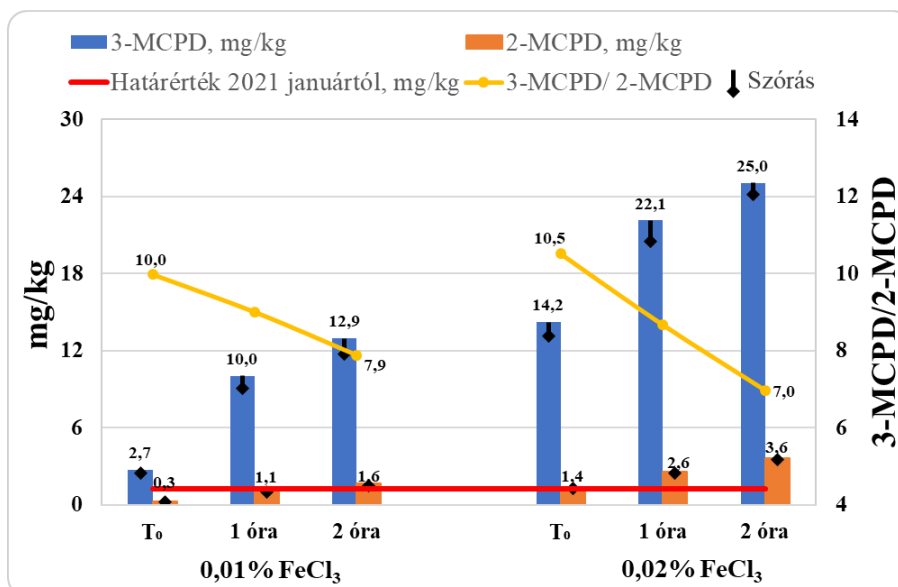
A fenti eredmények a vas(III)-klorid kiemelkedő katalizáló hatását mutatták be, ezért a további kísérletekben ezzel a klórsóval folytattam a vizsgálatokat. A koncentráció hatásának vizsgálatához a 9. táblázat (Hőkezelési kísérletterv II. blokk) szerint végeztem a kísérleteket. A reakcióidő ezekben a kísérletekben 2 óra volt, mivel a vas(III)-kloriddal végzett 8 órás kísérletekben 2 óránál érte el a maximumpontot, ezt követően stagnált vagy csökkent a 3-MCPD-észterek koncentrációja.

4.3.1. MCPD-észterek képződése

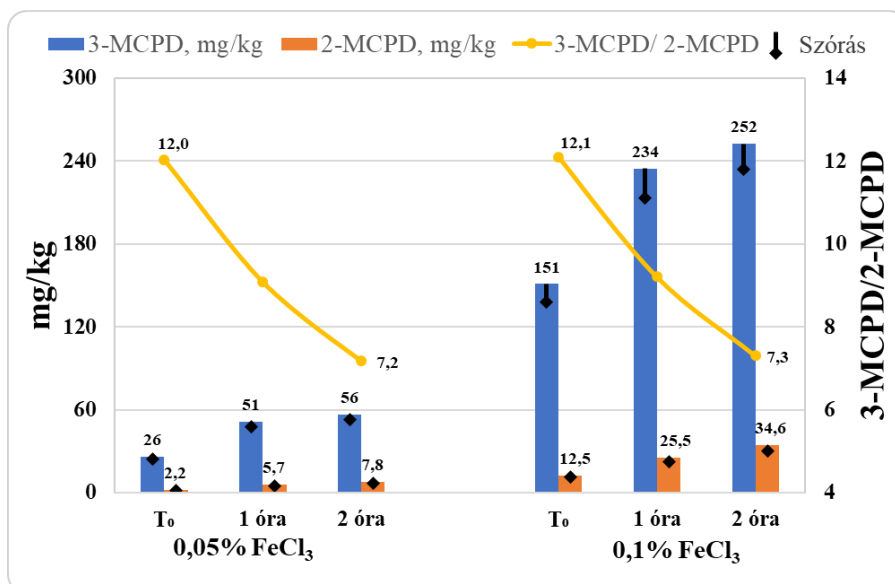
A 0,001-0,5% FeCl_3 adagolások mellett a párhuzamosan végzett kísérletek MCPD átlagértékeit és szórásait a 41-44. ábrák mutatják be 0, 1 és 2 órát követően.



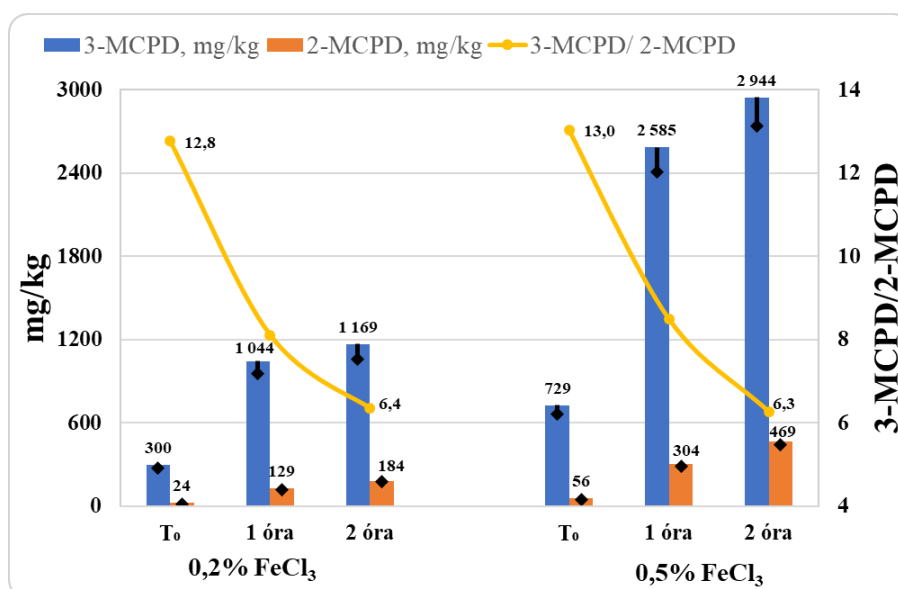
41. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,001 és 0,002% FeCl_3 jelenlétében



42. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,01 és 0,02% FeCl_3 jelenlétében



43. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,05 és 0,1% FeCl₃ jelenlétében



44. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,2 és 0,5% FeCl₃ jelenlétében

A 0,001% FeCl₃ adagolás esetén a 3-MCPD-észterek koncentrációja már a T₀ időpontban meghaladta (1,4 mg/kg) a 2021 január elsejétől hatályos határértékeket, amely általános felhasználás esetén 1,25 mg/kg, bébiételekben való felhasználás esetén 0,75 mg/kg. Ennél az adagolásnál 4 párhuzamos kísérletet végeztem, mivel nagy volt az FeCl₃ bemérés bizonytalansága, amely 26,4-29,9%-os szórást eredményezett a 3-MCPD-észterek koncentrációjára nézve, ezért ennél alacsonyabb koncentrációval nem végeztem kísérleteket. A 2 órás reakcióidő végére közel 5 mg/kg koncentrációt ért el a legalacsonyabb adagolás esetén is (41. ábra). A legkisebb adagolások esetén az FeCl₃ koncentráció egy nagyságrendnyi növekedése (0,001%-ról 0,01%-ra) kevesebb, mint egy nagyságrendnyi 3-MCPD-észter koncentráció növekedést eredményezett (rendre 4,9 mg/kg és 12,9 mg/kg). Nagyobb adagolások esetén az egy nagyságrendnyi FeCl₃

növelés viszont hússzorosára (0,01%-ról 0,1%-ra, rendre 12,9 mg/kg és 252 mg/kg) vagy akár ötvenszeresére (0,05%-ról 0,5%-ra, rendre 56 mg/kg és 2944 mg/kg) emelte a 2 órás reakcióidő végére a 3-MCPD-észterek mennyiségét.

Hasonló arányok figyelhetők meg a 2-MCPD-észterek esetén is, viszont a vas(III)-klorid kis és nagy adagolása között nagyobb különbségek vannak. A legnagyobb adagolásnál (0,5%) már hatvenszoros növekedés olvasható le az egy nagyságrenddel kisebb FeCl₃ adagoláshoz (0,05%) képest (rendre 468 mg/kg és 7,8 mg/kg).

A felmelegítés során minden adagolás esetén elindult a 3-MCPD- és a 2-MCPD-észter képződése. T₀ időpontban a 3-MCPD-észterek koncentrációja a végső koncentrációhoz képest 20,8-59,8%-ot ért el, a 2-MCPD-észterek esetén alacsonyabbak az értékek, 11,9-37,6% között voltak (18. táblázat). A 0,02-0,1%-os adagolásoknál volt a legmagasabb mindkét vizsgált komponensnél ez az arány. A nagyobb FeCl₃ adagolású (0,02%≤) kísérletekben az 1 órás mintákban a 3-MCPD-észtereknek már a 90%-a kialakult (87,8-92,9%), míg az alacsonyabb adagolásoknál 80% körüli volt az arány (77,6-80,4%). A kisebb vas(III)-klorid koncentrációk esetén a 3-MCPD-észter képződésének dinamikája eltér, a reakciósebesség a 2. órában kisebb mértékben csökkent, mint a nagyobb adagolások esetében. Feltételezhető, hogy a koncentráció maximuma hosszabb reakcióidőt alkalmazva nem 2 óránál, hanem később lett volna, ahogyan a korábban bemutatott kísérletekben a kálium-klorid és az ammónium-klorid esetén is volt. A 2-MCPD-észterek képződésének sebessége hasonló tendenciát mutat, mint a korábbi kísérletek eredményei. Ugyan a 2. órában a reakciósebesség minden adagolás esetén valamelyest csökkent, de ez a csökkenés az adagolástól független volt.

18. táblázat: 3-MCPD-, 2-MCPD- és összes MCPD-észterek aránya T₀ és 1 óra után a 2 órás mintákhoz viszonyítva a hevítési kísérletek során különböző FeCl₃ adagolások mellett

FeCl ₃ adagolás (%)	3-MCPD (%)		2-MCPD (%)		Σ MCPD (%)	
	T ₀	1 óra	T ₀	1 óra	T ₀	1 óra
0,001	27,4	78,1	23,6	69,3	27,0	77,1
0,005	29,7	80,4	24,0	68,3	29,1	79,0
0,01	20,8	77,6	16,5	68,0	20,4	76,6
0,02	56,7	88,3	37,6	71,0	54,3	86,2
0,05	46,0	91,5	27,4	72,3	43,7	89,1
0,1	59,8	92,9	36,1	73,7	56,9	90,6
0,2	22,2	89,3	12,8	69,9	21,0	86,7
0,5	21,4	87,8	11,9	64,8	20,1	84,6

4.3.2. 3-MCPD/2-MCPD-észterek aránya

A 3-MCPD-észterek és a 2-MCPD-észterek koncentrációjának aránya egymáshoz képest a reakcióidő előrehaladtával hasonlóképpen alakult, mint a korábban bemutatott kísérletekben: mindegyik adagolás esetén csökkenést mutatott. Különbség van azonban a csökkenés mértékében. A legkisebb FeCl_3 adagolások esetén (0,001 és 0,005%) a T_0 időpontban az arány 10 alatt maradt (rendre 9,0 és 9,7), melyek a reakcióidő végére – rendre 1,2-del és 1,9-del csökkentek (19. táblázat). A legmagasabb arány T_0 időpontban a legnagyobb FeCl_3 adagolásnál jelentkezett, itt 13,0 volt az értéke, és ennél az adagolásnál csökkent a legalacsonyabb értékre a reakcióidő végére.

Általánosan elmondható, hogy minél nagyobb volt a FeCl_3 adagolása, annál magasabb volt a T_0 időpontban számolt 3-MCPD/2-MCPD-észter arány, míg a 2 órás mintákban annál alacsonyabb volt ez az arány. Ebből adódóan a nagyobb vas(III)-klorid adagolások esetén ($0,05\% \leq$) a 3-MCPD/2-MCPD arányának csökkenése a 2 órás reakcióidő elteltével lényegesen nagyobb volt, mint a kisebb adagolású kísérletekben. Ez azt jelenti, hogy a 2-MCPD-észterek képződésének sebessége a reakcióidő előrehaladtával arányaiban megnövekedett a 3-MCPD-észterek képződési sebességéhez képest. A 3-MCPD-észterek koncentrációja mindegyik adagolás esetén folyamatosan növekedett, de feltételezhető, hogy az izomerizáció ugyanúgy elkezdődött 2-MCPD-észtert eredményezve, mint a hosszabb kísérletek során, viszont az izomerizáció sebessége lényegesen kisebb volt, mint a 3-MCPD-észter képződésének sebessége.

19. táblázat: 3-MCPD/2-MCPD észterek aránya a hevítési kísérletek során különböző FeCl_3 adagolások mellett

FeCl ₃ adagolás (%)	3-MCPD/2-MCPD arány		
	T ₀	2 óra	Δ(T ₀ -2 óra)
0,001	9,0	7,8	1,2
0,005	9,7	7,8	1,9
0,01	10,0	7,9	2,1
0,02	10,5	7,0	3,5
0,05	12,0	7,2	4,8
0,1	12,1	7,3	4,8
0,2	12,8	6,4	6,4
0,5	13,0	6,3	6,7

4.3.3. A klór konverziója a reakciók során

Ha az adagolt klórsóból származó klór MCPD-észterekbe történő beépülését vizsgáljuk, akkor a 20. táblázatban feltüntetett eredményeket kapjuk. A felhasznált moláris tömegek:

- $M(3\text{-MCPD})=M(2\text{-MCPD})=110,54 \text{ g/mol}$
- $M(\text{FeCl}_3)=162,2 \text{ g/mol}$
- $M(\text{Cl})=35,5 \text{ g/mol}$

20. táblázat: A klór %-os beépülése az MCPD-észterekbe a hevítési kísérletek során különböző FeCl_3 adagolások mellett

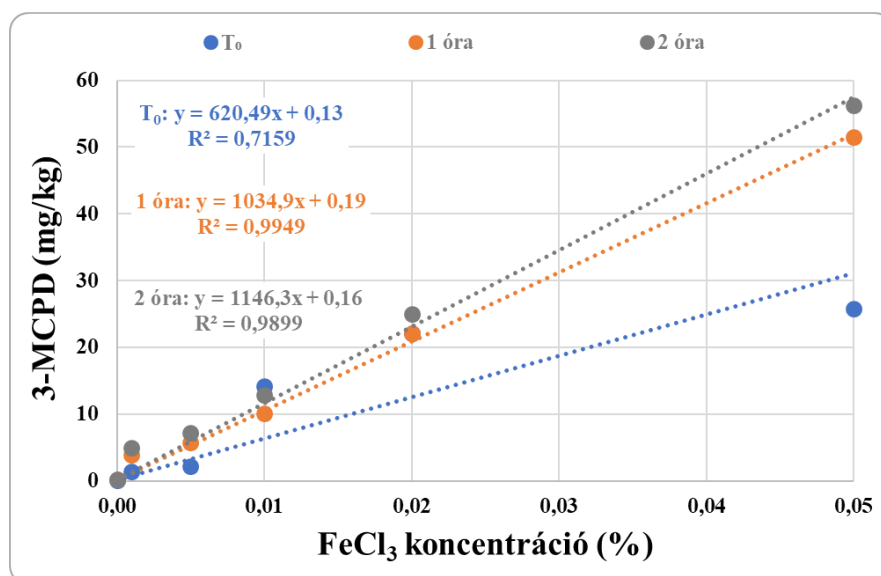
FeCl_3 (%)	Idő	FeCl_3 (mg/kg)	Klór (mg/kg)	Klór 3-MCPD- ben (%)	Klór 2-MCPD- ben (%)	Klór MCPD- ben (%)
0,001	To			6,6	0,7	7,3
	1 óra	10	6,6	18,8	2,2	21,0
	2 óra			24,1	3,1	27,2
0,005	To			2,1	0,2	2,3
	1 óra	50	32,8	5,6	0,6	6,2
	2 óra			7,0	0,9	7,9
0,01	To			1,3	0,1	1,5
	1 óra	100	65,7	4,9	0,5	5,5
	2 óra			6,3	0,8	7,1
0,02	To			3,5	0,3	3,8
	1 óra	200	131	5,4	0,6	6,0
	2 óra			6,1	0,9	7,0
0,05	To			2,5	0,2	2,7
	1 óra	500	328	5,0	0,6	5,6
	2 óra			5,5	0,8	6,3
0,1	To			7,4	0,6	8,0
	1 óra	1000	657	11,5	1,2	12,7
	2 óra			12,3	1,7	14,0
0,2	To			7,3	0,6	7,9
	1 óra	2000	1313	25,5	3,1	28,7
	2 óra			28,6	4,5	33,1
0,5	To			7,1	0,5	7,7
	1 óra	5000	3283	25,3	3,0	28,3
	2 óra			28,8	4,6	33,4

Az eredmények alapján a legnagyobb adagolások (0,2 és 0,5%) esetén volt a legnagyobb arányú konverzió: 3-MCPD-be rendre 28,6 és 28,8%-a, 2-MCPD-be 4,5 és 4,6%-a. A közepes adagolások esetén nem figyelhető meg egyértelmű tendencia a klórbeépülési arány tekintetében. A legkisebb vas(III)-klorid koncentráció is nagy klórbeépülési arányt mutat, de ebben az esetben a hozzáadott FeCl_3 bemérésnek bizonytalanságát és az ebből adódó szórást (közel 30%) figyelembe kell venni.

4.3.4. FeCl_3 küszöbkoncentrációja 3-MCPD-észterekre vonatkozóan

Az FeCl_3 küszöbkoncentrációjának megállapításához a 2021 januártól érvényes 1,25 mg/kg-os határértéket vettem alapul. Mivel ezt az értéket a 3-MCPD-észterek koncentrációja a kísérleteim során minden esetben átlépte, a vas(III)-klorid küszöbkoncentrációját empirikus úton nem tudtam meghatározni. A 3-MCPD-re vonatkozó határérték meghaladásához sztöchiometrikusan számolva 0,4 mg/kg klórra van szükség, amelyet 0,61 mg/kg vas(III)-klorid tud biztosítani. A becsléshez a legkisebb adagolás eredményeit a vas(III)-klorid bemérésének bizonytalansága és a kiugróan magas szórás (közel 30%) miatt nem vettem figyelembe.

A küszöbkoncentráció becslését kétféle módon végeztem el. Az egyikhez a klór konverziójának arányát használtam fel. Ez alapján a 0,005-0,05% közötti adagolások esetén kapott konverziós eredmények szélső értékeivel számoltam, és az FeCl_3 küszöbkoncentráció elhelyezkedésének becsült tartományát számítottam ki. T_0 időpontban a konverzió a 0,005-0,05%-os adagolások esetén 1,3-3,5% között volt (20. táblázat), ezek alapján a küszöbkoncentráció 17,4-46,9 mg/kg közötti tartományban van; 1 óránál 4,9-5,6% közötti volt a konverzió, ami 10,9-12,4 mg/kg közötti tartományt jelent; míg 2 óránál 5,5-7,0 % között volt a konverzió, ami 8,7-11,1 mg/kg közötti tartományt jelent.



45. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,005-0,05% FeCl_3 jelenlétében, T_0 , 1 és 2 óra után

A 3-MCPD-észterek mennyisége és az adagolt FeCl_3 mennyisége között ugyanezeknél az adagolásoknál (0,005-0,05%) 1 és 2 órát követően jó közelítéssel lineáris kapcsolatot lehet felírni (45. ábra). T_0 időpontban a lineáris összefüggés kevésbé szoros ($R^2=0,7159$). A regressziós egyenes illesztésénél a kontroll kísérlet során kapott eredményeket is figyelembe vettem, és az y-tengelyen lévő metszéspontot is a kontroll kísérlet eredménye alapján állítottam be. Az illesztett

egyenesek egyenlete alapján számolt értékeket a 21. táblázat tartalmazza. A becslés eredménye szerint a küszöbkonzentráció 1 órás hevítés esetén 10,2 mg/kg és 2 óránál 9,5 mg/kg. A kísérletsorozatban pont ez az adagolás volt a legkisebb, de a kísérleti eredmények szerint ezzel az adagolással is a határérték feletti mennyiségű 3-MCPD-észter képződött.

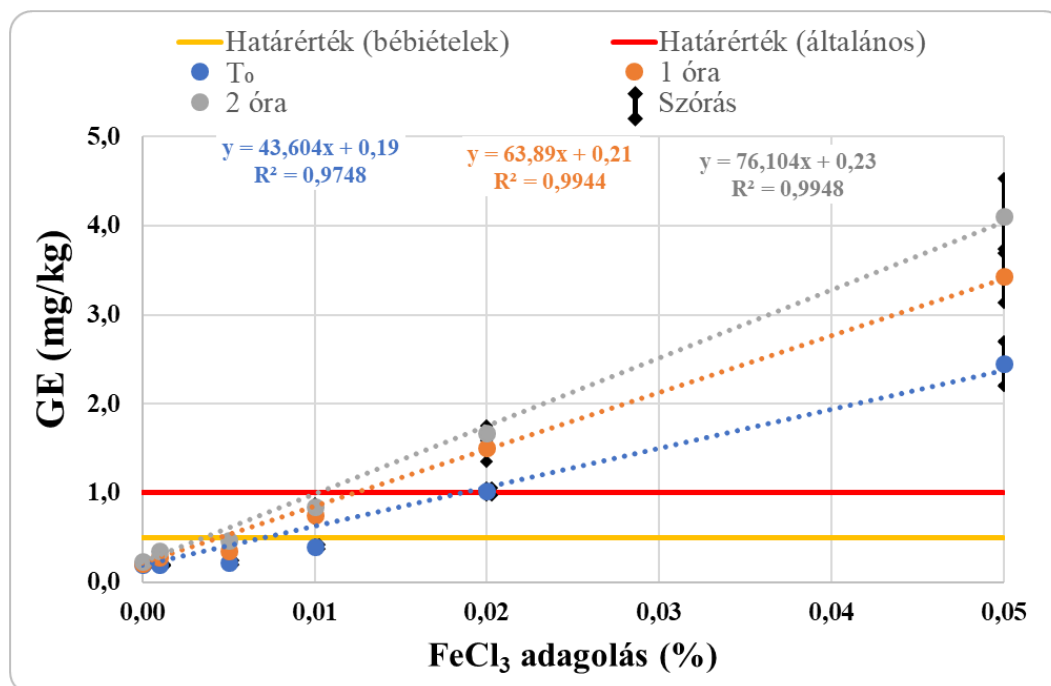
21. táblázat: Az FeCl₃ küszöbkonzentráció becsült értékei a hevítési idő szerint a 3-MCPD-észter képződés szempontjából, a klórkonverzió és a regressziós egyenes alapján

Hevítés ideje (óra)	Becsült FeCl ₃ küszöbkonzentráció (mg/kg)	
	Klórkonverzió alapján	Regressziós egyenes alapján
0	17,4-46,9	18,1
1	10,9-12,4	10,2
2	8,7-11,1	9,5

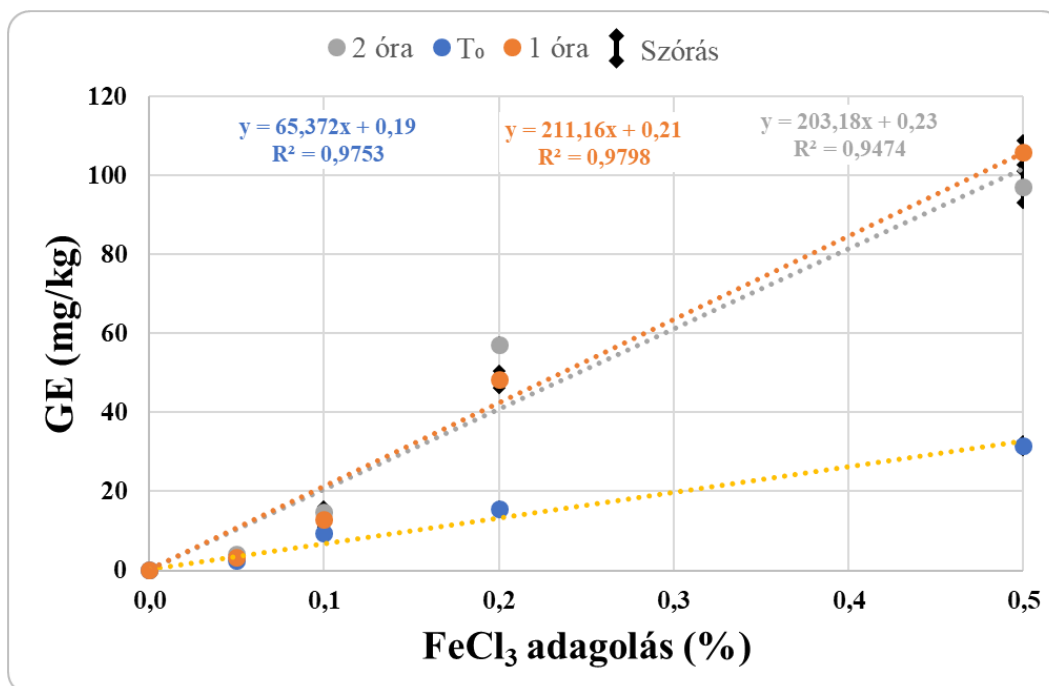
Amennyiben a metszéspont beállítása nélkül, illetve a 0,001%-os adagolás eredményeinek bevonásával illeszttem a regressziós egyeneseket, T₀ időpontban, valamint 2 órát követően 3-MCPD-észterek koncentrációja FeCl₃ adagolása nélkül is átlépi a határértéket az egyenesek egyenletei szerint. Az erre vonatkozó eredményeket és a küszöbkonzentráció becsléseit a mellékletek M59-M61. ábrák és az M24. táblázat tartalmazza.

4.3.5. GE képződés és a FeCl₃ küszöbkonzentrációja GE-re vonatkozóan

A 0,001-0,5% FeCl₃ adagolások mellett a párhuzamosan végzett kísérletek GE átlagértékeit és szórásait a 46-47. ábrák mutatják be 0, 1 és 2 órát követően.



46. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0-0,05% FeCl₃ jelenlétében, T₀, 1 és 2 óra után



47. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0,05-0,5% FeCl₃ jelenlétében, T₀, 1 és 2 óra után

GE képződés sebessége minden adagolás esetén a reakcióidő első órájában nagyobb volt, mint a második órában. A 0,5%-os adagolás esetén a 2. órában a GE degradáció meghaladta a GE képződés sebességét, így a koncentráció a 2. óra után alacsonyabb lett az 1 órás mintához képest (47. ábra).

A kisebb koncentrációban (0,001-0,01%) adagolt FeCl₃ jelenlétében a GE tartalom a 2 órás kísérletekben ugyan folyamatosan növekedett, de a reakcióidő végére sem érte el a 2018/290 EC rendelet szerinti határértéket (1 mg/kg). A legkisebb adagolásoknál (<0,01%) még a szigorúbb, bébiételekben való felhasználás esetén hatályos 0,5 mg/kg-ot sem. A vas(III)-klorid 0,01% feletti adagolásával viszont már a felmelegítési idő alatt meghaladta az 1 mg/kg-ot. Az eredmények alapján a GE képződésre vonatkozóan az FeCl₃ küszöbkoncentrációja 0,01-0,02% között van (100-200 mg/kg), ami 34-68 mg/kg Fe³⁺ iont jelent.

Az FeCl₃ koncentrációja és a képződő GE mennyisége között a kis és nagy FeCl₃ adagolások szétválasztásával regressziós egyenes illeszthető az adatokra. Az illesztésnél a kontroll minta GE koncentrációját is figyelembe vettem, és az y-tengelyen a metszéspontokat is a kontroll minta értékei alapján állítottam be. A kontroll minta nélkül illesztett egyeneseket és eredményeket a Mellékletek M62-M65. ábrái és az M25. táblázata mutatja be. A kisebb adagolásoknál a lineáris kapcsolat az FeCl₃ és a GE koncentrációja között az 1 órás és 2 órás minták esetén szoros, az R² értékek 0,99 feletti (46. ábra). Ezzel szemben a nagyobb adagolások esetén a lineáris kapcsolatok nem ilyen egyértelműek, az R² értékek alacsonyabbak (47. ábra). Az illesztett

egyenesek egyenlete alapján az 1 mg/kg-os határértékekhez tartozó FeCl_3 küszöbkoncentrációkat az idő függvényében a 22. táblázat tartalmazza. A számolások alapján 1 órás 180 °C-os hevítés esetén az 1 mg/kg-os GE határértékhez tartozó Fe^{3+} ion és a FeCl_3 küszöbkoncentráció rendre 42,6 mg/kg és 123,7 mg/kg, 2 órás hevítésnél pedig rendre 34,8 mg/kg és 101,2 mg/kg.

22. táblázat: Az FeCl_3 küszöbkoncentráció becsült értékei a hevítési idő szerint a GE képződés szempontjából a 0-0,05% FeCl_3 adatokra illesztett egyenes alapján

Hevítés ideje (óra)	FeCl_3 küszöbkoncentrációja (mg/kg)	Fe^{3+} küszöbkoncentrációja (mg/kg)	R ² érték
0	185,8	64,0	0,9748
1	123,7	42,6	0,9944
2	101,2	34,8	0,9948

4.4. Hőmérséklet hatásának vizsgálata 0,1% FeCl_3 adagolással

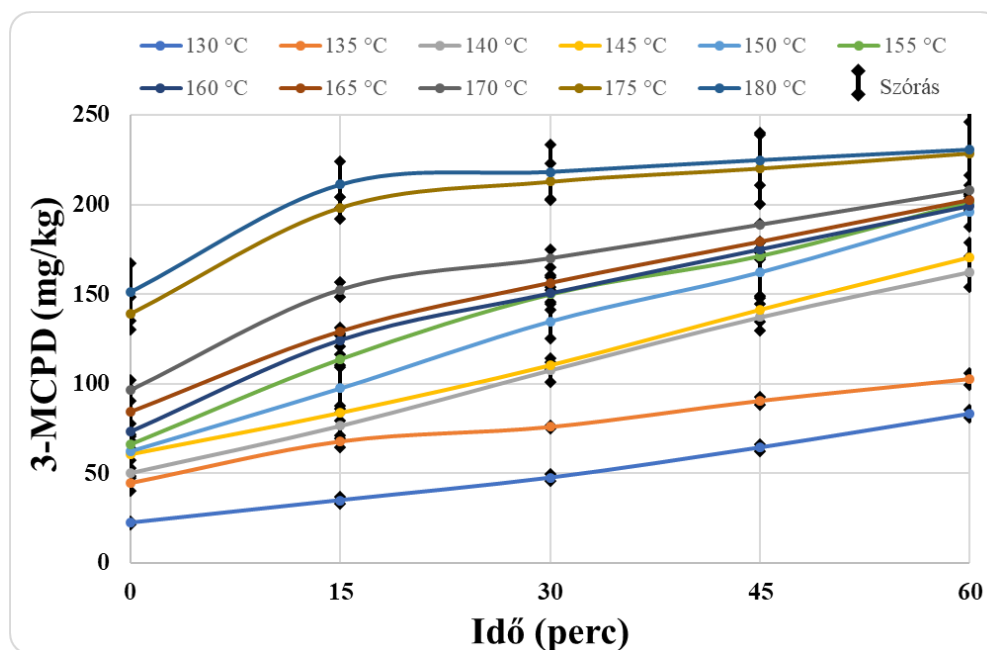
A hőmérséklet hatásának vizsgálatához 0,1% vas(III)-kloridot adagoltam az olajhoz, és 130-180°C-ig 5 °C-onként végeztem kísérleteket. A hőmérséklet-tartomány kiválasztásában szerepet játszottak korábbi szakirodalmi adatok is, amely szerint a 3-MCPD-észterek képződésének küszöbhőmérséklete 140 °C (DE KOCK et al. 2016). Mivel a fenti eredményeim azt bizonyították, hogy a 3-MCPD-észterek képződése a reakcióidő elején a leggyorsabb, a kísérletek reakcióideje ebben az esetben 1 óra volt, és T_0 -t követően gyakrabban, 15 percenként vettem mintát. A különböző célhőmérsékleteknek megfelelően a felmelegítési idő is különböző volt, az 5 °C-onkénti eltérés körülbelül 0,5 perc különbséget jelentett. A hőmérséklet hatásának megfigyelése mellett a rövid reakcióidők hatását is vizsgáltam.

4.4.1. MCPD-észter képződés

A 3-MCPD-észterek és a 2-MCPD-észterek eredményeit a 48-53. ábrák mutatják be.

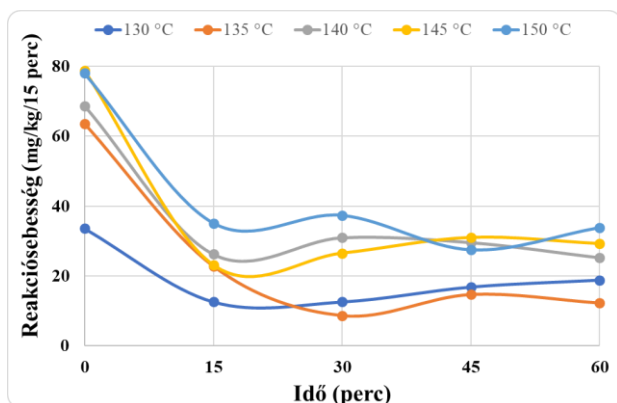
A 48. ábra szerint, amelyen a párhuzamosan végzett kísérletek átlagértékei és szórásai vannak feltüntetve, a 3-MCPD-észterek koncentrációja növekedett mind a hőmérséklet növelésével, mind a reakcióidő előrehaladtával. DE KOCK és munkatársai (2016) szerint a küszöbhőmérséklet 140°C a 3-MCPD-észterek képződésének tekintetében, azonban munkájukban ezt elsősorban a dezodorálás folyamatára vonatkoztatták. Amennyiben megfelelően működnek a finomítási sorozat lépései a dezodorálást megelőzően, a dezodorálóba belépő olaj klórtartalma, valamint a katalizáló hatású anyagok mennyisége igen csekély. Mivel a vas(III)-klorid katalizáló hatása már bebizonyosodott, ezért a küszöbhőmérséklet kérdése is felmerül katalizátor hozzáadása mellett. Az eredmények alapján a teljes vizsgált hőmérséklet-tartományban (130-180 °C) végbemegy a 3-MCPD-észterek képződése, de a koncentráció ugrásszerűen megnő 140 °C-nál a reakcióidő

végére: 135 °C-on 103 mg/kg, 140 °C-on pedig már 162 mg/kg. Újabb kisebb ugrások 150 és 175 °C-nál tapasztalhatók: 1 óránál 145 és 150 °C-on rendre 170 és 196 mg/kg, 170 és 175 °C-on rendre 208 és 228 mg/kg volt a 3-MCPD-észterek koncentrációja (48. ábra). A vizsgált hőmérséklet-tartományban tehát nincs küszöbhőmérséklet a 3-MCPD-észterek határtértékét tekintve, 0,1% FeCl₃ adagolás mellett a sütési hőmérsékleten a 3-MCPD-észter képződése mindenképpen végbemegy.

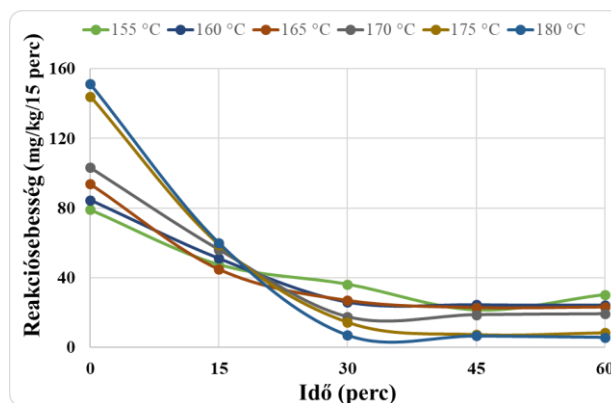


48. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékleten történő hevítések során 0,1% FeCl₃ jelenlétében

A képződés dinamikáját vizsgálva a különböző hőmérsékleteken eltérés látható. A 49. és 50. ábra a 15 percenként képződő 3-MCPD-észterek okozta koncentráció-növekedést mutatja be, ahol a 0 perces eredményeket (T_0) a felmelegítési periódus hosszával korrigáltam, azaz 130-180 °C között 5 °C-onként 0,5 perces eltéréssel számoltam. A korrigálás nélküli diagramokat a Melléklet M66. és M67. ábrái mutatják be. Alacsonyabb hőmérsékleteken a felmelegítést követően (15-60 perc között) a koncentráció-növekedés nagyjából egyenletes, a reakciósebesség közel állandó, az időben enyhén csökkent vagy stagnált (49. ábra). A hőmérséklet emelésével viszont a kezdeti magasabb reakciósebesség a reakcióidő előrehaladtával jelentősen csökkent (50. ábra). 180 °C-on a felmelegítési periódusban – ami ezen a célhőmérsékleten 15 percet vett igénybe – 151 mg/kg 3-MCPD-észter képződött, míg az utolsó 15 percben csupán 5,9 mg/kg-mal növekedett a koncentrációja. Ez az érték volt a legkisebb a teljes hőmérséklet-tartományt és a teljes reakcióidőket figyelembevéve. A korábban bemutatott eredmények szerint ezen a hőmérsékleten a következő órában további 20 mg/kg-mal növekedett a koncentráció (231 mg/kg-ról 251 mg/kg-ra), amely átlagosan 5 mg/kg/15 perces reakciósebességet jelent.

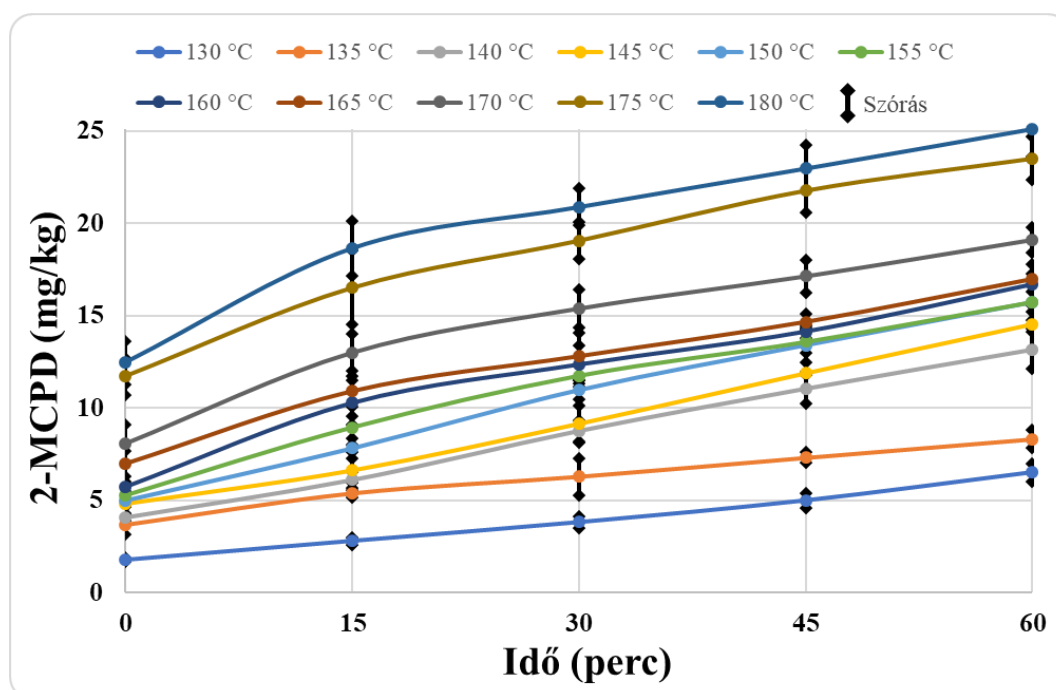


49. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl₃ jelenlétében 130-150 °C között



50. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl₃ jelenlétében 155-180 °C között

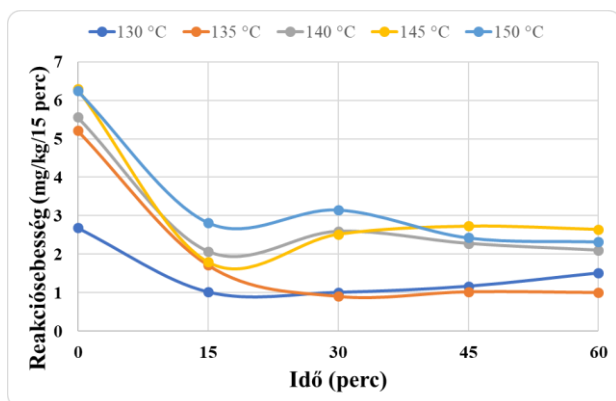
Hasonló tendenciák figyelhetők meg a 2-MCPD-észterek eredményeit tekintve. A hőmérséklet hatását vizsgálva két ugrásszerű növekedés tapasztalható (51. ábra, amelyen a párhuzamosan végzett kísérletek átlagértékei és szórásai vannak feltüntetve) 140 és 175 °C-on: az 1 órás reakcióidő végére 135 és 140 °C-on rendre 8,3 és 13,1 mg/kg, 170 és 175 °C-on pedig rendre 19,1 és 23,5 mg/kg volt a 2-MCPD-észterek koncentrációja. 140 és 170 °C között közel azonos mértékben növekedett a koncentráció a hőmérséklet függvényében. 175 és 180 °C-on a görbék nagyon hasonlóan alakultak, 15 perctől megközelítőleg párhuzamos lefutásúak.



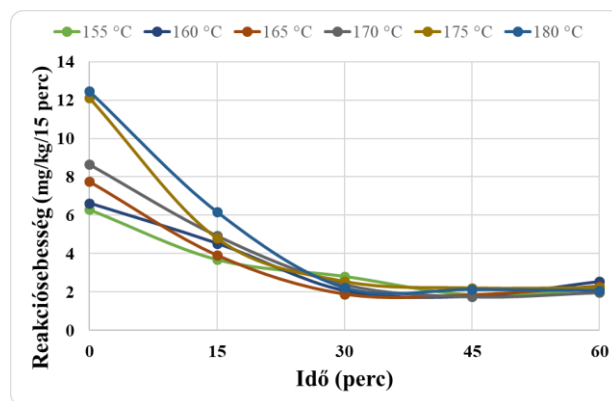
51. ábra: HOSO olaj 2-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékleten történő hevítések során 0,1% FeCl₃ jelenlétében

A 2-MCPD-észterek képződésének dinamikája a 3-MCPD-észterekhez hasonlóan függ a hőmérséklettől (52. és 53. ábra). A T₀ időpontban mért eredményeket ebben az esetben is korrigáltam a felmelegítési periódus hosszával. A korrigálás nélküli diagramokat a Mellékletek

M68. és M69. ábrái mutatják be. Az alacsonyabb hőmérsékleten (130-150 °C) végzett kísérletekben 15 perctől kezdve a reakciósebesség közel állandó volt vagy kis mértékben csökkenést mutat (52. ábra). Magasabb hőmérsékleteken folyamatos és lassú csökkenés látható a reakciósebesség tekintetében, legnagyobb arányban 175 és 180 °C-on csökkent. A 2-MCPD-észterek esetén a reakciósebesség viszont nem a legmagasabb hőmérsékleten érte el a legkisebb értéket, mint a 3-MCPD-észterek esetén, hanem a legalacsonyabb hőmérsékleteken, 130 és 135 °C-on, 0,9-1,0 mg/kg/15 perces értékkel.



52. ábra: 2-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl₃ jelenlétében 130-150 °C között



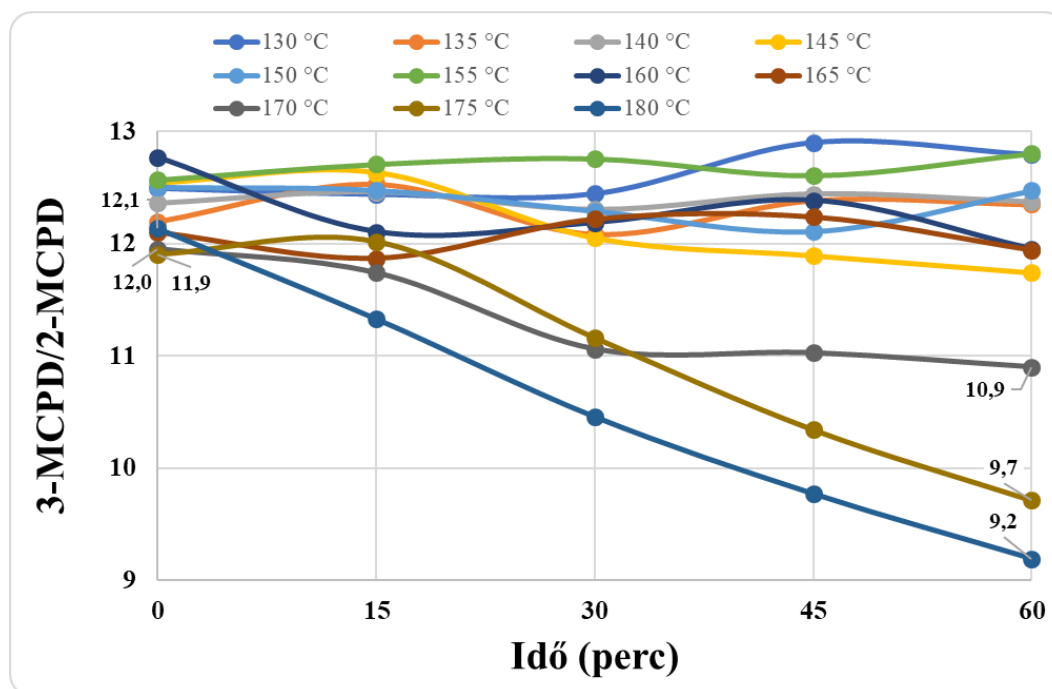
53. ábra: 2-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl₃ jelenlétében 155-180 °C között.

4.4.2. 3-MCPD- és 2-MCPD-észterek aránya

A 3-MCPD- és 2-MCPD-észterek arányának alakulását mutatja be az 54. ábra az idő függvényében 130-180 °C között. Az arányokat a 2- és 3-MCPD-észterek párhuzamos kísérleteiben kapott eredmények átlagértékeivel számoltam. A fent bemutatott eredmények alapján az alacsonyabb hőmérsékleteken a 130-150 °C között végzett kísérletekben a 2-MCPD- és 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége közel állandó volt, ezért a két komponens aránya is állandó volt ezeken a hőmérsékleteken a teljes reakcióidő során. Ugyanez elmondható még egészen 165°C-ig, a két komponens képződési sebességének aránya egymáshoz képest nem változott (50. és 53. ábra), így a komponensek koncentrációjának aránya sem. Az értékek 11,7-12,9 közötti tartományban helyezkednek el, tendenciát sem a reakcióidővel, sem pedig a hőmérséklettel összefüggésben nem mutattak.

A magasabb hőmérsékleteken (170-180 °C) végzett kísérletekben viszont már az 1 órás reakció során is csökkenés látható. A 3-MCPD-észterek képződésének sebessége gyorsabban csökkent ezeken a hőmérsékleteken, mint a 2-MCPD-észterek képződésének sebessége. A 3-MCPD/2-

MCPD-észterek arányának csökkenése az 1 óra alatt a legmagasabb hőmérsékleten (180 °C-on) volt a legnagyobb mértékű, itt 12,1-ről 9,2-ig csökkent az arány.



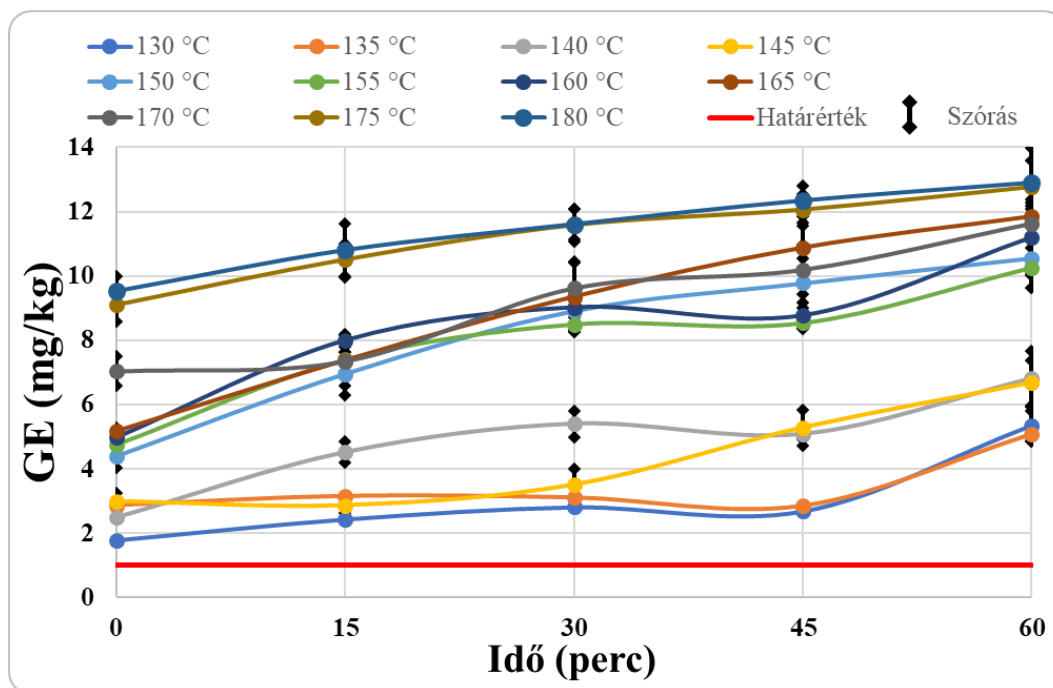
54. ábra: 3-MCPD/2-MCPD-észterek aránya HOSO olaj különböző hőmérsékleten történő hevítések során 0,1% FeCl₃ jelenlétében

4.4.3. GE képződés

Az 55. ábra bemutatja a 130-180 °C között párhuzamosan végzett hevítési kísérletek során képződő GE mennyiségek átlagértékeit és szórásait 0,1% FeCl₃ adagolása mellett. Az 1 mg/kg-os határértéket minden esetben átlépte a GE koncentráció, már 130 °C-on a felmelegítést követően (T₀ időpontban) is 1,8 mg/kg GE volt jelen az olajban.

A hőmérséklet emelésével 150 °C-on a GE koncentráció ugrásszerűen megnövekedett, az 1 órás mintákban 145 és 150 °C-on a koncentrációk rendre 6,7 és 10,6 mg/kg voltak. 145 és 170 °C között a görbék időbeli lefutása közel azonos, majd 175 °C-on ismét koncentrációugrás figyelhető meg. Magasabb hőmérsékleteken a görbék laposabbak, a GE mennyiségének túlnyomó része a felmelegítési periódusban képződött.

A vizsgált hőmérséklet-tartományban a GE határértékét tekintve nincs küszöbhőmérséklet, 0,1% FeCl₃ adagolás mellett a sütési hőmérséklet-tartományban a GE képződése mindenképpen végbemegy.



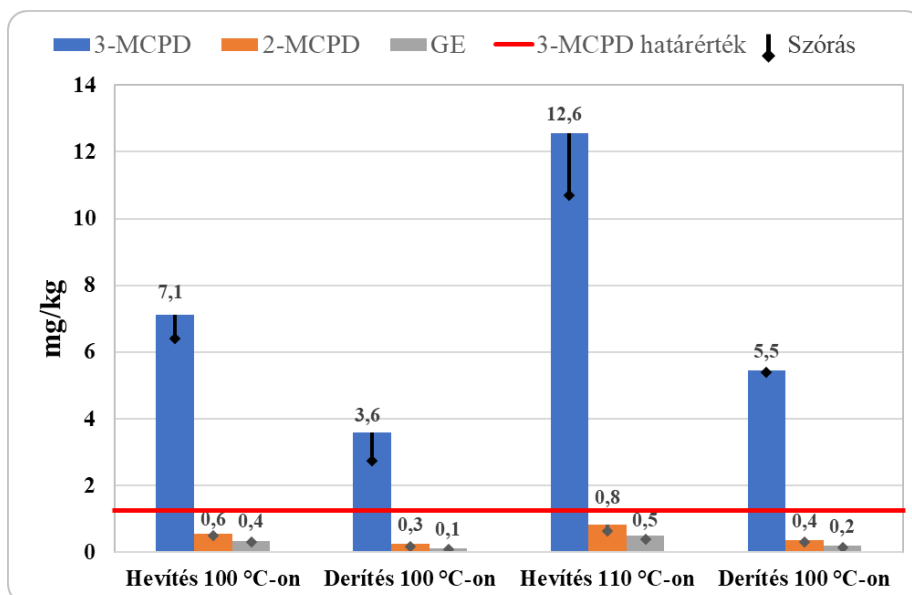
55. ábra: HOSO olaj GE tartalma különböző hőmérsékleten történő hevítések során 0,1% FeCl₃ jelenlétében

4.5. Derítési kísérletek

A hevítési kísérletek során kapott eredmények szerint már 130 °C-on is jelentős mennyiségű szennyezőanyag képződött vas(III)-klorid jelenlétében. Mivel a növényolaj-finomítás során a működési hőmérséklet szempontjából a derítés áll a második helyen – jellemzően 90-120 °C közötti hőmérséklet-tartománnyal – ezért a derítés folyamatát is érdemes megvizsgálni. Az előzőekben bemutatott módon 100 és 110 °C-on is végeztem hevítési kísérletet 0,1% FeCl₃ adagolásával. A laboratóriumi derítési kísérletekhez 0,1% vas(III)-kloridot és 0,5% savaktivált derítőföldet használtam fel, a 3.2.4. fejezetben leírtak szerint. A 30 perces, párhuzamosan végzett kísérletek eredményeinek átlagát és szórását az 56. ábra mutatja be.

Mind a derítési, mind a hevítési kísérletekben a 3-MCPD-észterek koncentrációja 100 és 110 °C-on is meghaladta a határértéket. Az atmoszférikus környezetben a 3-MCPD-észterek koncentrációja körülbelül kétszerese volt a derítés során képződő mennyiségeknek. Ebből következően a 3-MCPD-észterek képződésében a légköri oxigén jelenléte is szerepet játszhat, a vas(III)-klorid által katalizált számos reakcióban képződő intermedierek, akár oxidációs közti-termékek reakcióba léphetnek a vas(III)-klorid klórával.

Ezeken a hőmérsékleteken a GE képződése visszaszorult, mindegyik kísérletben határérték alatt maradt a koncentrációja.



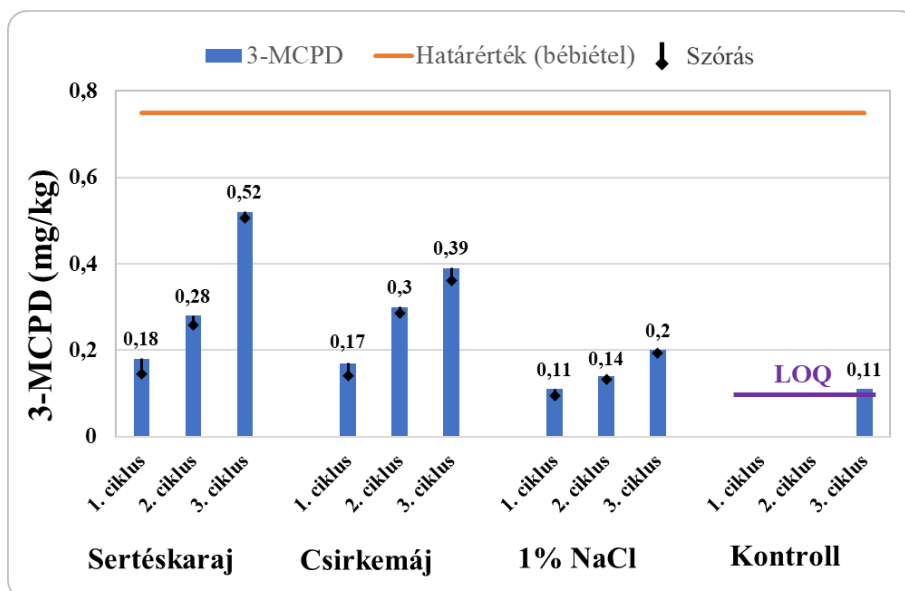
56. ábra: 30 perces derítési és hevítési kísérletek során képződő szennyezőanyagok koncentrációja 100 és 110 °C-on

4.6. Sütési kísérletek

4.6.1. MCPD-észterek képződése

A valódi sütési kísérletek során mért 3-MCPD-észter koncentrációk átlagértékeit és szórásait az 57. ábra mutatja be. A kísérletek során vett minták analitikai mérése két párhuzamos vizsgálatban történt. A sütéshez 160 °C-os hőmérsékletet választottam, amely a szokásos sütési hőmérséklet-tartományon belül egy közepes értéket jelent. A kontroll kísérlet során, ahol az olajhoz semmit sem adtam (sem só, sem gyorsfagyasztott terméket), a 3-MCPD-észterek mennyisége csak a 3. sütési ciklus után haladta meg a mennyiségi meghatározási határt. Kéttényezős varianciaanalízis eredményei szerint a kontroll kísérlet nélkül (M26. táblázat) a kezelések között nem mutatott szignifikáns különbséget, viszont a ciklusok száma között szignifikáns volt az eltérés. Amennyiben a kontroll kísérlet eredményeit is bevontam a vizsgálatba (M27. táblázat), a kezelések közötti különbség szignifikáns volt.

A 1% NaCl-dal végzett kísérletben enyhe növekedést tapasztaltam a sütési ciklusok számának növelésével, a maximális érték 0,2 mg/kg volt a 3. ciklus végére. A 3-MCPD-észterek mennyisége a legmagasabb értéket a sertéskaraj sütése során érte el a 3. ciklus végén vett mintában (0,52 mg/kg), amely még jóval a 2021-re bevezetett határértékek alatt van. A csirkemáj sütésekor az értékek valamivel alacsonyabbak voltak, mint a sertéskaraj esetén, de a páros t-próba eredménye szerint a különbség nem szignifikáns (23. táblázat). A statisztikai próba szerint a só és a sertéskaraj, valamint a só és a csirkemáj eredményei szignifikánsan eltérnek egymástól (KEPPELNÉ BOGNÁR et al. 2020)



57. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma sertéskaraj és csirkemáj sütése során, valamint a kontroll és az 1% NaCl jelenlétében történő hevítés során, 160 °C-on

23. táblázat: Páros t-próbák eredményei a 3-MCPD-észterek koncentrációjára a sütések során

	Só	Sertéskaraj	Csirkemáj
Só		0,016*	0,004**
Sertéskaraj			0,29 ^{n.sz.}
Csirkemáj			

n.sz.: nem szignifikáns, *:p<0,05; **: p<0,01

A gyorsfagyasztott termékeken lévő tápértéktáblázat szerint a sertéskaraj NaCl-tartalma 1,7 g/100 g, míg a csirkemájé 0,6 g/100 g volt. A sütések során az olajra átszámítva a sertéskaraj esetén 113,3 mg NaCl/ 100 g olaj és a csirkemáj esetén 40 mg NaCl/ 100 g olaj volt. Ezzel szemben a konyhasóval végzett kísérlet során 1%-ot adagoltam, amely 1000 mg NaCl/100 g olaj, tehát egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségben volt jelen ebben a kísérletben a NaCl. Ezek az eredmények azt bizonyítják, hogy a konyhasó önmagában nem elegendő a 3-MCPD-észterek számottevő növekedéséhez. Az élelmiszermatrix jelenléte a benne található katalitikus hatású anyagokkal hozzájárulhatnak a képződéshez. A kétféle termék NaCl tartalma közötti különbség arányaiban nem mutatkozik meg a 3-MCPD-észterek mennyiségében. INAGAKI és munkatársai (2019) sem talált szignifikáns eltérést különböző húsok (sertés- és marhahús) között, azonban a hozzáadott NaCl szignifikáns 3-MCPD-észter növekedést okozott mindkét hústípusnál.

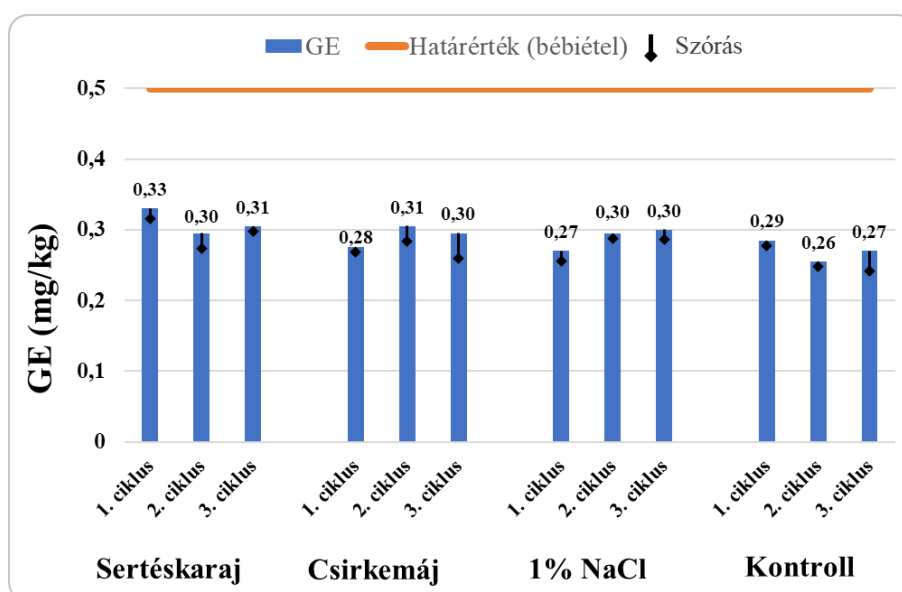
A 2-MCPD-észterek koncentrációja egyik sütés során sem érte el az LOQ értékét.

A sült termék olajfelvétele számos tényezőtől függ, a felvett zsiradék mennyisége 6–40% között változhat (VELASCO et al. 2009). Az alacsonyabb olajfelvétel a húskészítményekre, a magasabb a burgonyatermékekre jellemző (SAGUY & DANA 2003). A rántott sertés- vagy csirkemáj

olajfelvételének átlagos értékével (18%) számolva a harmadik sütési ciklus után 100 g sült termék rendre 9,36 vagy 7,02 μg 3-MCPD-észtert tartalmaz. A kockázatbecsléshez ajánlott átlagos felnőtt testsúlyt (72 kg) figyelembevéve (GEPHART et al. 1994) ezek az eredmények alacsony kockázatot jelentenek az emberi egészségre nézve, mivel az EFSA jelenlegi TDI-értéke (2 $\mu\text{g}/\text{tkg}/\text{nap}$ – EFSA 2018) alapján elfogadható napi bevitel egy átlagos testsúlyú felnőtt ember számára 144 μg . Amennyiben a 3-MCPD-észterek bevitelét csak a rántott sertéskaraj vagy csirkemájból származtatjuk, a termékekből rendre 1,5, illetve 2,0 kg fogyasztható. Kiegyensúlyozott és összetett étrend esetén az elfogadható értéket nehéz túllépni, bár különleges esetekben egészségügyi problémák merülhetnek fel azoknál, akik nagy mennyiségben fogyasztanak ilyen termékeket (KEPPELNÉ BOGNÁR et al. 2020)

4.6.2. GE képződés

A sütési kísérletek során képződő GE koncentrációk átlagértékeit és szórásait az 58. ábra mutatja be. A kísérletek során vett minták analitikai mérése két párhuzamos vizsgálatban történt. A kiinduló olaj GE tartalma 0,20 mg/kg volt. Ahogyan az ábrán is látható, a GE koncentrációk a 160°C-on végzett kísérletek során minimálisan növekedtek, a legmagasabb érték a sertéskaraj sütésénél 0,33 mg/kg volt. Az értékek a növényolajokra vonatkozó szigorúbb, bébiételekben való felhasználás esetén alkalmazandó határértéket sem közelítették meg (0,5 mg/kg). A kéttényezős varianciaanalízis eredménye szerint sem a kezelések ($p=0,17$), sem pedig a sütési ciklusok között ($p=0,93$) nincs szignifikáns eltérés a GE koncentrációk tekintetében (M28. táblázat).



58. ábra: HOSO olaj GE tartalma sertéskaraj és csirkemáj sütése során, valamint a kontroll és az 1% NaCl jelenlétében történő hevítés során, 160 °C-on

5. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Bizonyítottam, hogy a klórforrások jelenlétében az MCPD-észterek képződése végbemegy, a katalizáló hatás sorrendje a következő: $\text{FeCl}_3 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl}$.
2. Megállapítottam, hogy a GE képződését a NaCl kivételével mindegyik só katalizálja a következő sorrend szerint: $\text{FeCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{KCl}$.
3. Igazoltam, hogy a 2- és 3-MCPD- észterek képződésének dinamikája egymástól eltér: a 3-MCPD-észterek koncentrációja a hőkezelések kezdeti fázisában növekszik, majd stagnál vagy csökken, míg a 2-MCPD-észterek mennyisége folyamatosan növekszik.
4. Küszöbkoncentrációt állapítottam meg a FeCl_3 adagolásra 180 °C-os hőmérséklet esetén.
5. Megállapítottam, hogy az 1000 mg/kg-os FeCl_3 adagolás mellett a 3-MCPD-észterek és a GE határérték feletti mennyiségben képződnek 130-180 °C közötti sütési hőmérsékleteken.
6. Igazoltam, hogy az ipari olajfinomítás során a derítési lépésben alkalmazott hőmérséklet is elegendő a 3-MCPD-észterek határérték feletti képződéséhez 1000 mg/kg FeCl_3 jelenlétében, míg a GE képződése ez esetben visszaszorul.
7. Kimutattam, hogy a FeCl_3 által katalizált 3-MCPD képződésében a környezeti oxigén is szerepet játszik, mivel az atmoszférikus környezetben nagyobb mennyiségű 3-MCPD-észter képződése megy végbe, mint az ipari derítési körülményeket modellező csökkentett nyomású környezetben.

6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Az eddigi kutatásokban a finomítás optimalizálása az MCPD- és glicidil-észterek képződésének szempontjából alapvetően a pálmaolajra irányult mind laboratóriumi, mind ipari szinten. Laboratóriumi kutatómunkám eredményei alátámasztják, hogy a magolajokban is nyomon kell követni a szennyezőanyagok képződését.

A dezodorálás során a GE képződés magasabb hőmérsékleteken volt jelentős mértékű, ezért a hőmérséklet megfelelő megválasztásával a reakciósebesség csökkenthető. A 3-MCPD-észterek képződését a dezodorálás paramétereinek optimalizálásával nem lehet megelőzni. Mindkét szennyezőanyag esetén igaz, hogy az alapanyag minősége kulcsfontosságú a prekursorok jelenléte miatt: az olajos mag termesztési, betakarítási, olajnyerési műveletei és a dezodorálást megelőző olajfinomítási lépések is szerepet játszanak.

A különböző klórforrások hatásának vizsgálata az étolajok előállítása és felhasználása során zajló folyamatok megértéséhez is hozzájárul. A sók között egyértelmű sorrend állítható fel a katalitikus hatás tekintetében. Ugyan a kísérletekben extrém nagy adagolásokkal dolgoztam (0,1 vagy 3%), amelyek sem a nyersolajban, sem a finomítási lépések során, sem pedig a felhasználás során nem fordulhatnak elő, de gyakorlati szempontból hangsúlyozni kell, hogy ezek az anyagok képesek katalizálni a képződési reakciót. Ezenfelül a vas(III)-klorid koncentrációjának jelentős csökkentésével (1000 mg/kg-ról 10 mg/kg-ra) a 3-MCPD-észterek képződése csak mérséklődött, és továbbra is végbement. Az FeCl_3 ennél kisebb adagolásához léptéknövelés, akár félüzemi méretű kísérletek szükségesek. A hőmérséklet tekintetében pedig 0,1% FeCl_3 koncentráció esetén még az olajderítési művelet hőmérsékletén sem lehet a szennyezőanyagok képződését visszaszorítani: 100 °C-on is végbement a 3-MCPD-észterek képződése. A növényolajokban ilyen extrém nagy koncentrációban nincs jelen, de nyomokban előfordulhat.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Az élelmiszerbiztonság az utóbbi évtizedekben egyre inkább középpontba került részben a jogszabályi kötelezettségeknek, részben a vevői elvárásoknak köszönhetően. A tudományos ismeretek bővülésével előkerültek olyan élelmiszerbiztonsággal kapcsolatos témakörök is, amelyeket korábban még nem vitattak. Ilyen új terület a növényolajok esetén a 3-MCPD- és glicidil-észterek kérdése is. A szakirodalmat áttekintve hosszadalmas és sokszínű tudományos munka eredményeképpen ma már kézben tartható a képződésük a növényolajgyártás során, de még mindig vannak megoldandó problémák. Emellett rendelkezésre állnak a megfelelő kvantitatív kimutatási módszerek, amelyeket rutinszerűen lehet alkalmazni mind az iparban, mind a felügyeleti rendszerben. Dolgozatomban ezen vegyületek képződésének kvantitatív vizsgálatát tűztem ki célul különböző növényolaj-technológiai lépések során.

A szakirodalomban a finomítási körülmények vizsgálata elsősorban pálmaolajra irányulnak, ezzel szemben vizsgálataim fő tárgyát a magolajok (napraforgó-, repce- és szójaolaj) előállítás és felhasználása képezte, mivel Európa-szerte legnagyobb mennyiségben ezek az olajok kerülnek fogyasztásra. A dezodorálás paramétereinek hatását laboratóriumi dezodoráló rendszerrel vizsgáltam meg. A háromféle magolaj dezodorálása során a hőmérséklet és az idő GE képződésre gyakorolt hatását 3^2 típusú kísérletterv alapján statisztikailag elemeztem és modellt illesztettem a GE kialakulására. Az eredmények szerint mindkét faktor és a kölcsönhatásaik is szignifikánsak voltak, legnagyobb hatása a hőmérsékletnek volt. 230 °C-on mindhárom olaj esetén 0,5 mg/kg alatt maradt a vizsgált komponensek mennyisége 90 percig, ami alapján 240 °C körül lehet a kritikus hőmérséklet. A hőmérséklet és az idő együttes emelése extrém mennyiségű GE képződéshez vezethet. Megállapítottam, hogy a szennyezőanyag képződésének kontrollálásához és a vonatkozó hatályos, illetve tervezett európai határértékek betartásához minden tényező figyelembevétele szükséges: jó alapanyag, megfelelő finomítási eljárás a dezodorálást megelőzően, és megfelelő dezodorálási paraméterek. Azonban mind a hőmérséklet, mind a dezodorálási idő csökkentésének határt szabnak a dezodorálás műveletének alapfunkciói, hiszen a szabad zsírsavak, illat- íz és színanyagok eltávolításához szükséges a magas hőmérséklet, valamint a reakcióidő. Az eredmények alapján az is beigazolódott, hogy a pálmaolajhoz hasonlóan a magolajok esetén is elsősorban az alapanyag minőségének – azaz a klór prekursorok jelenlétének – a függvénye a 3-MCPD-észterek képződése: 220 °C felett és 30 perc után sem az idő, sem pedig a hőmérséklet nem befolyásolja a képződés mértékét. Amennyiben a klór prekursor jelen van, a dezodorálás során az enyhébb körülmények (alacsonyabb hőmérséklet) sem gátolják meg az MCPD-észterek képződését.

A finomított étolajok konyhatechnikai műveletekben elsősorban hőközlő szerepet töltenek be, ezért magas hőmérsékletnek teszik ki. Az élelmiszerek komplex összetételének köszönhetően pedig a prekursorok jelenléte is feltételezhető. Ezért céljaim között szerepelt a különböző klórforrások hatásának vizsgálata az MCPD- és glicidil-észterek képződésének szempontjából. A közönséges konyhasó mellett a kálium-kloridot, kalcium-kloridot, ammónium-kloridot és a vas(III)-kloridot vontam be a vizsgálatba. Attól függően, hogy a klór milyen forrásból származik, a képződő MCPD-észterek és GE koncentrációja nagyságrendekkel eltért egymástól. Emellett a képződés dinamikája is különbözött klórforrásonként: a legnagyobb katalizáló hatással bíró sók esetén a 3-MCPD-észterek koncentrációja 2-4 órás 180 °C-os hevítést követően maximális értéket ért el, és ezt követően stagnált vagy csökkent, miközben a 2-MCPD-észterek koncentrációja folyamatosan növekedett. Ezzel szemben a NaCl és a CaCl₂ jelenlétében a 3-MCPD-észterek koncentrációja is folyamatosan növekedett, de arányaiban csökkent a képződés sebessége a 2-MCPD-észterekéhez képest. Megállapítottam, hogy a 3-MPCD/2-MCPD-észterek arányának csökkenése részben a 3-MCPD-észterek izomerizációja miatt következik be, ahol is a klór a stabilabb sn-2 pozícióba kerül át.

Eredményeim alapján arra következtettem, hogy vas(III)-kloridnak kiemelkedően nagy katalizáló hatása van a vizsgált szennyezőanyagok képződésére. Ezért további célom volt tanulmányozni az FeCl₃ koncentrációjának hatását, valamint megállapítani 180 °C-on a küszöbkoncentrációt, amellyel a 3-MCPD- és glicidil-észterekre vonatkozó határértékek még teljesíthetők. A vas(III)-klorid 10-5000 mg/kg közötti koncentrációját vizsgáltam 2 órás kísérletekben. Az eredményeim szerint a 3-MCPD-észterek kialakulása jellemzően a reakcióidő elején, sőt már a felmelegítés periódusában jelentős. Megállapítottam, hogy a hevítés első órájában több 3-MCPD-észter képződik, mint a második órában. A nagy adagolások esetén (1000-5000 mg/kg) a klór konverziója százalékosan kifejezve jelentősen magasabb volt a kisebb adagolásokhoz képest, amit a nagyobb koncentrációban jelenlévő Fe³⁺ eredményez. A kísérleti eredmények alapján a 3-MCPD-észterek határértékének betartásához a vas(III)-klorid koncentrációjának becsült értéke 9,5 mg/kg, a GE határértékét tekintve pedig 101 mg/kg 2 órás 180 °C-os hevítésre vonatkozóan.

A vas(III)-klorid, mint katalizátor jelenlétében a hőmérséklet hatását is megfigyeltem. A tipikus sütési hőmérsékleteken mind a 3-MCPD-észterek, mind a GE koncentráció meghaladta a határértékeket, ezért küszöbhőmérsékletet 1000 mg/kg-os FeCl₃ adagolás mellett nem lehet megállapítani. A rövid kísérletek eredményei szerint a 3-MCPD-észterek képződése a hőkezelések elején volt gyorsabb, magasabb hőmérsékleteken (160 °C felett) a magas kezdeti reakciósebességek erőteljesen csökkentek. A 3-MCPD/2-MCPD-észterek aránya 165 °C-ig az idő előrehaladtával stagnáltak, azaz a két komponenscsoport egymáshoz viszonyított

reakciósebessége közel állandó volt. A 170 °C-ot elérve a kezdeti nagy 3-MCPD/2-MCPD-észter arány jelentősen csökkent, a legnagyobb csökkenés a legmagasabb hőmérsékleten (180 °C-on) következett be. Az olajfinomítás derítési műveletének hőmérsékletét (100-110 °C) vizsgálva a 3-MCPD-észterek képződése továbbra jelentős volt, míg a GE koncentráció a határérték alatt maradt. Bebizonyítottam, hogy az FeCl₃ által katalizált 3-MCPD-képződésben az oxidációs folyamatok is szerepet játszanak, mivel az atmoszférikus nyomáson végzett kísérletekben körülbelül kétszer annyi 3-MCPD-észter képződött, mint vákuumban.

A sütés folyamatát laboratóriumban is modelleztem gyorsfagyasztott, panírozott hústermékek sütésével. Ugyan a húsok sütése szignifikánsan nagyobb 3-MCPD-észter koncentrációt eredményezett, mint a konyhasó adagolása önmagában, a képződött mennyiség nem jelent egészségügyi kockázatot kiegyensúlyozott és változatos ételmiszerfogyasztás esetén.

Összességében elmondható, hogy az olajfinomítási és a konyhatechnikai hőkezelési kísérleteim empirikus úton hozzájárulnak az MCPD- és glicidil-észterek képződésének megértéséhez. A vizsgált paraméterek (klór eredete, klórforrás koncentrációja, hőmérséklet, oxigén jelenléte, valódi sütési körülmények) hatásai az eredményeim alapján jól értékelhetők és a szennyezőanyagok további kutatását segítik.

8. SUMMARY

In recent decades food safety has become increasingly important partly due to legal obligations and partly due to consumer expectations. With expanding scientific knowledge, food safety issues that have not previously been discussed are also emerging. One such new topic is 3-MCPD and glycidyl esters in vegetable oils. Reviewing the scientific literature of detailed and diverse results, the formation of these food-born contaminants can be controlled, however there are still some problems to be solved. In addition, appropriate quantitative methods for determination of the mentioned compounds are available that can be routinely applied in both industry and the monitoring system. In my dissertation I aimed to study quantitatively the formation of these contaminants during different vegetable oil technology steps.

In the literature, investigations of refining conditions are mainly focused on palm oil, while the main topic of my research was the processing and application steps of seed oils (sunflower, rapeseed and soybean oils), since these three seed oils are most widely consumed throughout Europe. The effect of deodorization parameters was investigated with a lab-scale deodorizing system. During the deodorization of the seed oils, the effects of two independent factors – temperature and residence time – on GE formation were analysed by a 3^2 full factorial experimental design and evaluated by response surface methodology. For all three oils, the effects of both factors as well as the interaction of them were significant, the temperature was the most significant. At 230 °C, the GE concentration was less than 0.5 mg/kg after 90 minutes in each oil, based on these results the critical temperature is about 240 °C. A simultaneous increase in temperature and time could result in extremely high levels of GEs in oils. I concluded that in order to control the formation of the contaminant and to comply with the European limit values in force or coming into force next year, all factors must be taken into account: good quality raw material, proper refining process before deodorization, and appropriate deodorization parameters. However, the reduction in both temperature and deodorization time is limited by the basic functions of the deodorization step, as the removal of free fatty acids, odours and colorants requires a high temperature and a sufficiently long reaction time. The results also showed that, like in case of palm oil, the formation of 3-MCPD esters mainly depends on the quality of the raw material – namely the presence of chlorine precursors: above 220 °C and after 30 minutes neither time nor temperature affects the rate of formation. If the chlorine precursor is present, even milder conditions (lower temperature) during deodorization do not prevent the formation of MCPD esters.

During domestic cooking steps, refined vegetable oils are mainly applied for heat transfer, and are therefore exposed to high temperatures. Due to the complex composition of the foods, the presence

of precursors can also be assumed. Therefore, one of my goals was to investigate the effect of different chlorine sources on the formation of MCPD and glycidyl esters. In addition to common table salt, potassium chloride, calcium chloride, ammonium chloride, and iron(III) chloride were included in the study. Depending on the chlorine source, the concentrations of MCPD esters and GE formed during the thermal treatments at 180 °C differed by orders of magnitude. Moreover, the dynamics of formation also varied from chlorine source. In case of the salts with the highest catalytic effect, the concentration of 3-MCPD esters reached a maximum value during the thermal treatment at 2–4 h and then stagnated or decreased while 2-MCPD concentrations of esters increased steadily during the whole reaction time. However, in case of NaCl and CaCl₂, the concentration of 3-MCPD esters also increased steadily, but the rate of formation decreased in proportion to that of 2-MCPD esters. I concluded that the decrease in the ratio of 3-MCPD/2-MCPD esters can be partly explained with the isomerization of 3-MCPD esters to 2-MCPD esters, where chlorine is transferred to the more stable sn-2 position.

Based on my results, I concluded that FeCl₃ has an outstanding catalytic effect on the formation of the investigated contaminants. Therefore, I also aimed to study the effect of FeCl₃ concentration and to establish the threshold concentration of FeCl₃ at which the limit values in force or coming into force for 3-MCPD and glycidyl esters can still be met. The concentration of iron(III) chloride between 10-5000 mg/kg was investigated in 2-hour long experiments at 180 °C. My results showed that the formation of 3-MCPD esters is typically significant at the beginning of the reaction time and even during the heat-up period. I observed that more 3-MCPD esters are formed in the first hour of thermal treatment than in the second hour. At higher dosages (1000-5000 mg/kg), chlorine conversion expressed as a percentage, was significantly higher compared to the lower dosages of FeCl₃ due to the presence of higher concentrations of Fe³⁺. Based on the experimental results, the threshold concentration of iron(III) chloride for 2 hour long thermal treatment of oil at 180 °C is estimated to be 9.5 mg/kg for 3-MCPD esters and 101 mg/kg for the GE.

The effect of temperature was also observed in the presence of iron(III) chloride as a catalyst. At typical baking temperatures, both the 3-MCPD esters and the GE concentration exceeded the limits, so a critical temperature cannot be established in presence of 1000 mg/kg FeCl₃. The results of the short experiments showed that the formation of 3-MCPD esters was faster at the beginning of the thermal treatments, and at higher temperatures (above 160 °C) the high initial reaction rates were strongly reduced. The ratio of 3-MCPD/2-MCPD esters stagnated over time up to 165 °C, i.e. the relative reaction rates of the components were almost constant. At 170 °C or higher, the initial high 3-MCPD/2-MCPD ester ratio decreased significantly, the largest decrease occurred at the highest temperature (180 °C). Examining the temperature of bleaching (100-110 °C), the

formation of 3-MCPD esters was still significant while the GE concentration remained below the limit. It was proved that oxidation processes also play a role in FeCl₃-catalyzed 3-MCPD formation, as about twice as much 3-MCPD ester was formed in experiments at atmospheric pressure as in vacuum.

I also performed some real frying experiments under laboratory conditions, with pre-fried, breaded deep frozen meat products. Although frying meats resulted in significantly higher concentrations of 3-MCPD ester in the oil at 160 °C than the addition of table salt alone, even these concentrations present only a low risk for human health, with a balanced and complex diet the tolerable value is hard to be exceeded.

Overall, the results of my empirical thermal treatment experiments in oil refining and domestic cooking contribute to the understanding of the formation of MCPD and glycidyl esters. The effects of the investigated parameters (origin of chlorine, concentration of chlorine source, temperature, presence of oxygen, real frying conditions) can be well evaluated based on my results and help further research of these contaminants.

MELLÉKLETEK

M1. Irodalomjegyzék

1. ABD. RAZAK, R. A., KUNTOM, A., SIEW, W. L., IBRAHIM, N. A., RAMLI, M. R., HUSSEIN, R., NESARETNAM, K. (2012): Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils. *Food Control*, 25 (1) p. 355-360.
2. ABRAHAM, K., APPEL, K. E., BERGER-PREISS, E., APEL, E., GERLING, S., MIELKE, H., CREUTZENBERG, O., LAMPEN A. (2013): Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3-MCPD fatty acid esters in rats. *Archives of Toxicology*, 87 (4) p. 649–659.
3. ALADEDUNYE, F. (2016): Toxic contaminants of thermo-oxidatively processed edible oils/fats. *Lipid Technology*, 28 (7) p. 117-121.
4. ANIOŁOWSKA, M., KITA, A. (2015): The Effect of Type of Oil and Degree of Degradation on Glycidyl Esters Content During the Frying of French Fries. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92 (11-12) p. 1621-1631.
5. AOCS Cd 29a-13 Official Method (2013): 2- and 3-MCPD Fatty Acid Esters and Glycidol Fatty Acid Esters in Edible Oils and Fats by Acid Transesterification and GC/MS. Revised 2017.
6. AOCS Cd 29b-13 Official Method (2013): 2- and 3-MCPD Fatty Acid Esters and Glycidol Fatty Acid Esters in Edible Oils and Fats by Alkaline Transesterification and GC/MS. Revised 2017.
7. AOCS Cd 29c-13 Official Method (2013): 2- and 3-MCPD Fatty Acid Esters and Glycidol Fatty Acid Esters in Edible Oils and Fats by GC/MS (Difference Method). Revised 2017.
8. APPEL, K. E., ABRAHAM, K., BERGER-PREISS, E., HANSEN, T., APEL, E., SCHUCHARDT, S., VOGT, C., BAKHIYA, N., CREUTZENBERG, O., LAMPEN, A. (2013): Relative oral bioavailability of glycidol from glycidyl fatty acid esters in rats. *Archives of Toxicology*, 87 (9) p. 1649-1659.
9. ARISSETO, A. P., MARCOLINO, P. F. C., AUGUSTI, A. C., SCARANELO, G. R., BERBARI, S. A. G., MIGUEL, A. M. R. O., MORGANO, M. A., VICENTE, E. (2017): Contamination of Fried Foods by 3-Monochloropropane-1,2-diol Fatty Acid Esters During Frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94 (3) p. 449–455.
10. BECALSKI, A., ZHAO, T., FENG, S., LAU, B. P.-Z. (2015): A pilot survey of 2- and 3-monochloropropanediol and glycidol fatty acid esters in baby formula on the Canadian market 2012–2013. *Journal of Food Composition and Analysis*, 44 p. 111–114.

11. BEL-RHLID, R., TALMON, J. P., FAY, L. P., JUILLERAT, M. A. (2004): Biodegradation of 3-Chloro-1,2-propanediol with *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (20) p. 6165-6169.
12. BEN HAMMOUDA, I., ZRIBI, A., BEN MANSOUR, A., MATTHÄUS, B., BOUAZIZ, M. (2017): Effect of deep-frying on 3-MCPD esters and glycidyl esters contents and quality control of refined olive pomace oil blended with refined palm oil. *European Food Research and Technology*, 243 (7) p. 1219–1227.
13. BERG, I., DE RUITER, G., PIJPERS, R., LONGARELA, G. R., HUAT, T. S., APPLETON, D. R., AL KULAVEERASINGAM, H. (2016): Ensuring trusted quality palm fruit oils. Presentation at 5th Leipzig Symposium ‘Processing and Analytics: How does co-operation work in Practice’ 9-10 March 2016. Leipzig, Germany
14. BHAGGAN, K., SCHWEITZER, E. J. A., WERLEMAN, J. L. (2017): Process For Refining Vegetable Oil With Suppression Of Unwanted Impurities. *European Patent Application*. EP 3 321 348 A1.
15. BLUMHORST, M. R., VENKITASUBRAMANIAN, P., COLLISON, M. W. (2011): Direct Determination of Glycidyl Esters of Fatty Acids in Vegetable Oils by LC–MS. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 88 (9) p. 1275–1283.
16. BOCKISCH, M. (1998): *Fats and Oils Handbook*. USA: AOCS Press. p. 237-242.
17. BOGNÁR, E., HELLNER, G., RADNÓTI, A., SOMOGYI, L., KEMÉNY, ZS. (2018): Formation of glycidyl esters during the deodorization of vegetable oils. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* 46 (2) p. 67–71.
18. BOGNÁR, E., HELLNER, G., RADNÓTI, A., SOMOGYI, L., KEMÉNY, ZS. (2020): Effect of Different Chlorine Sources on the Formation of 3-Monochloro-1,2-Propanediol and 2-Monochloro-1,3-Propanediol Fatty Acid Esters during Frying. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 64 (4) p. 523–529.
19. BORDIN, K., KUNITAKE, M.T., ARACAVA, K.K., TRINDADE, C.S.F., (2013): Changes in food caused by deep fat frying – A review. *Archivos latinoamericanos de nutrición*, 63 (1) p. 5-13.
20. BORNSCHEUER, U. T., HESSELER, M. (2010): Enzymatic removal of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) and its esters from oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112 (5) p. 552–556.
21. BOSKOU G, SALTA FN, CHIOU A, TROULLIDOU E, ANDRIKOPOULOS NK. (2006): Content of trans, trans-2,4-decadienal in deep-fried and pan-fried potatoes. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108 (2) p. 109–115.

22. CALTA, P., VELÍŠEK, J., DOLEŽAL, M., HASNIP, S., CREWS, C., RÉBLOVÁ, Z. (2004): Formation of 3-chloropropane-1,2-diol in systems simulating processed foods. *European Food Research and Technology*, 218 (6) p. 501–506.
23. CHENG, W.W., LIU, G.Q., WANG, L.Q., LIU, Z.S. (2017a): Glycidyl Fatty Acid Esters in Refined Edible Oils: A review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16 (2) p. 263-281.
24. CHENG, W. W., LIU, G., LIU, X. (2017b): Effects of Fe³⁺ and Antioxidants on Glycidyl Esters Formation in Plant Oil at High Temperature and Their Influencing Mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65 (20) p. 4167-4176.
25. CHOE, E., MIN, D.B. (2007): Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science*, 72 (5) p. R77-R86.
26. CHUNG, S. W. C., KWONG K. P., YAU, J. C. W., WONG A. M. C., XIAO Y. (2008): Chloropropanols levels in foodstuffs marketed in Hong Kong. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21 (7) p. 569– 573.
27. CICHELLI, A., RICIPUTI, Y., CERRETANI, L., CABONI, M. F., D’ALESSANDRO, N. (2020): Glycidols Esters, 2-Chloropropane-1,3-Diols, and 3-Chloropropane-1,2-Diols Contents in Real Olive Oil Samples and their Relation with Diacylglycerols. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 97 (1) p. 15-23.
28. COLLIER, P. D., CROMIE, D. D. O., DAVIES, A. P. (1991): Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 68 (10) p. 785–790.
29. CRAFT, B., D., NAGY, K., SANDOZ, L., DESTAILLATS, F. (2012a): Factors impacting the formation of Monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production. *Food Additives and Contaminants*, 29 (3) p. 354–361.
30. CRAFT, B. D., NAGY, K., SEEFELDER, W., DUBOIS, M., DESTAILLATS, F. (2012b): Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part II: Practical recommendations for effective mitigation. *Food Chemistry*, 132 (1) p. 73–79.
31. CREWS, C., BRERETON, P., DAVIES, A. (2001): The effects of domestic cooking on the levels of 3-monochloropropanediol in foods. *Food Additives and Contaminants*, 18 (4) p. 271–280.
32. CREWS, C., HOUGHY, P., BRERETON, P. HARVEY, D., MACARTHUR, R., MATTHEWS, W. (2002): Survey of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in selected food groups, 1999-2000. *Food Additives and Contaminants*, 19 (1) p. 22-27.
33. CXS 210-1999 (2019): Standard For Named Vegetable Oils. Adopted in 1999. Revised in 2001, 2003, 2009, 2017, 2019. Codex Alimentarius.

34. DANA, D.; BLUMENTHAL, M.M.; SAGUY IS. (2003): The protective role of water injection on oil quality in deep fat frying conditions. *European Food Research and Technology*, 217 (2) p. 104–109.
35. DE KOCK, J., PAPASTERGIADIS, A., DE GREYT, W. (2016): Technological Solutions and Developments in Edible Oil Processing to Minimize Contaminants in Various Oils and Fats. Presentation at 5th Leipzig Symposium ‘Processing and Analytics: How does co-operation work in Practice’ 9-10 March 2016. Leipzig, Germany
36. DESTAILLATS, F., CRAFT, B. D., SANDOZ, L., NAGY, K. (2012a). Formation mechanisms of Monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. *Food Additives and Contaminants Part A*, 29 (1) p. 29–37.
37. DESTAILLATS, F., CRAFT, B. D., DUBOIS, M., NAGY, K. (2012b). Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part I: Formation mechanism. *Food Chemistry*, 131 (4) p. 1391–1398.
38. DINGEL, A., MATISSEK, R. (2015): Esters of 3-monochloropropane-1,2-diol and glycidol: no formation by deep frying during large-scale production of potato crisps, *European Food Research and Technology*, 241 (5) p. 719-723.
39. DIVINOVÁ, V., SVEJKOVSKÁ, B., DOLEŽAL, M., VELÍŠEK, J. (2004): Determination of Free and Bound 3-Chloropropane-1,2-diol by Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection using Deuterated 3-Chloropropane-1,2-diol as Internal Standard. *Czech Journal Food Science*, 22 (5) p. 182–189.
40. DUBOIS, M., TARRES, A., GOLDMANN, T., LOEFFELMANN, G., DONAUBAUER, A., SEEFELDER, W. (2011): Determination of Seven Glycidyl Esters in Edible Oils by Gel Permeation Chromatography Extraction and Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (23) p. 12291–12301.
41. EC (European Commission) (2006): COMMISSION REGULATION No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
42. EC (European Commission) (2018): COMMISSION REGULATION 2018/290 of 26 February 2018 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of glycidyl fatty acid esters in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children.
43. EFSA (2013): (European Food Safety Authority) Analysis of occurrence of 3-monochloropropane- 1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and

- preliminary exposure assessment. SCIENTIFIC REPORT OF EFSA. *EFSA Journal*, 11 (9) 3381.
44. EFSA (2016): Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. SCIENTIFIC OPINION. *EFSA Journal*, 14 (5) 4426.
45. ERICKSON, D. R. (1995): Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. USA: AOCS Press. p. 10.
46. ERMACORA, A., HRNCIRIK, K. (2013): A Novel Method for Simultaneous Monitoring of 2-MCPD, 3-MCPD and Glycidyl Esters in Oils and Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90 (1) p. 1–8.
47. ERMACORA, A., HRNCIRIK, K. (2014a): Influence of oil composition on the formation of fatty acid esters of 2-chloropropane-1,3-diol (2-MCPD) and 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) under conditions simulating oil refining. *Food Chemistry*, 161 p. 383–389.
48. ERMACORA, A., HRNCIRIK, K. (2014b): Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils. *Food Chemistry*, 150 p. 158–163.
49. FEDELI, E. J. (1998): Physical-chemical aspects of the frying process *Grasas Aceites*, 49 (3-4) p. 261-264.
50. FIRESTONE, D. (szerk.) (2013): Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes. USA: AOCS Press, p. 177-178., 198, 204-206.
51. FRANK, N., DUBOIS, M., SCHOLZ, G., SEEFELDER, W., CHUAT J.-Y., SCHILTER, B. (2013): Application of gastrointestinal modelling to the study of the digestion and transformation of dietary glycidyl esters. *Food Additives & Contaminants Part A*, 30 (1) p. 69–79.
52. FRANKE, K., STRIJOWSKI, U., FLECK, G., PUDEL, F. (2009): Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. *LWT - Food Science and Technology*, 42 (10) p. 1751–1754.
53. FREGA, N., MOZZON, M., LECKER, G. (1999): Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76 (3) p. 325–329.
54. FREUDENSTEIN, A., WEKING, J., MATTHÄUS, B. (2013): Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115 (3) p. 286–294.
55. GEPHART, L. A., TELL, J. G., TRIEMER, L. R. (1994): Exposure Factors Manual. *Journal of Soil Contamination*, 3(1) P. 47-117.

56. GUNSTONE, F. D. (Szerk.) (2002): Vegetable Oils in Food Technology: Composition, properties and Uses. Oxford, UK: Blackwell publishing, p. 98-155.
57. GUPTA, M. K. (Szerk) (2017): Practical Guide to Vegetable Oil Processing. USA: AOCS Press, p. 7-18., 226-238.
58. HAMLET, C. G. JAYARATNE, S. M., MATTHEWS, W. (2002a): 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food ingredients from UK food producers and ingredient suppliers. *Food Additives and Contaminants*, 19 (1) p. 15-21.
59. HAMLET, C. G.; SADD, P. A.; CREWS, C.; VELÍŠEK, J.; BAXTER, D. E. (2002b): Occurrence of 3-chloro-propane-1,2-diol (3-MCPD) and related compounds in foods: a review. *Food Additives and Contaminants*, 19 (7) p. 619–631.
60. HAMLET, C. G., SADD, P. A., GRAY, D. A. (2003): Influence of composition, moisture, pH and temperature on the formation and decay kinetics of monochloropropanediols in wheat flour dough. *European Food Research and Technology*, 216 (2) p. 122–128.
61. HAMLET, C. G. (2008): Chloropropanols and their Fatty Acid Esters. In: GILBERT, J., SENYUVA, H. Z. (Szerk.) *Bioactive Compounds in Foods*. UK: Blackwell Publishing, p. 331.
62. HAMLET, C. G., ASUNCION, L., VELÍŠEK, J., DOLEŽAL, M., ZELINKOVÁ, Z., CREWS, C. (2010): The occurrence of fatty acid esters of chloropropanediols in foods: a review prepared for the UK Food Standards Agency. Institute of Chemical Technology Prague
63. HAMLET, C. G., ASUNCION, L., VELÍŠEK, J., DOLEŽAL, M., ZELINKOVÁ, Z., CREWS, C. (2011): Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane- 1,2-diol (3-CPD) in foods: What we know and what we assume. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3) p. 279–303.
64. HAMM, W., HAMILTON R. J., CALLIAUW, G. (Szerk.) (2013): Edible Oil Processing, USA: Wiley. p. 3-4, 13, 70.
65. HARRIS, P. L., NORRIS, D. E. (1963): Quantitative Consideration of the Effect of Polyunsaturated Fatty Acid Content of the Diet Upon the Requirements for Vitamin E. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 13 (6) p. 385-392.
66. HEBENDANZ, N., ZSCHAU, W. (1990): Impurities – How to get rid of unwanted by-products. Presentation at the *AOCS World Conference on Oleochemicals*, October 7-12, Kuala Lumpur, Malaysia.
67. HORI, K., MATSUBARA, A., UCHIKATA, T., TSUMURA, K., FUKUSAKI, E., BAMBA, T. (2012a): High-throughput and sensitive analysis of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in edible oils by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1250 p. 99– 104.

68. HORI, K., KORIYAMA, N., OMORI, H., KURIYAMA, M., ARISHIMA, T., TSUMURA, K. (2012b): Simultaneous determination of 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *LWT - Food Science and Technology*, 48 (2) p. 204-208.
69. HOULOULA, D. P., OREPOULOU, V., TZIA, C. (2003): The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cottonseed oil during deep-fat frying, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83 (4) p. 314–319.
70. HRNCIRIK, K.; VAN DUJN, G. (2011): An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3) p. 374–379.
71. HRNCIRIK, K., ZELINKOVÁ, Z., ERMACORA, A. (2011): Critical factors of indirect determination of 3-chloropropane- 1,2-diol esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3) p. 361–367.
72. HUI, Y. H. (Szerk.) (1996): Bailey's industrial oil and fat products. 5th Edition, Volume 2. (p. 497-688.), Volume 4. (p. 1-51., 340-367., 411-449.) Six Volume Set. USA: Wiley.
73. HUNG, W.-C., PENG, G.-J., TSAI, W.-J., CHANG, M.-H., LIAO, C.-D., TSENG, S.-H., KAO, Y.-M., WANG, D.-Y. & CHENG, H.-F. (2017): Identification of 3-MCPD esters to verify the adulteration of extra virgin olive oil. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 10 p. 233-239.
74. IARC (International Agency for Research on Cancer) (2000): Glycidol. In: *IARC Monographs Volume 77. On the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*.
75. IARC (International Agency for Research on Cancer) (2012): 3-Monochloro-1,2-propanediol. In: *IARC Monographs Volume 101. Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-water*. Lyon, France, p. 349-374.
76. ILKO, V., ZELINKOVÁ, Z., DOLEŽAL, M., VELÍŠEK J. (2011): 3-Chloropropane-1,2-Diol Fatty Acid Esters in Potato Products. *Czech Journal Food Science*, 29 (4) p. 411–419.
77. INAGAKI, R., ITO, F., SHIMAMURA, Y., MASUDA, S. (2019): Effect of chloride on the formation of 3- monochloro-1,2-propanediol fatty acid diesters and glycidol fatty acid esters in fish, meats and acylglycerols during heating, *Food Additives and Contaminants Part A*, 36 (2) p. 236-243.
78. IRWIN, R. (1990): National Toxicology Program (NTP) Technical Report Series No. 374. Toxicology and carcinogenesis studies of glycidol. (CAS NO. 556-52-5). U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service National Institutes of Health
79. IRWIN, R., EUSTIS, S. L., STEFANSKI, S., HASEMAN, J. K. (1996): Carcinogenicity of Glycidol in F344 Rats and B6C3F₁ Mice. *Journal of Applied Toxicology*, 16 (3) 201-209. p.

80. JECFA (2002): Chloropropanols. In: *Evaluation of Certain Food Additives and Comntaminants*. Fifty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. *WHO Technical Report Series*, 909 p. 114-121.
81. JECFA (2007) 3-Chloro-1,2-propane-diol. In: *Safety evaluation of certain food additives and contaminants*. Prepared by the fifty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). *WHO Food Additives Series*, 58 p. 239–268.
82. JIN, Q., ZHANG, Z., LUO, R., LI, J. (2001): Survey of 3-monochloropropane-1,2-diol in soy sauce and similar products. *Wei Sheng Yan Jiu*, 30 (1) p. 60-61.
83. KAMIKATA, K., VICENTE, E., ARISSETO-BRAGOTTO, A. P., DE OLIVEIRA MIGUEL, A. M. R., MILANI, R. F., TFOUNI, S. A. V. (2019): Occurrence of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidyl esters in extra virgin olive oils, olive oils and oil blends and correlation with identity and quality parameters. *Food Control*, 95 (1) p. 135-141.
84. KARLOVITS, GY., WEINBRENNER, ZS., TURKULOV, J., DIMIĆ, E., KNEŽEVIĆ, N. (1994): A napraforgóolaj tokoferoltartalmának csökkenése a savtalanítási tényezők függvényében, *Olaj Szappan Kozmetika*, 43 (4) p. 122-127.
85. KARŠULÍNOVÁ, L., FOLPRECHTOVÁ, B., DOLEŽAL, M., DOSTÁLOVÁ, J., VELÍŠEK J. (2007): Analysis of the Lipid Fractions of Coffee Creamers, Cream Aerosols, and Bouillon Cubes for Their Health Risk Associated Constituents. *Czech Journal Food Science*, 25 (5) p. 257–264.
86. KEPPELNÉ BOGNÁR, E., ZAY, K., SOMOGYI, L. (2020): Formation of 3-Monochloro-1,2-Propanediol Fatty Acid Esterss during Deep-Fat Frying of Pre-Fried Deep Frozen Food with Different Salt Content, *Acta Alimentaria: An International Journal of Food Science*, 49 (2) p. 181-188.
87. KERAMAT, J., LEBAIL, A., PROST, C., SOLTANIZADEH, N. (2011): Acrylamide in foods: chemistry and analysis. A review. *Food Bioprocess Technology*, 4 (3) p. 340–363.
88. KISS, B. (2006): *Olajnövények, növényolajgyártás*. Budapest, Mezőgazda Kiadó. p. 103.
89. KUHLMANN, J. (2008): Überbefunde bei der Bestimmung von 3-MCPD-Estern in Ölen & Fetten? Mögliche Ursachen und Konsequenzen. Presentation at 2. *Sitzung der AG "Analytik von 3-MCPD Fettsäureestern in raffinierten und fetthaltigen Lebensmitteln"*, 20. November 2008, Berlin-Mariendorf
90. KUHLMANN, J. (2011): Determination of bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3) p. 335–344.

91. KUHLMANN, J. (2013): MCPD and Glycidol in Edible Oils – Post Refining Formation, Decomposition and Analysis. Presentation at *11th Euro Fed Lipid Congress*, Oct. 27-30. 2013, Antalya, Turkey.
92. LEWIS, R. J. SR. (2007): *Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition*. USA: Wiley p. 614.
93. LI, C., JIA, H., SHEN, M., WANG, Y., NIE, S., CHEN, Y., ZHOU, Y., WANG, Y., XIE, M. (2015a): Antioxidants Inhibit Formation of 3-Monochloropropane-1,2-diol Esters in Model Reactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (44) p. 9850–9854.
94. LI, C., NIE, S.-P., ZHOU, Y.-Q., XIE, M.-Y. (2015b): Exposure assessment of 3-monochloropropane- 1, 2-diol esters from edible oils and fats in China. *Food and Chemical Toxicology*, 75 p. 8–13.
95. LI, C., ZHOU, Y., ZHU, J., WANG, S., NIE, S., XIE, M. (2016): Formation of 3-chloropropane-1,2-diol esters in model systems simulating thermal processing of edible oil, *LWT - Food Science and Technology*, 69 p. 586–592.
96. MACARTHUR, R., CREWS, C., DAVIES, A., BRERETON, P., HOUGH, P., HARVEY, D. (2000): 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in soy sauces and similar products available from retail outlets in the UK. *Food Additives and Contaminants*, 17 (11) p. 903-906.
97. MACMAHON, S. (Szerk.) (2014): *Processing Contaminants in Edible Oils MCPD and Glycidyl Esters*. USA: AOCS Press. p. 23-90.
98. MALLIKARJUNAN P.K., NGADI M.O., CHINNAN M.S. (2010): *Breaded Fried Foods*. USA: CRC Press, p. 33.
99. MASUKAWA Y., SHIRO, H., NAKAMURA, S., KONDO, N., JIN, N., SUZUKI, N., OOI, N., KUDO, N. (2010): A New Analytical Method for the Quantification of Glycidol Fatty Acid Esters in Edible Oils. *Journal of Oleo Science*, 59 (2) p. 81-88.
100. MATTHÄUS B, HAASE NU, VOSMANN K. (2004): Factors affecting the concentration of acrylamide during deep-fat frying of potatoes. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106 (11) p. 793– 801.
101. MATTHÄUS, B., PUDEL, F., FEHLING, P., VOSMANN, K., FREUDENSTEIN, A. (2011): Strategies for the Reduction of 3-MCPD Esters and Related Compounds in Vegetable Oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3) p. 380-386.
102. MATTHÄUS, B. (2012): Organic or not organic – that is the question: How the knowledge about the origin of chlorinated compounds can help to reduce formation of 3-MCPD esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114 (12) p. 1333–1334.

103. MERKLE, S., OSTERMEYER, U., ROHN, S., KARL, H., FRITSCHE, J. (2018): Formation of Ester Bound 2- and 3-MCPD and Esterified Glycidol in Deep-Fried and Pickled Herring Products, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120 (7) 1700464.
104. MESTDAGH, F.J., DE MEULENAER, B., VAN POUCKE, C., DETAVERNIER, C., CROMPHOUT, C., VAN PETEGHEM, C., (2005): Influence of oil type on the amounts of acrylamide generated in a model system and in french fries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (15) p. 6170–6174.
105. MIYAZAKI, K., KOYAMA, K., SASAKO, H., HIRAO, T. (2012): Indirect Method for Simultaneous Determinations of 3-Chloro-1,2-Propanediol Fatty Acid Esters and Glycidyl Fatty Acid Esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89 (8) p. 1403–1407.
106. MOGOL, B. A., PYE, C., ANDERSON, W., CREWS, C., GÖKMEN, V. (2014): Formation of Monochloropropane-1,2-diol and Its Esters in Biscuits during Baking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62. p. 7297–7301.
107. NAGY, K., SANDOZ, L., CRAFT, B. D., DESTAILLATS, F. (2011): Mass-defect filtering of isotope signatures to reveal the source of chlorinated palm oil contaminants. *Food Additives and Contaminants Part A*, 28 (11) p. 1492–1500.
108. NAWAR W. W. (1985): Chemistry of thermal oxidation. In: MIN D. B., SMOUSE T. H. (Szerk.) *Flavor chemistry of fats and oils*. USA: AOCS Press. p. 39–60.
109. NYMAN, P. J., DIACHENKO, G. W., PERFETTI, G. A. (2003): Survey of chloropropanols in soy sauces and related products. *Food Additives and Contaminants*, 20 (10) p. 909–915.
110. O'BRIEN, R. D. (2009): *Fats and Oils Formulating and Processing for Applications*. Harmadik Kiadás. USA: CRC Press. p. 75, 160-161.
111. OKE, E. K., IDOWU, M. A., SOBUKOLA, O. P., ADEYEYE, S. A. O., AKINSOLA, A. O. (2018): Frying of Food: A Critical Review, *Journal of Culinary Science & Technology*, 16 (2) p. 107-127.
112. ÖZDIKICIERLER, O., YEMIŞÇIOĞLU F., GÜMÜŞKESEN. A. S. (2016): Effects of process parameters on 3-MCPD and glycidyl ester formation during steam distillation of olive oil and olive pomace oil. *European Food Research and Technology*, 242 (5) p. 805-813.
113. PUDEL, F., BENECKE, P., FEHLING, P., FREUDENSTEIN, A., MATTHÄUS, B., SCHWAF, A. (2011): On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3) p. 368–373.
114. PUDEL, F., BENECKE, P., VOSMANN, K. & MATTHÄUS, B. (2016): 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118 (3) p. 396-405.

115. RAHN, A. K. K., YAYLAYAN, V. A. (2011): What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3) p. 323–329.
116. RAMLI, M. R., SIEW, W. L., IBRAHIM, N. A., HUSSEIN, R., KUNTOM, A., RAZAK, R. A., NESARETNAM, K. (2011): Effects of Degumming and Bleaching on 3-MCPD Esters Formation During Physical Refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88 (11) p. 1839–1844.
117. ROMANI, S., BACCHIOCCA, M., ROCCULI, P., ROSA, M.D. (2008): Effect of frying time on acrylamide content and quality aspects of French fries. *European Food Research and Technology*, 226 (3) p. 555–560.
118. RUDOLPH, T. C. (2016): Model-based stochastic optimization of palm oil deodorization via Short-Path-Distillation towards 3-MCPD fatty acid ester formation and major oil quality parameters. PhD Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
119. SAGUY, I. S., DANA, D. (2003): Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects, *Journal of Food Engineering*, 56 (2-3) p. 143–152.
120. SANNY, M., JINAP, S., BAKKER, E.J., VAN BOEKEL, M.A.J.S., LUNING, P.A. (2012): Possible causes of variation in acrylamide concentration in French fries prepared in food service establishments: an observational study. *Food Chemistry*, 132 (1) p. 134–143.
121. SATO, H., KAZE, N., YAMAMOTO, H., WATANABE, Y. (2013): 2-Monochloro-1,3-propanediol (2-MCPD) Dynamics in DGF Standard Methods and Quantification of 2-MCPD. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90 (8) p. 1121–1130.
122. SCF (Scientific Committee on Food) (2001): Opinion of Scientific Committee on Food on 3-Monochloro-Propane-1,2-Diol. Updating The SCF Opinion of 1994.
123. SEEFELDER, W., VARGA, N., STUDER, A., WILLIAMSON, G., SCANLAN, F. P., STADLER, R. H. (2008): Esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: Significance in the formation of 3-MCPD. *Food Additives and Contaminants Part A*, 25 (4) p. 391-400.
124. SHAHIDI, F. (Szerk) (2005): Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 6th Edition, Volume 3 (p. 37-48.), Volume 5 (p. 285-334., 341-384.) Six Volume Set. USA: Wiley.
125. SHIMIZU, M., MORIWAKI, J., SHIIBA, D., NOHARA, H., KUDO, N., KATSURAGI, Y. (2012): Elimination of glycidyl palmitate in diolein by treatment with activated bleaching earth. *Journal of Oleo Science*, 61 (1) p. 23-28.
126. SHIMIZU, M., WEITKAMP, P., VOSMANN, K., MATTHÄUS, B. (2013a): Influence of chloride and glycidyl-ester on the generation of 3-MCPD- and glycidyl-esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115 (7) p. 735–739.

127. SHIMIZU, M., WEITKAMP, P., VOSMANN, K., MATTHÄUS, B. (2013b): Temperature Dependency When Generating Glycidyl and 3-MCPD Esters from Diolein. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90 (10) p. 1449-1454.
128. SIEW, W. L., NG, W. L. (1995): Diglyceride content and composition as indicators of palm oil quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 69 (1) p. 73 – 79.
129. ŠMIDRKAL, J., ILKO, V., FILIP, V., DOLEŽAL, M., ZELINKOVÁ, Z., KYSELKA, J., HRÁDKOVÁ, I., VELÍŠEK J. (2011): Formation of acylglycerol chloro derivatives in vegetable oils and mitigation strategy. *Czech Journal Food Science*, 29 (4) p. 448–456.
130. SONG, Z., WANG, Y., LI, G., TAN, W., YAO, S. (2015): A novel ¹H NMR spectroscopic method for determination of glycidyl fatty acid esters coexisting with acylglycerols. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117 (7) p. 918–925.
131. STEVENSON, S.G.; VASEY-GENSER, M.; ESKIN, N.A.M. (1984): Quality Control in the Use of Deep Frying Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (6) p. 1102-1108.
132. STRAYER, D., BELCHER, M. ET AL. (2006): Food Fats and Oils. 9th Edition. Institute of Shortening and Edible Oils, Inc., Northwest, Washington D.C. p. 12-13.
133. STRIJOWSKI, U., HEINZ, V., FRANKE, K. (2011): Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (3) p. 387–392.
134. SVEJKOVSKÁ, B., NOVOTNÝ, O., DIVINOVÁ, V., RÉBLOVÁ, Z., DOLEŽAL, M., VELÍŠEK, J. (2004): Esters of 3-Chloropropane-1,2-Diol in Foodstuffs. *Czech Journal Food Science*, 22 (5) p. 190–196.
135. SVEJKOVSKÁ, B., DOLEŽAL, M., VELÍŠEK, J. (2006): Formation and Decomposition of 3-Chloropropane-1,2-diol Esters in Models Simulating Processed Foods, *Czech Journal Food Science*, 24 (4) p. 172–179.
136. VELASCO, J., MARMESAT, S., DOBARGANES, M. C. (2009): Chemistry of Frying. In: SAHIN, S, SUMNU, S. G. (Szerk.) *Advances in Deep-Fat Frying of Foods*. USA: CRC Press. p. 33-56.
137. VELÍŠEK, J., DAVÍDEK, J., HAJŠLOVÁ, J., KUBELKA, V., JANÍČEK, G., MÁNKOVÁ, B. (1978): Chlorohydrins in protein hydrolysates. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 167 p. 241-244.
138. VELÍŠEK, J., DAVÍDEK, J., KUBELKA, V., JANÍČEK, G., SVOBODOVÁ, Z., ŠIMICOVÁ, Z. (1980): New chlorine containing organic compounds in protein hydrolysates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28 (6) p. 1142-1144.

139. VELÍŠEK, J., DOLEŽAL, M., CREWS, C., DVORÁK, T. (2002): Optical isomers of chloropropanediols: Mechanisms of their formation and decomposition in protein hydrolysates. *Czech Journal of Food Sciences*, 20 (5) p. 161-170.
140. VELÍŠEK, J., CALTA, P., CREWS, C., HASNIP, S., DOLEŽAL, M. (2003): 3-Chloropropane-1,2-diol in models simulating processed foods: Precursors and agents causing its decomposition. *Czech Journal of Food Sciences*, 21 (5) p. 153–161.
141. VIÉGAS, I., GALVÃO, J., SILVA, A. O., CONCEIÇÃO, H., PACHECO, M., VIANA, T., FERREIRA, E., OKUMURA, R., SILVA, D. (2020): Chlorine Nutrition of Oil Palm Tree (*Elaeis Guinq Jacq*) in Eastern Amazon. *Journal of Agricultural Studies*, 8 (3) p. 704-720.
142. WATKINS, C. (2009): Kao suspends DAG oil shipments. *Inform*, 20. p. 689–690.
143. WEI, Q., LIU, T., SUN, D.-W. (2018): Advanced Glycation End-products (AGEs) in Foods and Their Detecting Techniques and Methods: A Review. *Trends in Food Science & Technology*, 82 p. 32-45.
144. WEIBHAAR, R. (2008): Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (2) p. 183–186.
145. WEIBHAAR, R.; PERZ, R. (2010): Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112 (2) p. 158–165.
146. WONG, Y. H., LAI, O. M., ABAS, F., NYAM, K. L., NEHDI, I. A., MUHAMAD, H., TAN, C. P. (2017a): Factors Impacting the Formation of 3-MCPD Esters and Glycidyl Esters During Deep Fat Frying of Chicken Breast Meat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94 (6) p. 759–765.
147. WONG, Y. H., MUHAMAD, H., ABAS, F., LAI, O. M., NYAM, K. L., TAN, C. P. (2017b): Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips, *Food Chemistry*, 219 p. 126–130.
148. WÖHRLIN, F., FRY, H., LAHRSSSEN-WIEDERHOLT, M., PREIß-WEIGERT, A. (2015): Occurrence of fatty acid esters of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidol in infant formula. *Food Additives & Contaminants. Part A*, 32 (11) p. 1810-1822.
149. YAN, J., OEYA, S. B., VAN LEEUWENA, S. P. J., VAN RUTH, S. M. (2018): Discrimination of processing grades of olive oil and other vegetable oils by monochloropropanediol esters and glycidyl esters. *Food Chemistry*, 248 p. 93–100.
150. ZELINKOVÁ, Z., SVEJKOVSKÁ, B., VELÍŠEK, J., DOLEŽAL, M. (2006): Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. *Food Additives and Contaminants*, 23 (12) p. 1290–1298.

151. ZELINKOVÁ, Z., DOLEŽAL, M., VELÍŠEK, J. (2009a): 3-Chloropropane-1,2-diol Fatty Acid Esters in Potato Products. *Czech Journal of Food Sciences*, 27 (Special Issue 1) p. S421-S424.
152. ZELINKOVÁ, Z., DOLEŽAL, M., VELÍŠEK, J. (2009b): Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in infant and baby foods. *European Food Research and Technology*, 228 (4) p. 571–578.
153. ZHANG, Q., SALEH, A.S.M, CHEN, J., SHEN, Q. (2012): Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review. *Chemistry and Physics of Lipids*, 165 (6) p. 662– 681.
154. ZHANG, X., GAO, B., QIN, F., SHI, H., JIANG, Y., XU, X., YU, L. L. (2013): Free Radical Mediated Formation of 3-Monochloropropanediol (3-MCPD) Fatty Acid Diesters, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 (10) p. 2548–2555.
155. ZHANG, Z., GAO, B., ZHANG, X., JIANG, Y., XU, X., YU, L. L. (2015): Formation of 3-Monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) Di- and Monoesters from Tristearoylglycerol (TSG) and the Potential Catalytic Effect of Fe²⁺ and Fe³⁺, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (6) p. 1839–1848.
156. ZIAIFAR, A.M., ACHIR, N., COURTOIS, F., TREZZANI, I., TRYSTRAM, G. (2008): Review of mechanisms, conditions, and factors involved in the oil uptake phenomenon during the deepfat frying process. *International Journal of Food Science & Technology*, 43 (8) p. 1410–1423.
157. ZULKURNAIN, M., LAI, O. M., LATIP, R. A., NEHDI, I. A., LING, T. C., TAN, C. P. (2012): The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in relation to palm oil minor components. *Food Chemistry*, 135 p. 799–805.
158. ZULKURNAIN, M., LAI, O. M., TAN, S. C., LATIP, R. A., TAN, C. P. (2013): Optimization of Palm Oil Physical Refining Process for Reduction of 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) Ester Formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 (13) p. 3341–3349.

Internetes hivatkozások:

- ALFA LAVAL deodorization solutions for fats and oils: Lekérdezés időpontja: 2020.06.19. <https://www.alfalaval.com/globalassets/documents/industries/food-dairy-and-beverage/food/fat-and-oil-processing/deodorization-solutions.pdf>
- EURÓPAI BIZOTTSÁG RENDELETÉNEK TERVEZETE: az 1881/2006/EK rendeletnek az egyes élelmiszerekben előforduló 3-monoklór-propándiol (3-MCPD), 3-MCPD-zsírsavészterek és glicidil-zsírsavészterek felső határértékei tekintetében történő módosításáról. Lekérdezés időpontja: 2020.07.17. <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-7974-2020-ADD-1/hu/pdf>

- KSH (Központi Statisztikai Hivatal) (2015): Statisztikai tükör (2015/41). Élelmiszermérlegek és tápanyagfogyasztás, 2013. Lekérdezés időpontja: 2020.06.26.
<https://www.ksh.hu/docs/hun/xftp/stattukor/elelmfogy/elelmfogy13.pdf>
- Szarka, A., Bánhegyi G. (2014): Patobiokémia, *Régi tankönyvtár*. Lekérdezés időpontja: 2020.09.14.
https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011_0079_szarka_patobiokemia/ch05.html

M2. Ábrajegyzék

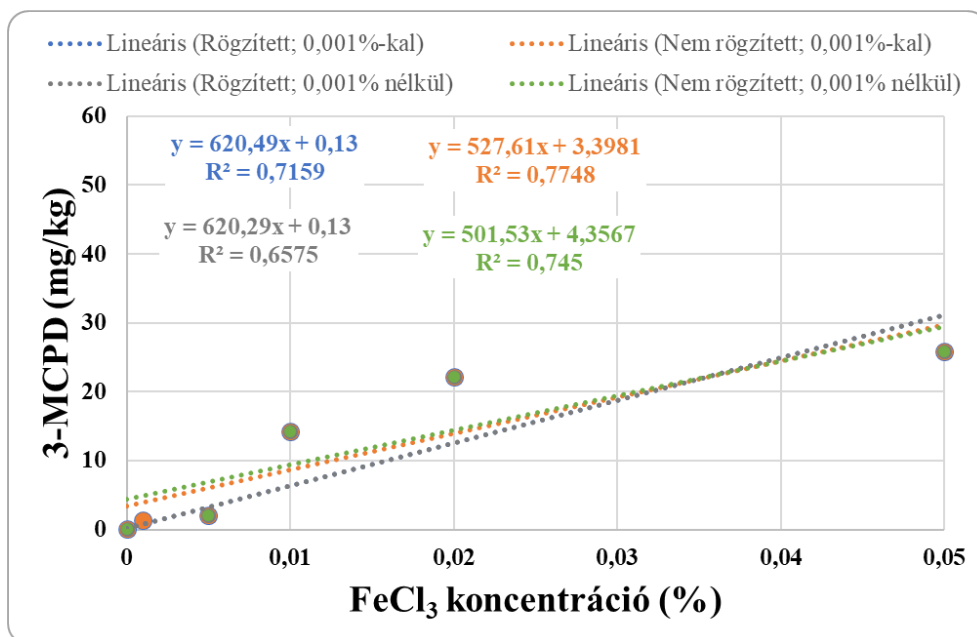
1. ábra: Az olajkinyerés sematikus ábrája (KISS 2006).....	14
2. ábra: Napraforgóolaj kémiai és fizikai finomításának lépései.....	16
3. ábra: Szakaszos dezodoráló rendszer, De Smet (SHAHIDI 2005).....	20
4. ábra: Félfolytonos dezodoráló rendszer, De Smet (GUPTA 2017).....	20
5. ábra: Folytonos dezodoráló rendszer, De Smet (GUPTA 2017).....	21
6. ábra: Folytonos dezodoráló rendszer sztrippelő oszloppal, Alfa Laval (www.alfalaval.com).....	22
7. ábra: Az olajban lejátszódó kémiai és fizikai változások a sütés során (STEVENSON et al. 1984).....	23
8. ábra: 3-MCPD szerkezeti képlete.....	25
9. ábra: 2-MCPD szerkezeti képlete.....	25
10. ábra: Glicidol szerkezeti képlete.....	26
11. ábra: MCPD- glicidil-észterek indirekt meghatározási módszereinek általános felépítése (MACMAHON 2014).....	27
12. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének lehetséges mechanizmusai trigliceridből (DESTAILLATS et al. 2012a).....	35
13. ábra: Glicidil-észterek képződésének lehetséges mechanizmusa digliceridből (DESTAILLATS et al. 2012b).....	36
14. ábra: Glicidil-észterek képződésének lehetséges mechanizmusa monogliceridből (DESTAILLATS et al. 2012b).....	36
15. ábra: 3-MCPD – glicidol – 2-MCPD konverziója (RAHN & YAYLAYAN 2011).....	37
16. ábra: Laboratóriumi dezodoráló rendszer felépítése (KARLOVITS et al. 1994 nyomán).....	42
17. ábra: 2- és 3-MCPD származékképzése PBA-val (HAMLET 2008).....	48
18. ábra: Napraforgóolaj 3-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során.....	49
19. ábra: Repceolaj 3-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során.....	49
20. ábra: Szójaolaj 3-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során.....	50
21. ábra: Napraforgóolaj 2-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során.....	51
22. ábra: Szójaolaj 2-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során.....	51
23. ábra: Napraforgóolaj GE tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során.....	53
24. ábra: Repceolaj GE tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során.....	54
25. ábra: Szójaolaj GE tartalma különböző hőmérsékletű dezodorálások során.....	54
26. ábra: Napraforgóolaj GE tartalmának válaszfelülete az illesztett modell alapján.....	56
27. ábra: Repceolaj GE tartalmának válaszfelülete az illesztett modell alapján.....	56
28. ábra: Szójaolaj GE tartalmának válaszfelülete az illesztett modell alapján.....	57
29. ábra: Napraforgó- és HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (kontroll, 3% NaCl és 3% KCl jelenlétében).....	59
30. ábra: Napraforgó- és HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% CaCl ₂ , 0,1 % NH ₄ Cl és 0,1% FeCl ₃ jelenlétében).....	59
31. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (Kontroll, 3% NaCl és 3% KCl jelenlétében).....	60
32. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% CaCl ₂ , 0,1 % NH ₄ Cl és 0,1% FeCl ₃ jelenlétében).....	60
33. ábra: HOSO olaj 2-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% NaCl és 3% KCl jelenlétében).....	61
34. ábra: HOSO olaj 2-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% CaCl ₂ , 0,1 % NH ₄ Cl és 0,1% FeCl ₃ jelenlétében).....	61
35. ábra: HOSO olaj 3-MCPD/2-MCPD-észter aránya 180 °C-os hevítések során (3% NaCl, 3% KCl, 3% CaCl ₂ , 0,1 % NH ₄ Cl és 0,1% FeCl ₃ jelenlétében).....	65
36. ábra: HOSO olaj összes MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (kontroll, 3% NaCl és 3% KCl jelenlétében).....	65

37. ábra: HOSO olaj összes MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során (3% CaCl ₂ , 0,1 % NH ₄ Cl és 0,1% FeCl ₃ jelenlétében).....	65
38. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma és arányai 180 °C-os 16 órás hevítés során 0,1% FeCl ₃ jelenlétében.....	66
39. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során (kontroll, 3% NaCl, 3% KCl, 3% CaCl ₂ és 0,1% NH ₄ Cl jelenlétében)	69
40. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os 16 órás hevítés során (0,1% FeCl ₃ jelenlétében).....	69
41. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,001 és 0,002% FeCl ₃ jelenlétében.....	72
42. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,01 és 0,02% FeCl ₃ jelenlétében	72
43. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,05 és 0,1% FeCl ₃ jelenlétében	73
44. ábra: HOSO olaj MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,2 és 0,5% FeCl ₃ jelenlétében .	73
45. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 0,005-0,05% FeCl ₃ jelenlétében, T ₀ , 1 és 2 óra után.....	77
46. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0-0,05% FeCl ₃ jelenlétében, T ₀ , 1 és 2 óra után.....	78
47. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0,05-0,5% FeCl ₃ jelenlétében, T ₀ , 1 és 2 óra után.....	79
48. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékleten történő hevítések során 0,1% FeCl ₃ jelenlétében.....	81
49. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl ₃ jelenlétében 130-150 °C között.....	82
50. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl ₃ jelenlétében 155-180 °C között.....	82
51. ábra: HOSO olaj 2-MCPD-észter tartalma különböző hőmérsékleten történő hevítések során 0,1% FeCl ₃ jelenlétében.....	82
52. ábra: 2-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl ₃ jelenlétében 130-150 °C között.....	83
53. ábra: 2-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl ₃ jelenlétében 155-180 °C között.....	83
54. ábra: 3-MCPD/2-MCPD-észterek aránya HOSO olaj különböző hőmérsékleten történő hevítések során 0,1% FeCl ₃ jelenlétében.....	84
55. ábra: HOSO olaj GE tartalma különböző hőmérsékleten történő hevítések során 0,1% FeCl ₃ jelenlétében.....	85
56. ábra: 30 perces derítési és hevítési kísérletek során képződő szennyezőanyagok koncentrációja 100 és 110 °C-on	86
57. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma sertéskaraj és csirkemáj sütése során, valamint a kontroll és az 1% NaCl jelenlétében történő hevítés során, 160 °C-on.....	87
58. ábra: HOSO olaj GE tartalma sertéskaraj és csirkemáj sütése során, valamint a kontroll és az 1% NaCl jelenlétében történő hevítés során, 160 °C-on.....	88
M59. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során T ₀ időpontban 0-0,05% FeCl ₃ jelenlétében és a regressziós egyenesek	116
M60. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 1 óra után 0-0,05% FeCl ₃ jelenlétében és a regressziós egyenesek	116
M61. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 2 óra után 0-0,05% FeCl ₃ jelenlétében és a regressziós egyenesek	117
M62. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0-0,05% FeCl ₃ jelenlétében, és a regressziós egyenesek metszéspont rögzítése nélkül	118

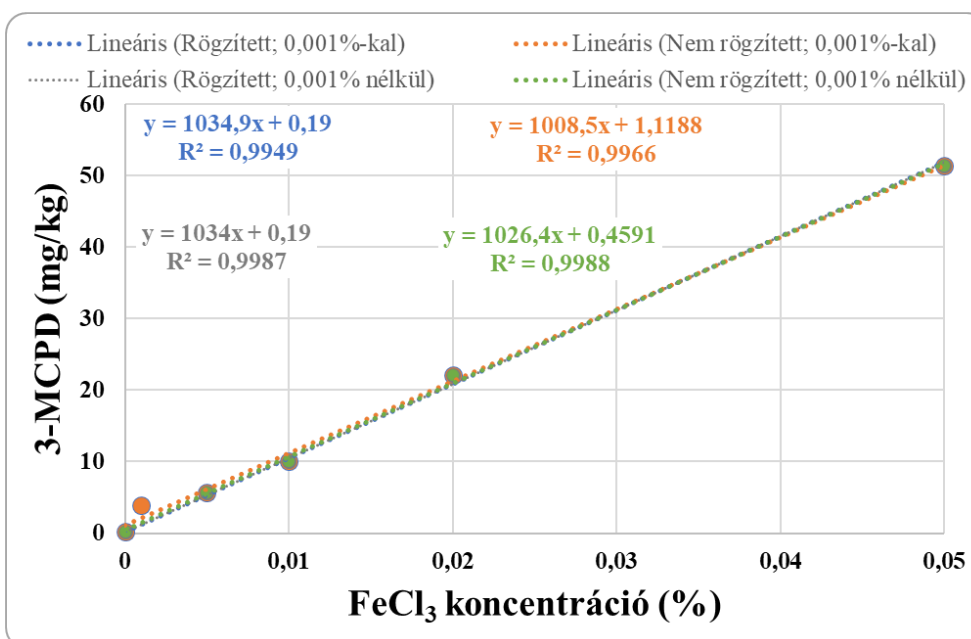
M63. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0,001-0,05% FeCl ₃ jelenlétében, és a regressziós egyenesek metszéspont rögzítése nélkül.....	118
M64. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során a kontroll mintában és 0,05-0,5% FeCl ₃ jelenlétében, és a regressziós egyenesek metszéspont rögzítése nélkül	118
M65. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0,05-0,5% FeCl ₃ jelenlétében, és a regressziós egyenesek metszéspont rögzítése nélkül.....	118
M66. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl ₃ jelenlétében 130-150 °C között, 15 perces felmelegítési idővel számolva.....	119
M67. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl ₃ jelenlétében 155-180 °C között, 15 perces felmelegítési idővel számolva.....	119
M68. ábra: 2-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl ₃ jelenlétében 130-150 °C között, 15 perces felmelegítési idővel számolva.....	119
M69. ábra: 2-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl ₃ jelenlétében 155-180 °C között, 15 perces felmelegítési idővel számolva.....	119

M3. Táblázatok jegyzéke

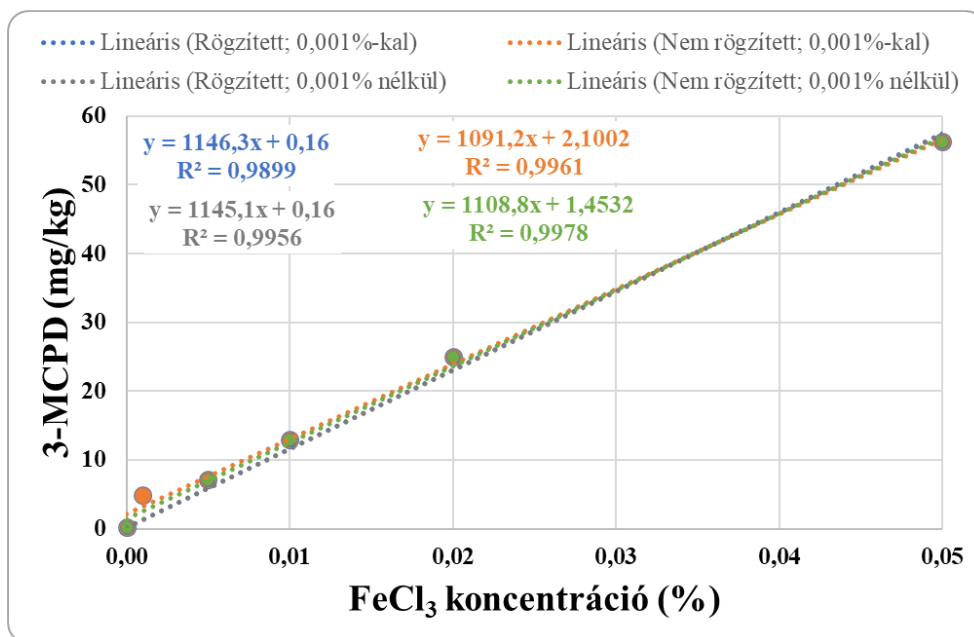
1. táblázat: Magolajok zsírsavösszetétele ^a (FIRESTONE 2013).....	11
2. táblázat: Minor komponensek a nyers magolajokban (O'BRIEN 2009, HAMM et al. 2013, CXS 210-1999 CODEX ALIMENTARIUS)	11
3. táblázat: 3-MCPD-ben kifejezett 3-MCPD-észterekre vonatkozó határértékek élelmiszerekben 2021-től (EURÓPAI BIZOTTSÁG RENDELETÉNEK TERVEZETE)	29
4. táblázat: Glicidolban kifejezett glicidil-észterekre vonatkozó határértékek élelmiszerekben (EC 2018)	30
5. táblázat: Finomított olajok 3-MCPD-észter és GE koncentrációja	32
6. táblázat: Dezodorálási kísérletterv	43
7. táblázat: Dezodorálási kísérletsorozat	43
8. táblázat: Hőkezelési kísérletterv I. blokk	45
9. táblázat: Hőkezelési kísérletterv II. blokk	45
10. táblázat: Hőkezelési kísérletterv III. blokk.....	46
11. táblázat: PBA származékok m/z értékei	48
12. táblázat: 3-MCPD-észterek %-os aránya napraforgó- és szójaolaj dezodorálása során a végső (180 perces) 3-MCPD-észter koncentrációhoz viszonyítva	50
13. táblázat: 3-MCPD/2-MCPD-észterek aránya a dezodorálási kísérletek során	53
14. táblázat: A tengelymetszet, a lineáris és négyzetes faktorok és kölcsönhatásaik regressziós együtthatója és hatásaik szignifikanciaszintje (p-érték) az illesztett modellek alapján.....	57
15. táblázat: T ₀ , 1, 2, 4, 6 és 8 órás minták 3-MCPD-észter koncentrációjának aránya (%-ban kifejezve) a 8 órás mintához képest	64
16. táblázat: T ₀ , 1, 2, 4, 6 és 8 órás minták 2-MCPD-észter koncentrációjának aránya (%-ban kifejezve) a 8 órás mintához képest	64
17. táblázat: A klór %-os beépülése a 2- és 3-MCPD-észterekbe a hevítési kísérletek során különböző klórsók mellett.....	68
18. táblázat: 3-MCPD-, 2-MCPD- és összes MCPD-észterek aránya T ₀ és 1 óra után a 2 órás mintákhoz viszonyítva a hevítési kísérletek során különböző FeCl ₃ adagolások mellett	74
19. táblázat: 3-MCPD/2-MCPD észterek aránya a hevítési kísérletek során különböző FeCl ₃ adagolások mellett.....	75
20. táblázat: A klór %-os beépülése az MCPD-észterekbe a hevítési kísérletek során különböző FeCl ₃ adagolások mellett.....	76
21. táblázat: Az FeCl ₃ küszöbkoncentráció becsült értékei a hevítési idő szerint a 3-MCPD-észter képződés szempontjából, a klórkonverzió és a regressziós egyenes alapján.....	78
22. táblázat: Az FeCl ₃ küszöbkoncentráció becsült értékei a hevítési idő szerint a GE képződés szempontjából a 0-0,05% FeCl ₃ adatokra illesztett egyenes alapján.....	80
23. táblázat: Páros t-próbák eredményei a 3-MCPD-észterek koncentrációjára a sütések során.....	87
M24. táblázat: Az FeCl ₃ küszöbkoncentráció becsült értékei a 3-MCPD-észterek képződésére a hevítési idő szerint, a különböző regressziós egyenesek alapján.....	117
M25. táblázat: Az FeCl ₃ küszöbkoncentráció becsült értékei a GE képződésére a hevítési idő szerint, a különböző regressziós egyenesek alapján	118
M26. táblázat: Kéttényezős varianciaanalízis a sütési kísérletek során képződő 3-MCPD-észterek koncentrációjára a kontroll kísérlet nélkül	119
M27. táblázat: Kéttényezős varianciaanalízis a sütési kísérletek során képződő 3-MCPD-észterek koncentrációjára a kontroll kísérlet eredményeivel együtt.....	120
M28. táblázat: Kéttényezős varianciaanalízis a sütési kísérletek során képződő GE koncentrációjára ...	120



M59. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során To időpontban 0-0,05% FeCl₃ jelenlétében és a regressziós egyenesek



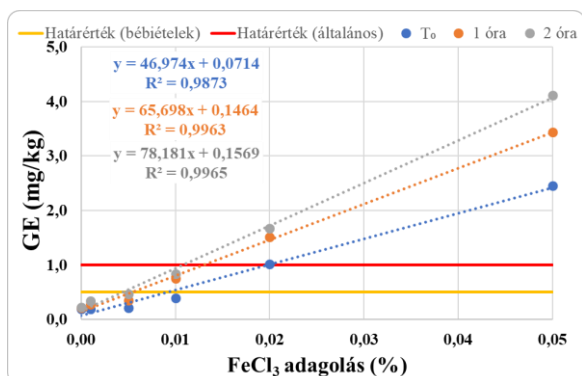
M60. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 1 óra után 0-0,05% FeCl₃ jelenlétében és a regressziós egyenesek



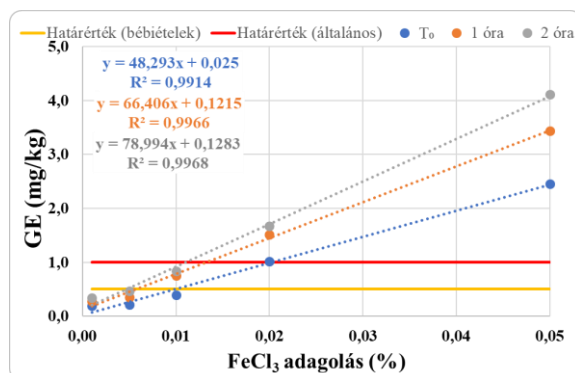
M61. ábra: HOSO olaj 3-MCPD-észter tartalma 180 °C-os hevítések során 2 óra után 0-0,05% FeCl₃ jelenlétében és a regressziós egyenesek

M24. táblázat: Az FeCl₃ küszöbkonzentráció becsült értékei a 3-MCPD-észterek képződésére a hevítési idő szerint, a különböző regressziós egyenesek alapján

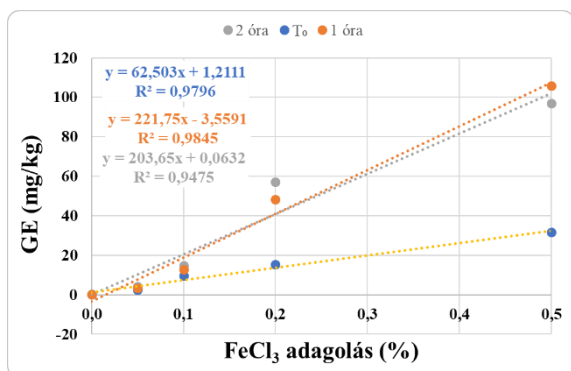
Hevítési idő (óra)	Koncentráció-tartomány	Metszés-pont	Metszés-pont értéke	x együtthatója	R ²	FeCl ₃ küszöbkonzentráció (mg/kg)
0	0-0,05%	Rögzített	0,13	620,49	0,7159	18,1
0	0-0,05%	Nem rögzített	3,3981	527,61	0,7748	-
0	0-0,05%, kivéve 0,001%	Rögzített	0,13	620,29	0,6575	18,1
0	0-0,05%, kivéve 0,001%	Nem rögzített	4,3567	501,53	0,745	-
1	0-0,05%	Rögzített	0,19	1034,9	0,9949	10,2
1	0-0,05%	Nem rögzített	1,1188	1008,5	0,9966	1,3
1	0-0,05%, kivéve 0,001%	Rögzített	0,19	1034	0,9987	10,3
1	0-0,05%, kivéve 0,001%	Nem rögzített	0,4591	1026,4	0,9988	7,7
2	0-0,05%	Rögzített	0,16	1146,3	0,9899	9,5
2	0-0,05%	Nem rögzített	2,1002	1091,2	0,9961	-
2	0-0,05%, kivéve 0,001%	Rögzített	0,16	1145,1	0,9956	9,5
2	0-0,05%, kivéve 0,001%	Nem rögzített	1,4532	1108,8	0,9978	-



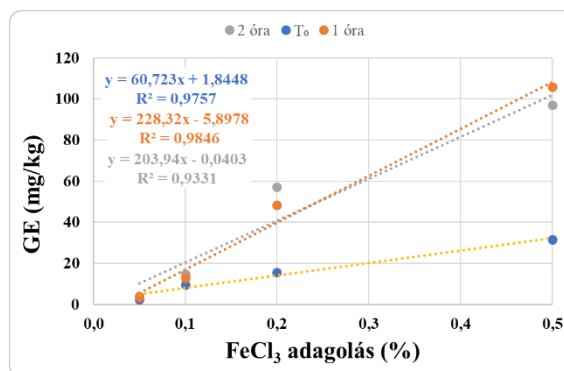
M62. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0-0,05% FeCl₃ jelenlétében, és a regressziós egyenesek metszéspont rögzítése nélkül



M63. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0,001-0,05% FeCl₃ jelenlétében, és a regressziós egyenesek metszéspont rögzítése nélkül



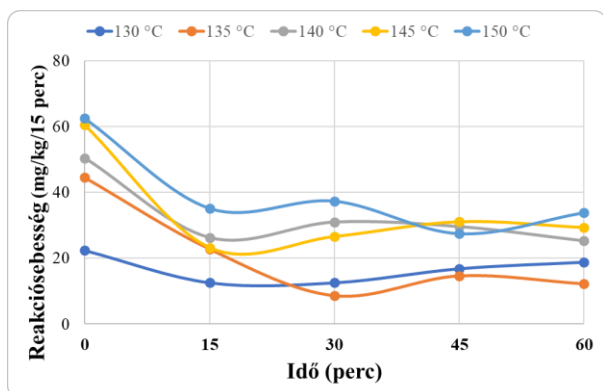
M64. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során a kontroll mintában és 0,05-0,5% FeCl₃ jelenlétében, és a regressziós egyenesek metszéspont rögzítése nélkül



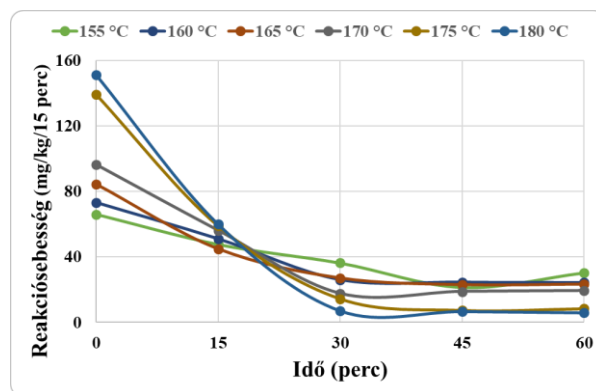
M65. ábra: HOSO olaj GE tartalma 180 °C-os hevítések során 0,05-0,5% FeCl₃ jelenlétében, és a regressziós egyenesek metszéspont rögzítése nélkül

M25. táblázat: Az FeCl₃ küszöbkoncentráció becsült értékei a GE képződésére a hevítési idő szerint, a különböző regressziós egyenesek alapján

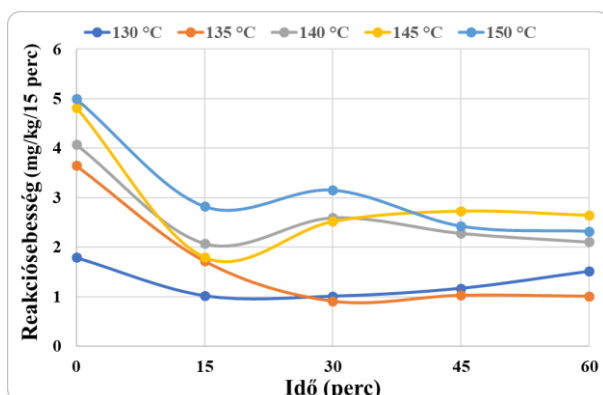
Hevítési idő (óra)	Koncentráció-tartomány	Metszés-pont értéke	x együtthatója	R ²	FeCl ₃ küszöb-koncentráció (mg/kg)
0	0-0,05%	0,0714	46,974	0,9873	197,7
0	0,001-0,05%	0,025	48,293	0,9914	201,9
0	0,05-0,5%, +kontroll	1,2111	62,503	0,9796	-33,8
0	0,05-0,5%,	1,8448	60,723	0,9757	-139,1
1	0-0,05%	0,1464	65,698	0,9963	129,9
1	0,001-0,05%	0,1215	66,406	0,9966	132,3
1	0,05-0,5%, +kontroll	-3,5591	221,75	0,984	205,6
1	0,05-0,5%,	-5,8978	228,32	0,9846	302,1
2	0-0,05%	0,1569	78,181	0,9965	107,8
2	0,001-0,05%	0,1283	78,994	0,9968	110,4
2	0,05-0,5%, +kontroll	0,0632	203,65	0,9475	46,0
2	0,05-0,5%,	-0,0403	203,94	0,9331	51,1



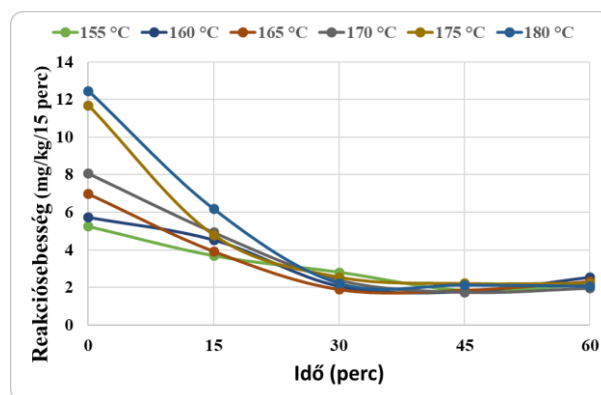
M66. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl₃ jelenlétében 130-150 °C között, 15 perces felmelegítési idővel számolva



M67. ábra: 3-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl₃ jelenlétében 155-180 °C között, 15 perces felmelegítési idővel számolva



M68. ábra: 2-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl₃ jelenlétében 130-150 °C között, 15 perces felmelegítési idővel számolva



M69. ábra: 2-MCPD-észterek képződésének reakciósebessége HOSO olajban 0,1% FeCl₃ jelenlétében 155-180 °C között, 15 perces felmelegítési idővel számolva

M26. táblázat: Kéttényezős varianciaanalízis a sütési kísérletek során képződő 3-MCPD-észterek koncentrációjára a kontroll kísérlet nélkül

Kéttényezős varianciaanalízis ismétlések nélkül						
<i>ÖSSZESÍTÉS</i>	<i>Darabszám</i>	<i>Összeg</i>	<i>Átlag</i>	<i>Variancia</i>		
Sertéskaraj	3	0,98	0,33	0,0305		
Csirkemáj	3	0,86	0,29	0,0122		
1% NaCl	3	0,45	0,15	0,0021		
1. ciklus	3	0,46	0,15	0,0014		
2. ciklus	3	0,72	0,24	0,0076		
3. ciklus	3	1,11	0,37	0,0259		
VARIANCIAANALÍZIS						
<i>Tényezők</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p-érték</i>	<i>F krit.</i>
Sorok	0,0515	2	0,0257	5,603	0,0692	6,944
Oszlopok	0,0714	2	0,0357	7,765	0,0419	6,944
Hiba	0,0184	4	0,0046			
Összesen	0,1412	8				

M27. táblázat: Kéttényezős varianciaanalízis a sütési kísérletek során képződő 3-MCPD-észterek koncentrációjára a kontroll kísérlet eredményeivel együtt

Kéttényezős varianciaanalízis ismétlések nélkül				
ÖSSZESÍTÉS	Darabszám	Összeg	Átlag	Variancia
Sertéskaraj	3	0,98	0,33	0,0305
Csirkemáj	3	0,86	0,29	0,0122
1% NaCl	3	0,45	0,15	0,0021
Kontroll	3	0,3	0,10	0,0001
1. ciklus	4	0,56	0,14	0,0017
2. ciklus	4	0,81	0,20	0,0107
3. ciklus	4	1,22	0,31	0,0342

VARIANCIAANALÍZIS						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Sorok	0,1052	3	0,0351	6,111	0,0296	4,757
Oszlopok	0,0555	2	0,0278	4,839	0,0560	5,143
Hiba	0,0344	6	0,0057			
Összesen	0,1951	11				

M28. táblázat: Kéttényezős varianciaanalízis a sütési kísérletek során képződő GE koncentrációjára

Kéttényezős varianciaanalízis ismétlések nélkül				
ÖSSZESÍTÉS	Darabszám	Összeg	Átlag	Variancia
Sertéskaraj	3	0,93	0,31	0,0003
Csirkemáj	3	0,88	0,29	0,0002
1% NaCl	3	0,87	0,29	0,0003
Kontroll	3	0,81	0,27	0,0002
1. ciklus	4	1,16	0,29	0,0008
2. ciklus	4	1,15	0,29	0,0005
3. ciklus	4	1,17	0,29	0,0002

VARIANCIAANALÍZIS						
Tényezők	SS	df	MS	F	p-érték	F krit.
Sorok	0,0024	3	0,0008	2,377	0,1688	4,757
Oszlopok	0,0001	2	0,00003	0,074	0,9297	5,143
Hiba	0,0020	6	0,0003			
Összesen	0,0045	11				

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Somogyi László** egyetemi docensnek a teljes egyetemi tanulmányaim során, a szakdolgozatomtól kezdve a diplomamunkámon keresztül egészen a doktori dolgozatom elkészítésében nyújtott segítségét. Egyúttal köszönöm a **Gabona és Iparinövény Technológia Tanszék minden dolgozójának** a támogatást.

Köszönettel tartozom a szakmai támogatásért **minden kollégámnak** a Bunge Kővári Katalin Innovációs Központban, elsősorban **Dr. Hellner Gabriellának** (szakmai témavezetőmnek), valamint **Dr. Kemény Zsoltnak**; az analitikai segítségért **Radnóti Andreának** és **Kocsis Ritának**. Valamint köszönöm az alapanyagok biztosítását a Bunge Zrt.-nek.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm **Férjemnek** és **Családomnak** a támogatást és a lelki támaszt a közel 10 éves egyetemi tanulmányaim során.