AZ ÉLELMISZER-ALKOTÓK KÉMIÁJÁNAK IZGALMAS VILÁGA

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE HAVONTA MEGJELENŐ FOLYÓIRATA • LXXIII. ÉVFOLYAM • 2018. NOVEMBER • ÁRA: 850 FT

A lap megjelenését a Nemzeti Kulturális Alap támogatja

Nemzeti Kulturális Alap

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

KJELDAHL-N MÉRŐ BERENDEZÉSEK

behr
Labor - Technik
Düsseldorf

Roncsolók:

- termoblokkok és infrás gyorsfeltárók
- mintahelyek: 6, 8, 12, 20, 24, 40
- feltáró térfogat: 100, 250, 400 mL
- programozás: magyar menü és PC
- tárolható programlépések
- manuális és automata motoros

Gázelszívó és gázmosó (scrubber):

- az elszívófülke helyettesítője
- kétfokozatú gázhűtés és gázmosás
- beépített cseppfogó
- opcionális kiegészítő hűtő specialitás
- erős elszívás, könnyű kezelés

Automata vízgőzdesztillálók:

- 5 kivitel - 5-féle komfortfokozat
- Gyors egyszerű ütem: 3perc/minta
- Standard funkciók: programozható gőzteljesítmény, reakcióidő, desztillálási idő, automata lúgadagolás, USB interfész, LCD kijelző, magyar menü
- Tipusfüggő szolgáltatások: reagenskanna szintfigyelés, automata hígítás, automata leürítés, automata bórsav adagolás
- Tárolható programok: 1-99 (tipusfüggő)

Titráló egységek:

- digitális büretták és
- automata titrálók

AKTIV INSTRUMENT Kft.
ANALITIKAI BERENDEZÉSEK, AUTOMATA ANALIZÁTOROK
1145 Budapest Pétervárad u. 14.
Tel.: (1)-789-2778, Fax: (1)-785-8489
Mail: kozpont@aktivinstrument.hu
web: www.aktivinstrument.hu

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA
HUNGARIAN CHEMICAL JOURNAL
LXXIII. évf., 11. szám, 2018. november

A Magyar Kémikusok Egyesületének – a MTESZ tagjának – tudományos ismeretterjesztő folyóirata és hivatalos lapja

Szerkesztőség:
Felelős szerkesztő: KISS TAMÁS
SZEKERES GÁBOR örökös főszerkesztő,
Olvasószerkesztő: SILBERER VERA
Tervezőszerkesztő: HORVÁTH IMRE

Szerkesztők:
ANDROSITS BEÁTA, BANAI ENDRE, LENTE GÁBOR, NAGY GÁBOR, PAP JÓZSEF SÁNDOR, RITZ FERENC, ZÉKÁNY ANDRÁS
Szerkesztőségi titkár: SÜLI ERIKA

Szerkesztőbizottság:
SZÉPVÖLGYI JÁNOS, a szerkesztőbizottság elnöke,
ANTUS SÁNDOR, BIACS PÉTER, BUZÁS ILONA, HANCSÓK JENŐ, JANÁKY CSABA, KALÁSZ HUBA, KEGLEVICH GYÖRGY, KOVÁCS ATTILA, LIPTAY GYÖRGY, MIZSEY PÉTER, MÜLLER TIBOR, NEMES ANDRÁS, ifj. SZÁNTAY CSABA, SZABÓ ILONA, TÖMPE PÉTER, ZÉKÁNY ANDRÁS

Kapják az Egyesület tagjai és a megrendelők
A szerkesztésért felel: KISS TAMÁS

Szerkesztőség: 1015 Budapest, Hattyú u. 16.
Tel.: 36-1-225-8777, 36-1-201-6883
Fax: 36-1-201-8056
Email: mkl@mke.org.hu

Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete
Felelős kiadó: ANDROSITS BEÁTA
Nyomdai előkészítés: Planta-2000 Bt.
Nyomás: Pauker Nyomda
Felelős vezető: VÉRTES GÁBOR
ügyvezető igazgató

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete
Az előfizetési díjak befizethetők a CIB Bank 10700024-24764207-51100005 sz. számlájára „MKL" megjelöléssel
Előfizetési díj egy évre 10 200 Ft
Egy szám ára: 850 Ft. Külföldön terjeszti a Batthyany Kultur-Press Kft., H-1014 Budapest, Szentháromság tér 6. 1251 Budapest, Postafiók 30.
Tel./fax: 36-1-201-8891, tel.: 36-1-212-5303

Hirdetések-Anzeigen-Advertisements:
SÜLI ERIKA

Magyar Kémikusok Egyesülete,
1015 Budapest, Hattyú u. 16.
Tel.: 36-1-201-6883, fax: 36-1-201-8056,
e-mail: mkl@mke.org.hu

Aktuális számaink tartalma, az összefoglalók és egyesületi híreink, illetve archivált számaink honlapunkon (www.mkl.mke.org.hu) olvashatók

Index: 25 541
HU ISSN 0025-0163 (nyomtatott)
HU ISSN 1588-1199 (online)
DOI: 10.24364/MKL.2018.11

A lapot az MTA MTMT indexeli, és a REAL, továbbá az Országos Széchényi Könyvtár (OSZK) Elektronikus Periodika Adatbázisa és Archívuma (EPA) archiválja

KEDVES OLVASÓK!

Örömmel ajánlom figyelmükbe a novemberi tematikus számot, amely szakterületem, az élelmiszer-tudomány legújabb eredményeit célozza bemutatni, válogatott témákon keresztül.

Az élelmiszerekkel való találkozás mindennapi életünk része. Táplálkozással biztosítjuk az élet fenntartásához szükséges energiát és tápanyagokat szervezetünk számára. Az élelmiszerek bioaktív komponensei mindemellett bizonyítottan jótékony hatással vannak az egészségre, és hozzájárulnak az életminőség megőrzéséhez vagy javításához. Az aromakomponensek kulináris élvezetet is nyújtanak egy kellemes környezetben elfogyasztott ebéd vagy vacsora során. Az egészségtudatos táplálkozás egyre nagyobb teret hódít a fogyasztók körében, és ezzel együtt megnőtt az érdeklődés a tudományos kutatásokon alapuló ismeretek iránt. Felismerve ezt az igényt, egyre szorosabb a kapcsolat a tudományos műhelyek, a nemesítők és a feldolgozók között az elméleti eredmények gyakorlati megvalósítása érdekében. A globális környezeti változások az élelmiszerek biztonságos fogyasztására is hatással vannak, ezért fontos megismerni például azokat a kémiai szennyezőanyagokat – mint a mikotoxinok és peszticidek –, melyek szervezetbe kerülése egészségkárosodást eredményezhet. Szükség van olyan korszerű, nagy érzékenységű, szelektív analitikai módszerek fejlesztésére, melyekkel az ilyen szennyezők élelmiszerbe kerülésének kockázata minimálisra csökkenthető.

Ez a tematikus szám három kutatóműhely – a NAIK Élelmiszer-tudományi Kutatóintézet, a SZIE Élelmiszertudományi Kar Alkalmazott Kémia és az Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék, valamit a BME Alkalmazott Biotechnológiai és Élelmiszertudományi Tanszék – jelenlegi kutatásainak egy-egy szeletét mutatja be. Megismerhetik például a hazai nemesítésű burgonya, dió, paradicsom és fűszerpaprika biológiailag aktív metabolitjait vagy a probiotikus baktériumtörzsek által termelt bakteriocineket. Izgalmas összeállítást olvashatnak az aromakomponensekről és a polifenolokról. Áttekintést kaphatnak az aminosavak és a biogén aminok sokszínű tulajdonságairól, arról, hogy hogyan befolyásolják az élelmiszerek minőségét és biztonságát. Új ismereteket kaphatnak legfontosabb alapélelmiszerünk, a kenyér alapanyagául szolgáló gabonafajták arabinoxilán-tartalmáról, mely hozzájárulhat egészségünk megőrzéséhez. Szó lesz a peszticid-metabolitok és a maszkolt mikotoxinok kimutatásának analitikai kihívásairól.

A decemberi számban az élelmiszeripari kutatásokat bemutató közleményekkel folytatódik az élelmiszer-tudományi körkép.

Kellemes időtöltést kívánok a közlemények olvasásához.

2018. november

Simonné Dr. Sarkadi Livia
egyetemi tanár

TARTALOM

AZ ÉLELMISZER-ALKOTÓK KÉMIÁJÁNAK IZGALMAS VILÁGA

Tömösköziné Farkas Rita, Berki Mária, Kónya Éva, Nagyné Gasztonyi Magdolna, Zalán Zsolt, Adányiné Kisbocskói Nóra: Bioaktív molekulákra alapozott kutatások a NAIK ÉKI-ben. Első rész. Metabolitok vizsgálata **334**

Csóka Mariann, Amtmann Mária: Illatos kémia. Élvezeti cikkek aromaösszetételének vizsgálata **338**

Abrankó László: Élelmi polifenolok. Egy sokszínű molekulacsoport **345**

Simonné Sarkadi Livia, Mednyánszky Zsuzsanna, Toldi Dávid, Nagy Gábor Zsolt, Kocsy Gábor: Aminosavak és biogén aminok az élelmiszer-minőség és -biztonság tükrében **351**

Szentmiklóssy Marietta Klaudia, Bagi Anna Lujza, Varga Balázs Hoangnam, Rakszegi Marianna, Tömösközi Sándor, Török Kitti: A gabonafajták bioaktív összetevőinek jellemzésével kapcsolatos kutatások **356**

Varga Emese, Sörös Csilla: Az igazi átváltozóművészek: peszticid-metabolitok és maszkolt mikotoxinok élelmiszereinkben **360**

Címlapunkon:
Pieter Aertsen: A zöldségárus (1567)

Tömösköziné Farkas Rita – Berki Mária – Kónya Éva
– Nagyné Gasztonyi Magdolna – Zalán Zsolt – Adányiné Kisbocskói Nóra

Nemzeti Agrárkutatási és Innovációs Központ, Élelmiszer-tudományi Kutatóintézet

Bioaktív molekulákra alapozott kutatások a NAIK ÉKI-ben

Első rész

Metabolitok vizsgálata

A 2014. január 1-vel megalakult Nemzeti Agrárkutatási és Innovációs Központ (NAIK) egyik kutatóintézeteként működő Élelmiszer-tudományi Kutatóintézet (ÉKI) jogelődjét, a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézetet (KÉKI) 1959. július 1-jén alapították a magyar élelmiszeripar fellendítésére, a Magyar Királyi Mezőgazdasági Növénytani és Szőlészeti Intézet II. világháborúban lebombázott, majd helyreállított budapesti, Herman Ottó úti telephelyén.

Kezdetben az intézet fő kutatási területe az élelmiszer-tartósítási technológiák tudományos megalapozása, az antimikrobás hatásokat befolyásoló fizikai és kémiai tényezők mechanizmusának feltárása volt. Vizsgálták különböző mikrobaeredetű enzimkészítmények előállításának és élelmiszeripari alkalmazásának lehetőségeit. Jelentős eredményeket értek el egyes élelmiszer-mikrobiológiai és -analitikai vizsgálati módszerek fejlesztése területén. A '80-as években kezdődött az élelmiszerekben egészségügyi kockázatot jelentő összetevők (például allergének), valamint a növényi zsírok enzimatikus oxidációjának vizsgálata, a bioszenzorok kutatása, a nagy biológiai értékű gyümölcs- és zöldségporok fejlesztése, bioaktív vegyületek fermentációs előállítása, a membránszeparációs kutatások, dielektromos technikák alkalmazása.

Az élelmiszeripar átalakulása, privatizációja és az élelmiszer-tudomány új kihívásai, az élelmiszer-biztonság jelentőségének felismerése nyomán az intézet feladatai is igazodtak a megváltozott feltételekhez. Az utóbbi években az intézetben folyó kutatások, kísérleti fejlesztések a korszerű élelmiszer-előállítás tudományos megalapozását célozzák, különös tekintettel az élelmiszer-biztonság és a korszerű táplálkozás igényeire, a környezetkímélő és energiatakarékos technológiák, valamint a fogyasztók egészségvédelmének kérdéseire. A fenti célok megvalósítása érdekében az intézet kutatói évtizedek óta együttműködnek a hazai nemesítőkkel, társ-kutatóintézetekkel és a feldolgozóipar képviselőivel, hogy minél egészségesebb és biztonságos élelmiszer kerüljön a fogyasztók asztalára.

Az intézetben folyó kutatások és fejlesztések eredményeinek teljes körű bemutatása lehetetlen a rendelkezésünkre álló terjedelemben. Két részből álló cikkünk első részében az élelmiszerekben és élelmiszeripari alapanyagokban található metabolitok kutatására korlátozzuk összefoglalónkat (a második rész a lap későbbi számában jelenik meg).

A nemesítés hatása a növényi metabolitok összetételére

Az élelmiszereket alkotó főbb makroösszetevők, mint a szénhidrátok, fehérjék, zsírok mellett számos olyan kis mennyiségben előforduló alkotója is van mindennapi táplálékunknak, amelyeknek a biológiai aktivitása igen jelentős. Elég a vitaminokra, hormon-, antinutritív hatású vegyületekre vagy az alkaloidokra gondolni, hogy belássuk, az élelmiszerekben található kisméretű elsődleges és másodlagos metabolitok, esetleges szennyeződések vizsgálata kiemelkedő fontosságú. Ezek a vegyületek nem csupán a fogyasztók számára lényegesek, elsődlegesen a növények élettani folyamataiban játszanak fontos szerepet, és számos olyan biotikus és abiotikus tényező hat a mennyiségükre és egymáshoz viszonyított arányukra, amelyeket a növénytermesztésnél, nemesítésnél és feldolgozásnál mi magunk is befolyásolhatunk, de a szárazság vagy hő okozta stressz, bakteriális vagy gombás fertőzések szintén hatással vannak rájuk. Az éghajlatváltozás, az új kórokozók megjelenése és elterjedése újabb növényfajták nemesítésére, növényvédelmi módszerek kidolgozására, tárolási és feldolgozási technológiák fejlesztésére késztetik a kutatókat, amelyek mind hatással vannak szántóföldi növényeink és a gyümölcsök makro- és mikroösszetételére.

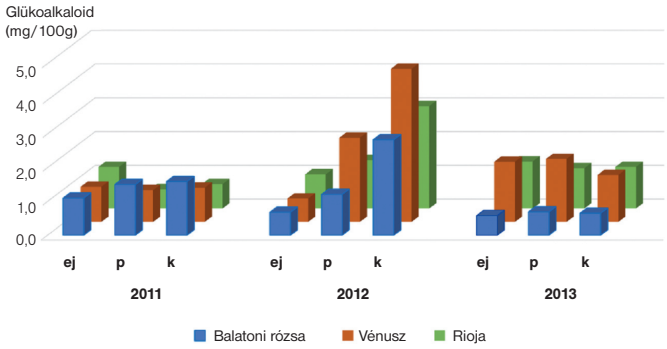
Hazai nemesítésű burgonyafajták *(Solanum tuberosum L.)*

A növénynemesítés iránya az elmúlt évtizedekben nagy változáson ment keresztül. A magas terméshozam, a kiváló technológiai tulajdonságok mellett előtérbe kerültek a különböző betegségekkel szemben ellenálló, multirezisztens fajták előállítását célzó programok. Napjainkban egyre fontosabbá vált az egészségre pozitív hatású mikrokomponensek mennyiségének növelése az új fajtákban és fajtajelöltekben.

A Keszthelyi Burgonyakutatási Központtal a rezisztencianemesítésből kikerült burgonyafajták és fajtajelöltek több összetevőjét is vizsgáltuk közel egy évtizeden keresztül. A burgonya védekezőmechanizmusában szerepet játszó, ugyanakkor antinutritív tulajdonságú összetevői a szteránvázas glükoalkaloidok, az α-solanin és az α-chaconin. A nemesítés során genetikai forrásként felhasznált vad burgonyafajtákban ezek mennyisége a megengedett határérték több százszorosa is lehet, amelynek az értéke országonként változó, 180–250 mg/kg nyers burgonyára vonatkoztatva [1,2]. Az alkaloidok képződése a gumókban több gén

által szabályozott folyamat, a genotípuson kívül a termesztés és a tárolás során több faktor befolyásolja a mennyiségét (pl. az évjárat, abiotikus és biotikus stresszhatások, a tárolás körülményei stb.).

Az **1. ábra** egy többéves vizsgálatsorozat eredményét foglalja össze, ahol három multirezisztens, átlagos alkaloidtartalmú fajta



1. ábra. Hazai nemesítésű burgonyafajták (Balatoni Rózsa, Vénusz, Rioja) alkaloidkoncentrációja (mg/g) az évjárat és a növényvédelem függvényében
(ej: előrejelzésen alapuló, p: programozott, k: kontroll)

burgonyavész elleni védekezését tesztelték különböző termesztés technológia mellett. Két, a burgonya szempontjából ideális időjárásúnak számító évjáratban nem tapasztaltunk különbséget a különböző csoportok között. A harmadik évben, amikor az időjárás a fertőzéseknek kedvezett, a nem permetezett növények gumóiban szignifikánsan magasabb volt az alkaloidok mennyisége, míg az előrejelzésen alapuló növényvédelem hatására – a legkisebb stresszhatás miatt – volt a legalacsonyabb az alkaloidok koncentrációja. A mért összes alkaloidkoncentráció mindhárom fajta esetén az EU által előírt határértéken belül volt, de egy eleve magasabb alkaloidtartalmú fajta stresszkörülmények között már termelhet toxikus mennyiségű alkaloidot [3].

Paradicsom *(Solanum lycopersicum L.)* vizsgálata

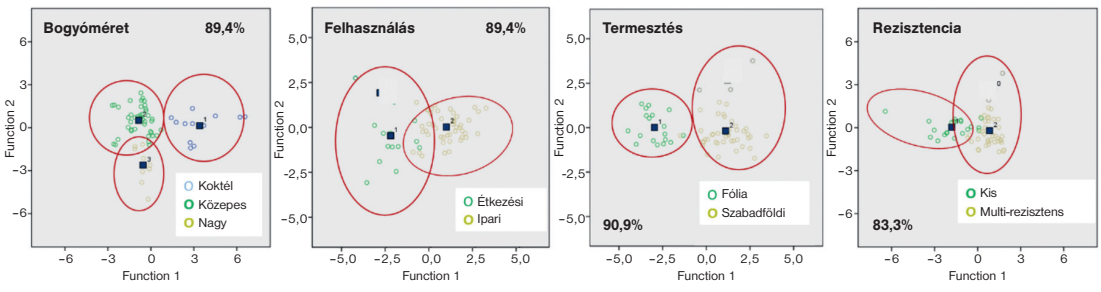
A *Solanaceae* család másik képviselője a paradicsom (*Solanum lycopersicum*), amely Magyarországon és világszinten is a legnagyobb mennyiségben termesztett frissen fogyasztható zöldségféle, igen gazdag bioaktív komponensekben. Az elmúlt években egyre fontosabb szempont, hogy az új fajták minél gazdagabbak legyenek likopinban, amely a paradicsom fő karotinoid-összetevője, és laboratóriumi és klinikai vizsgálatokban bizonyítottan rákellenes hatású [4, 5].

A fajták és fajtajelöltek metabolitvizsgálata során jelentős különbségek mutatkoztak a termesztési mód tekintetében [6]. A szabadföldi minták szignifikánsan több C-vitamint és fenolos vegyületek tartalmaztak, valamint antioxidánskapacitásuk is nagyobb értéket mutatott a fóliás termesztésű mintákhoz képest. Az étkezési és az ipari felhasználásra szánt paradicsomok között az E-vitamin és összes polifenoltartalomban találtunk szignifikáns különbséget. A bogyóméret alapján történő csoportalkotásban a 30 g átlagos tömeg alatti minták szignifikánsan több C-vitamint és összes polifenolt tartalmaztak. A kis rezisztenciacsomaggal rendelkező paradicsomfajtákban szignifikánsan nagyobb az összes polifenol és a fenolos vegyületek koncentrációja. Az összes metabolit vizsgálati eredményének felhasználásával diszkriminancia-analízist végeztünk, amely során a minták 80–98%-a helyesen került a megfelelő csoportba. A különböző méretű gyümölcsök esetén a héj/hús arány határozza meg a metabolitok összetételét, illetve az évjárat és a szabadföldi/üvegházi termesztés hatása is hasonló. Vizsgálatainkkal elsőként igazoltuk, hogy a fajták és fajtajelöltek rezisztenciafoka szignifikánsan befolyásolta a metabolit-összetételt, amint a **2. ábrán** is látható.

Fűszerpaprika-őrlemények eredetének vizsgálata kémiai jellemzőik alapján

Szintén a *Solanaceae* család tagja a hungarikumnak számító fűszerpaprika, amely vizsgálata több évtizedre nyúlik vissza az ÉKI-ben. Az utóbbi időben a fűszerpaprika terméklánc vizsgálatára, biztonságosabbá tétele érdekében, a különböző eredetű és minőségű fűszerpaprika-őrlemények közötti legfontosabb különbségek feltárására és származás szerinti megkülönböztetésére végeztünk kutatásokat [7]. A fűszerpaprika-őrlemény, mint a magyar konyha egyik fő fűszere, számos hamisítási botrány áldozata volt. Minőségi és élelmiszer-biztonsági szempontból is fontos a termék eredetének vizsgálata, az import termékek bekeverésének igazolása, jelölése. A vizsgált paraméterek összehasonlítása során nem találtunk egyértelmű összefüggést a biológiailag aktív komponensek koncentrációja és a származási hely között, ugyanakkor néhányuk eredetjelzőnek bizonyult. A karotinoid-komponensek közül a kapszantin-diészter/szabad kapszantin arány utalhat a fűszerpaprika-minták eredtére, az adott ország éghajlatától függően. A különböző eredetű mintákra számított kapszantin-diészter/szabad kapszantin arányok átlagértékei a következők voltak: szerb: 4,0; magyar: 5,3; spanyol: 8,1; bolgár: 8,2; kínai: 17,1; perui: 22,0. A magyar (252–3097 μg/g) és a szerb paprikák (485–2422 μg/g) C-vitamin-koncentrációja volt a legmagasabb, ami a fűszerpaprika betakarítási gyakorlatának, gyártási technológiának és tárolási paramétereknek köszönhető. A fűszerpaprika héjában és magjában található α- és γ-tokoferolok – amelyek a zsírok-olajok avasodását gátolják és a színanyagok stabilitását biztosítják – koncentrációja a magyar és a kínai paprikákban volt a legnagyobb (309–610 μg/g, illetve 327–529 μg/g).

A fűszerpaprika-őrleményben előforduló illékony aromakomponensek vizsgálatakor az adott származási helyre jellemző aromakomponenseket is kimutattunk. Csak a magyar paprika tartalmazta a 3-hidroxi-2-butanont és a 6-metil-5-heptén-2-ont. A szerb mintákra jellemző az α-terpinolén, az 1-fellandrén és a heptadekánsav megjelenése. A linaloolt a spanyol paprikákban



2. ábra. Paradicsomfajták metabolitvizsgálatának diszkriminancia-analízise

detektáltuk, az 1,3-butándiol és a δ3-karén vegyületeket pedig a kínai mintákban. Kizárólag a bolgár őrlemények tartalmazták a 2-pentil-furánt, az oktadekánsav-metil-észtert és az (+)-aromadendrént, míg a geranil-aceton megjelenése a perui mintákra volt jellemző.

Dió *(Juglans regia)* vizsgálata

A magyar nemesítésű diófajták rendelkeznek a legkorábbi érési idővel a Föld északi féltekéjén, beltartalmi értéküknek köszönhetően prémium minőséget képviselnek az európai piacokon. A dió nemesítése 1950 óta folyik a NAIK Gyümölcstermesztési Kutatóintézetében (GyKI), ahol a kései fakadási idővel rendelkező, nagymértékű oldalrügyön termő, jó héjas és bélsajátosságokkal rendelkező, a dió gnomóniás és xantomónászos betegségével, illetve az aboitikus tényezőkkel (téli és tavaszi fagyok, szárazság) szemben toleráns genotípusok előállítása a főbb nemesítési cél. A hagyományos magyar fajtákat a beltartalmi paraméterek alapján a legfontosabb külföldi fajtákkal is összehasonlítottuk [8]. Különböző fajták zsírsavösszetételének, antioxidánskapacitásának változását vizsgáltuk az érési állapot, a szárítási mód és a tárolás idő függvényében. A fajták zsírsavösszetételét tekintve, a többszörösen telítetlen zsírsav nagyobb mennyisége (pl. Chandler fajta) az avasodási tulajdonságot negatívan befolyásolta, ezekben a mintákban az antioxidáns kapacitása is alacsonyabb volt. Az antioxidatív tulajdonságok vizsgálatának eredményei azt mutatták, hogy a friss mintákhoz képest a szárított minták értékei magasabbak, de ez a tárolás során csökken. Az antioxidánskapacitás-értékek arányosak az avasodási idővel. A meleg, illetve hideg levegős szárítási mód hatása néhány vizsgált paraméter esetén mutatott jelentősebb eltérést, de ezek sem egy-egy paramétert tekintve, sem pedig a két fajta között nem szignifikánsak.

Kutatási eredményeink az élelmiszer-biztonság megteremtése érdekében

Mikotoxinok vizsgálata

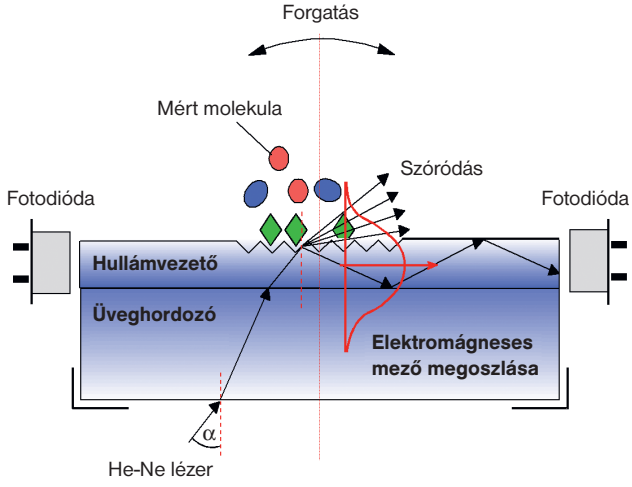
A gombák jelenléte az élelmiszerek, illetve élelmiszer-nyersanyagok minőségét hátrányosan befolyásolja, hiszen jelentős szerepük van az élelmiszerek érzékszervi tulajdonságainak romlásában, tápértékének csökkenésében, valamint az általuk termelt mikotoxinok egészségkárosító hatásúak. A mikotoxinok, a penészgombák által, különböző metabolikus útvonalon termelt, kis molekulatömegű, mind szerkezetileg, mind funkcionalitásban különböző másodlagos anyagcseretermékek, amelyek a mezőgazdasági termények széles körét szennyezik. A mikotoxinok legtöbbje igen hőstabil, a feldolgozási technológiák során sem bomlik le. Intézetünkben a mikotoxinokkal kapcsolatos, több évtizedes kutatások során vizsgáltuk a környezeti paraméterek, szubsztrátok hatását a mikotoxintermelő penészek szaporodására, toxinképzésére, illetve a mikotoxintermelés visszaszorításának vagy a dekontaminációnak a lehetőségeit [9]. A tejsavbaktériumok, valamint az azok által termelt metabolitok hatását vizsgáltuk modellrendszerekben a mikotoxintermelő penészek szaporodásának gátlására, illetve toxintermelésük visszaszorítására. Bizonyos tejsavbaktérium-törzsek (*L. curvatus* 2775 és *L. curvatus* 2768) jelentősen gátolták a *Fusarium* és *Aspergillus* nemzetségbe tartozó penészek szaporodását, 58–83%-kal csökkentve a micéliumtömeget a penésznövekedés kezdeti szakaszában, valamint gátolták az *Aspergillus* törzsek esetén az aflatoxin B1 termelését, illetve csökkentették a termelődött mikotoxin detektálható mennyiségét a 20 napos kísérlet során.

Az élelmiszer-biztonság feltételeinek megteremtése nem nélkülözheti az olyan analitikai módszerek alkalmazását, amelyek biztosítják a vizsgálandó anyagok/komponensek nagy érzékenységű (μg/kg vagy ng/kg), szelektív mérését, kimutatását, valamint a gyors eredményszolgáltatást. A teljesítményre és az érzékenységre vonatkozó megnövekedett igények és a felmerülő költségek miatt a modern élelmiszer-vizsgálati módszerek (HPLC, GC, HPLC–MS, stb.) mellett egyre inkább előtérbe kerülnek a különböző biológiai és molekuláris biológiai módszerek. Az immunanalitikai módszerek közül elsősorban az enzimjelzéses immunanalitikai eljárások (ELISA, EIA) terjedtek el. Az egyre terjedő bioszenzoros alkalmazások szelektivitás tekintetében megfelelnek a versengő ELISA-módszereknek, a kimutatási határ azonban több nagyságrenddel kisebb, mint a hasonló biológiai, biokémiai rendszert alkalmazó eljárásoké, egyszerű minta-előkészítési módszert alkalmazva gyors mérési/monitorozási lehetőség biztosítható.

Bioszenzor-kutatások

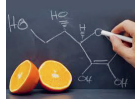
A ’60-as években indultak meg a bioszenzor-kutatások világszerte, dinamikusan fejlesztve mind a meghatározandó szubsztrátok körét, mind pedig a technikai eszköztárat. Az ÉKI-ben a ’90-es években hazai és nemzetközi együttműködések, pályázatok keretében kezdtük meg a bioszenzor-kutatást, egyrészt enzimalapú amperometriás bioszenzorokat, másrészt az optikai hullámvezető fénymódus-spektroszkópia (OWLS, MikroVákuum Kft., Budapest) alkalmazásával immunszenzorokat fejlesztve. Az OWLS technika az optikai hullámvezető felületén, mint határfelületen, molekuláris szinten végbemenő folyamatok valós idejű, jelölésmentes vizsgálatára alkalmas **(3. ábra)**.

Kutatási projektek keretében kidolgoztuk a biomolekulák rögzítésének eljárását a szilanizálással módosított felületű vékony hullámvezetőn glutáraldehid (2,5%), illetve borostyánkősav-an-



3. ábra. Az OWLS berendezés működési sémája

hidrid (0,2%), az 1-etil-3-(3-dimetil-amino-propil)-karbodiimid és N-hidroxi-szukcinimid alkalmazásával. A felület módosítását követően az élelmiszer-biztonság tekintetében egyre jelentősebb problémát okozó, a terményekben gombafertőzést követően termelt mikotoxinok nagy érzékenységű, szelektív kimutatására alkalmas eljárásokat dolgoztunk ki. Kukoricamintákból optimalizált kompetitív immunszenzoros eljárással mértük a *Fusarium*-gombák által – nem megfelelő tárolás során – termelt zearalenont, és a gátlási középérték (IC_{50}) 0,053±0,013 pg/ml értékűnek

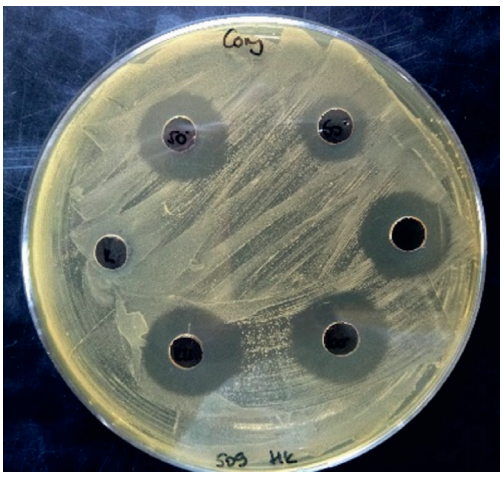


adódott, míg az ELISA-mérésnél meghatározható IC_{50} értéke 2,04 ± 0,66 ng/ml volt. A klímaváltozás miatt kiemelt fontosságú az *Aspergillus flavus* által termelt aflatoxin B1 (AFB1) kimutatása. A módszer analitikai teljesítőképességének növelésére a szenzor felszínén rögzített arany nanorészecskéket (AuNP) rögzítve vizsgálatuk a fűszerpaprika AFB1-szennyezettségét. Az AuNP-k alkalmazása nélkül a 0,1–20 ng/ml tartományban kaptuk a dinamikus méréstartományt (IC_{50} 8,00 ± 0,46 ng/ml), míg a rögzített AuNP-vel 0,001–1,00 ng/ml volt a dinamikus méréstartomány (IC_{50} 0,035 ± 0,005 ng/ml) [10, 11]. A *Penicillium* és *Aspergillus* nemzetségekbe tartozó gombafajok által termelt ochratoxin A kimutatására monoklonális antitest alkalmazásával búza-, árpa- és vörösborminták vizsgálatánál az immunszenzorral mért eredmények független kétmintás t-próba alapján $P < 0,05$ szignifikanciaszinten megfeleltek az ELISA referenciamódszerrel mért értékeknek. A búzán a szemek üszkösödését, a kukoricában a kalász rothadását okozza a *Fusarium graminearum* és a *F. culmorum* gomba, amelyekben deoxinivalenol termelődik. A vegyület kimutatására a dinamikus méréstartomány a búzalisztmintára számítva 0,01–10 mg/kg volt (IC_{50} 0,13 ± 0,04 mg/kg), ami megfelel az előírásokban foglalt követelményeknek.

Bakteriocinek

A bakteriocinek olyan riboszomálisan szintetizált és extracellulárisan kiválasztott, elsődleges vagy módosított, fehérje jellegű, általában 30–60 aminosavból álló peptidek vagy peptidkomplexek, amelyeknek baktericid vagy bakteriosztatikus hatásuk van rokon fajokkal szemben. A termelő sejtből kijutva a bakteriocinek a többi baktérium sejtmembránján pórusokat képeznek, csökkentve a membránpotenciált, megzavarva a sejt energiaellátását, növelve a membrán átjárhatóságát. Élelmiszer-tudományi szempontból legnagyobb jelentősége a tejsavbaktériumok által termelt bakteriocineknek van, amelyek számos, az élelmiszerek romlását, illetve megbetegedést okozó mikroorganizmust is gátolhatnak.

Intézetünkben több évtizede folyik a *Lactobacillus* nemzetségbe tartozó baktériumok bakteriocintermelő képességének vizsgálata. Számos törzs esetén kimutattunk fehérje jellegű gátló komponenst a tejsavbaktérium felülúszójából, meghatároztuk a termelését legjobban befolyásoló tápanyagokat, a bakteriocintermelés tápközegfüggését, molekulatömegét [12]. Molekuláris biológiai módszerekkel igazoltuk a bakteriocintermelést kódoló gének jelenlétét az adott törzsek genomjában, és a gyakorlati alkalmazást figyelembe véve vizsgáltuk a tisztított bakteriocinek, illetve a termelő törzsek alkalmazhatóságát különböző környezeti körülmények között. Ezen vizsgálatokkal a *Lactobacillus plantarum* 2142 törzs esetén meghatároztuk a plantaricin A jellegű bakteriocint kódoló gén jelenlétét, és tisztítást követően részlegesen jellemeztük ezt a 11 kDa molekulatömeg alatti, fehérje jellegű antimikrobiális komponenst, amely ígéretes eredményeket mutatott a gyakorlati alkalmazhatóság területén is **(4. ábra)**. Zöldséglében vizsgálva, szobahőmérsékleten egy nagyságrendnyi szaporodásgátlást figyeltünk meg a potenciális romlást okozó élesztők és baktériumok szaporodásában a tisztított fehérje jellegű komponens alkalmazása mellett, míg kombinált tartósítás esetén, hűtve tárolás során a kiindulási értékhez képest két nagyságrendnyi csökkenést tapasztaltunk a romlást okozók sejtszámában.



4. ábra. Bakteriocingátló aktivitás vizsgálata

Policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) kimutatása

A policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) a környezetben számtalan helyen, a talajban, vizekben, levegőben megtalálható szennyező vegyületek. Kondenzált aromás gyűrűkből épülnek fel, heteroatomot nem tartalmaznak, lipofil tulajdonságú vegyületek. Számos képviselőjük toxikus, karcinogén, illetve mutagén tulajdonságú. A nyers élelmiszer-alapanyagokba a termesztés során a levegőből, kipufogógázokból, egyéb ipari tevékenység kapcsán kerülhetnek be, illetve a feldolgozás során, pl. füstöléskor. A füstölt élelmiszerek PAH-tartalma nagymértékben függ a technológiai paraméterektől: a hőmérséklettől, a füstöléshez alkalmazott fa típusától, a füstölési idő hosszától, valamint a füstölt alapanyag fajlagos felületétől. Az Európai Bizottság rendeletekben szabályozta az élelmiszerekben (fűszerek, füstöltáru) előforduló PAH-ok felső határértékét, azonban a füstölt paprika PAH-koncentrációjára nincs kötelező határérték. A füstölt paprika magas PAH-tartalma származhat az alapanyag szennyezettségéből, valamint az alkalmazott technológiától, miszerint a paprikacsövek közvetlenül és hosszú időn keresztül érintkeznek a füsttel.

Munkánk során a validált HPLC-s (diódasoros és fluoreszcens detektorral) mérési eljárás kidolgozását követően különböző eredetű füstölt-, illetve nem füstölt paprikamintában vizsgáltuk a

1. táblázat. A vizsgált füstölt fűszerpaprikák PAH-tartalma

PAH-vegyületek	magyar kontroll		spanyol kontroll		magyar füst ízű		magyar tölgyfával		magyar bükkfával		spanyol bükkfával	
benzo[a]pirén (µg/kg)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	14	50	<LOQ	<LOQ	97	91
PAH4 (µg/kg)	29	15	32	76	45	56	191	6407	116	95	3175	3364
PAH8 (µg/kg)	29	17	34	86	87	96	308	700	152	131	3321	3476
ΣPAH (µg/kg)	190	1686	635	1064	280	352	1394	13882	913	801	29 399	48 042

kiemelten veszélyes benzo[a]pirén (BaP), PAH4, PAH8 és az összes PAH mennyiségét. Az eredményeket összesítve megállapítható, hogy a magyar és a spanyol füstöltpaprika-minták igen eltérő mennyiségben tartalmazták a PAH-származékokat **(1. táblázat)**.

A spanyol minták lényegesen nagyobb koncentrációban tartalmazzák a PAH-vegyületeket. Találtunk azonban olyan nem füstölt fűszerpaprikákat is, amelyek PAH4-értéke megközelítette a füstölt mintákét. Mindenképpen figyelemre méltó, hogy a minták PAH-szennyezettségében található jelentős különbség oka egyrészt az alapanyag eredeti szennyezettségében, másrészt pedig a füstöléshez használt fa minőségében és az alkalmazott technológiában keresendő. Ugyanakkor a füstölt paprikát igen kis mennyiségben használják az ételek ízesítésére és színezésére, így az élelmiszermintákban a B[a]P mennyisége és a PAH4-vegyületek összes koncentrációja sem jelenthet veszélyt az egészségre.

IRODALOM
[1] L. C. Dolan, R. A. Matulka, and G. A. Burdock Naturally Occurring Food Toxins, Toxins (Basel). (2010) 2(9): 2289–2332.
[2] United States Food and Drug Administration (FDA) FDA Poisonous Database, 2008 (accessed on 21 July 2010).
[3] R. Tömösközi-Farkas, N. Adányi, M. Gasztonyi-Nagy, M. Berki, V. Horváth, T. Renkecz, K. Simon, Z. Fabulya, Zs. Polgár, Farm. J. of Agr. Sci. and Tech. B (2016) 6, 83.
[4] M. J. Kim and H. Kim, J Cancer Prev. 2015) Jun; 20(2) 92–96.
[5] M.S., Ansar, N.P. Gupta, Urologic Oncology: Seminars and Original Investigations, (2004) 22, 5, 415–420.
[6] R. T. Mócsai, A. Maczó, M. Berki, M. Nagyné Gasztonyi, P. Milotay, R. Tömösközi-né Farkas, Él. Tud. Tech. (2015) 3, 9.
[7] H. Molnár, É. Kónya, Zs. Zalán, I. Bata-Vidács, R. Tömösközi-Farkas, A. Székács, N. Adányi: Food Cont. (2018) 83, 54.
[8] G. Bujdosó, É. Kónya, M. Berki, M. Nagy-Gasztonyi, K. Bartha-Szügyi, B. Marton, F. Izsépi, N. Adányi, Turkish J. of Agr. and For. (2016) 40, 160.
[9] A. Halász, R. Lasztity, T. Abonyi, A. Bata, Food Rev. Int. (2009) 25, 284.
[10] N. Adányi, I. A. Levkovets, G. S. Rodriguez, A. Ronald, M. Váradi, I. Szendrő, Biosens. Bioelectron. (2007) 22, 797.
[11] N. Adányi, Á. G. Nagy, B. Takács, I. Szendrő, G. Szakacs, R. Szűcs, E, Tóth-Szeles, I. Lagzi, D. Weiser, V. Bódai, P. Sátorhelyi, B. Erdélyi, Food Chem. (2018) 267, 10.
[12] Zs. Zalán, E. Németh, Á. Baráth, A. Halász, Food Tech. and Biotech. (2005) 43, 219.

Csóka Mariann – Amtmann Mária
■ SZIE ÉTK Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék

Illatos kémia

Élvezeti cikkek aroma-összetételének vizsgálata

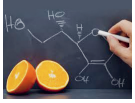
Bevezetés

A műszeres aromavizsgálatok több évtizedes múltra tekintenek vissza, és növényi kivonatok, illóolajok, illatszer-összetevők tanulmányozásán túl élelmiszerek vizsgálatára is alkalmazzák ezeket az eljárásokat. Az élelmiszerek illatát gyakran igen nagy számú illékony vegyület együttes jelenléte hozza létre. Az illatalkotók jelentőségét a jellegzetes aroma kialakításában elsősorban nem az abszolút mennyiségük, hanem azok illatküszöbükhöz viszonyított aránya határozza meg. Az *illatküszöb* (felismerési küszöb) egy vegyületnek az a legkisebb mennyisége, amely már elegendő illatának felismeréséhez. A *detektálási küszöb* ennél az értéknél általában alacsonyabb koncentrációt jelent: a komponens jelenléte érzékelhető ugyan, de az aromaminőség nem állapítható meg egyértelműen [1]. Az aroma kialakításában különösen jelentősek a nagy illataktivitású (azaz alacsony illatküszöbű) vegyületek, mint például a terpénvegyületek, a heterociklusos oxigén-, illetve nitrogéntartalmú komponensek, vagy a kéntartalmú illatalkotók. Ezen aroma-összetevők – esetenként nem feltétlenül kellemes – illata ugyanis már nagyon kis koncentrációban is érzékelhető. Az illékony vegyületek hozzájárulhatnak az adott élelmiszer jellegzetes, harmonikus illatának kialakításához, ugyanakkor aromahibák, mellékillatok okozói is lehetnek.

Élelmiszerek aromájának vizsgálata

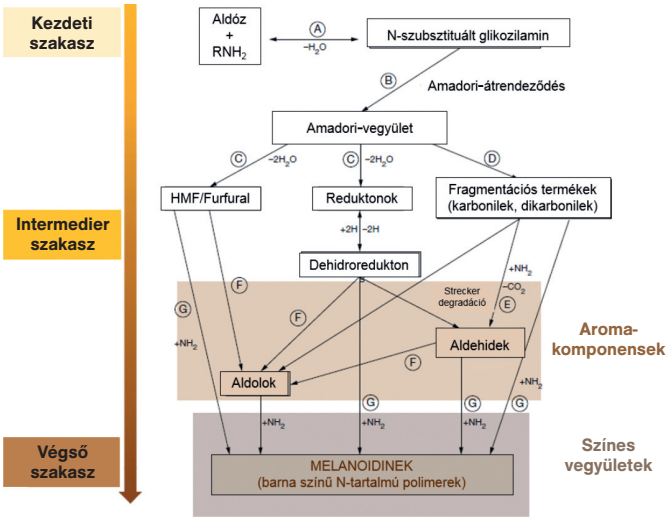
Az élelmiszerek aromakomponenseinek vizsgálatára többféle módszer létezik. Első lépésként el kell különíteni az illó vegyületeket a nem illékony mátrixkomponensektől, majd ezt követően – egy esetleges koncentrálási lépés közbeiktatásával – kerül sor a műszeres vizsgálatra és az eredmények értékelésére. Az elmúlt 30 évben az illékony frakció minta-előkészítésére alkalmazott eljárások jelentős fejlődésen mentek át, a korábban használt módszereket új technikák egészítették ki [2]. A „hagyományosnak" tekintett műveletek a különböző desztillációs eljárások, melyek eredményeképpen folyadékminta (párlat, illóolaj) nyerhető. Összetétele általában további koncentrálás után vizsgálható műszeres eljárással. Az egyik legjelentősebb fejlődés az illó frakció mintavételét illetően a különböző gőztéranalízisen alapuló eljárások kidolgozása volt. Legfontosabb megoldásaik a statikus, illetve a dinamikus gőztéranalízis. Az 1990-es években jelent meg egy újabb gőztérelemzési eljárás, a szilárd fázisú mikroextrakció (SPME). Ezt a mintavételi módszert a folyóirat korábbi száma részletesen bemutatta [3].

A Szent István Egyetem Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszékén évek óta folynak élelmiszerek aroma-összetételének vizsgálatával kapcsolatos kutatások. Munkánk kiterjedt élelmiszer-nyersanyagok és késztermékek vizsgálatára, valamint különböző illóanyag-kivonási eljárások összehasonlítására is. Aromavizsgálataink elsősorban alapkutatásnak tekinthetők, melyek



eredményei a későbbiekben várhatóan több célra is felhasználhatók. Zöldség- és gyümölcsfajok esetében segíthetik a nemesítési munka eredményének ellenőrzését, a leginkább aromagazdag fajták kiválasztását – amennyiben ez a tulajdonság releváns a növényfaj szempontjából. Követhetőek a tárolás, érlelés során végbemenő változások például gyümölcsök, borok, sajtok esetén. Technológiai folyamatok – kávépörkölés, teafermentálás, cefreerjesztés – eredményessége is vizsgálható az illékony frakció tanulmányozásával. Vizsgálataink során az aromakivonást követően gázkromatográfiás (GC–MS) elválasztást és tömegspektrometriás detektálást alkalmaztunk.

Az élvezeti cikkek nem tekinthetők alapvető, létfontosságú termékeknek, mégis nagy mennyiségben fogyasztott árucikkek – elsősorban nem tápértékük, hanem élvezeti értékük, ízük, zamatuk miatt. Az élvezeti szerek közé hagyományos értelemben a kávét, teát, dohánytermékeket, alkoholokat, valamint egyes alkoholmentes italokat sorolják. Kellemes aromájuk miatt ezeknél az élelmiszereknél különösen fontos az illatanyagok vizsgálata. Cikkünkben néhány, a kávé, a kakaó és a tea aroma-összetételének vizsgálatával kapcsolatos eredményt mutatunk be.



1. ábra. A Maillard-reakció [5]

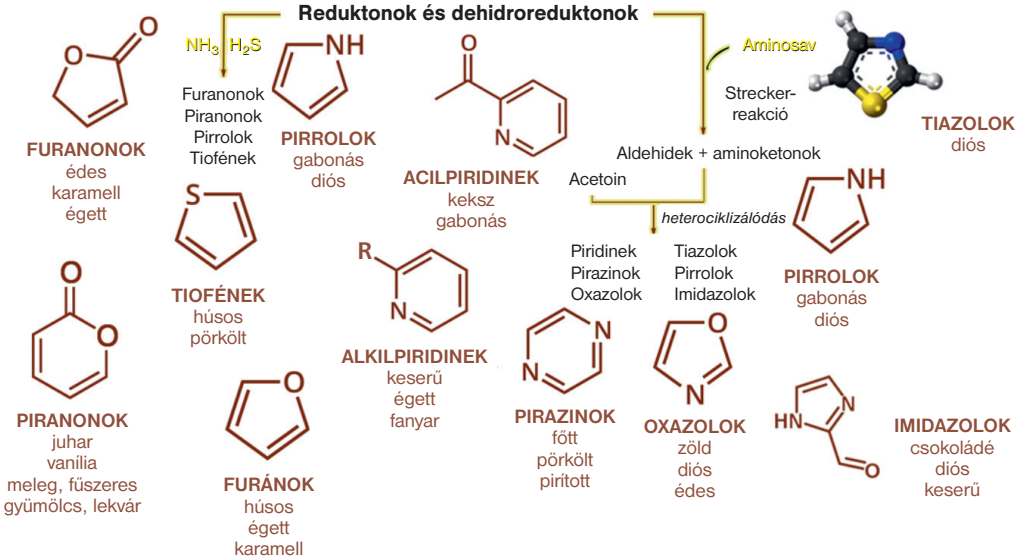
A: cukor-amin kondenzáció; B: Amadori/Heyns-átrendeződés; C: cukor-dehidratáció; D: cukor-fragmentáció; E: aminosav-degradáció (Strecker-degradáció); F: aldolkondenzáció; G: aldehid-amin kondenzáció és N-tartalmú heterociklusos vegyületek keletkezése

A Maillard-reakció

A nem enzimes barnulási folyamatnak is nevezett Maillard-reakció aminok (aminosavak, fehérjék) és karbonilvegyületek (többnyire redukáló cukrok) között létrejövő komplex reakciósorozatot jelent [4]. A folyamat alapjait első ízben egy francia biokémikus, Louis-Camille Maillard írta le 1912-ben. A kávé- és kakaóbab feldolgozása során ez a legfontosabb, nem illó prekurzorok között végbemenő reakciósorozat, mely számos aromavegyület kialakulásához vezet és hozzájárul a termékek pörkölt-diós-malátás-karamellás illatjellegének kialakításához. A tealevél szárítása során is lejátszódik a folyamat, hasonló aromájú vegyületeket eredményezve. A bonyolult, szerteágazó reakciósorozaton belül három fő szakasz különíthető el, melyek egymással szoros összefüggésben vannak **(1. ábra)**.

A Maillard-reakció legfontosabb termékei barna színanyagok (melanoidinek) és egyéb nem illó komponensek. Számos illékony vegyület is keletkezik azonban a folyamatok során, egyes források 3500-nál is több ilyen összetevőről számolnak be. Ez utóbbi reakciótermékek között nagy számban találhatóak olyanok is, melyek alacsony érzékszervi küszöbértékeik miatt jelentős illatkialakító vegyületeknek tekinthetők [4]. Az aromaanyagok közül nagy illataktivitásuk miatt kiemelkedő jelentőségűek a különböző heterociklusos – leginkább nitrogén-, oxigén-, illetve kéntartalmú – komponensek (**2. ábra**).

Különböző, hőkezeléssel készült élelmiszerekben eddig összesen több mint 100 pirazinvegyületet azonosítottak. Ezen aromaösszetevők érzékszervi tulajdonságai igen különbözők lehetnek: az alkilpirazinok többnyire pörkölt, diós jegyekkel rendelkeznek; a metoxipirazinok illata gyakran földes, zöldséges jellegű; az acetilpirazinok aromája a pattogatott kukoricáéhoz hasonló, míg a biciklusos pirazinkomponenseket égett, pörkölt, grillezett jelzőkkel illetik. Az oxigénatomot tartalmazó heteroaromás vegyületek illatjellege karamellszerű, édes, gyümölcsös, diós, esetleg égett. A kéntartalmú heterociklusos aromaalkotók is illataktív vegyületek, melyek között megtalálhatók zöld, diós, kakaós, pörkölt, zöldséges, húsos illatjegyekkel rendelkező komponensek is. A legfontosabbak közülük a tiazolok és tiofének. További jelentős aromakomponenseknek tekinthetők még az alifás aldehidek, ketonok, diketonok és alacsony móltömegű zsírsavak is [4].



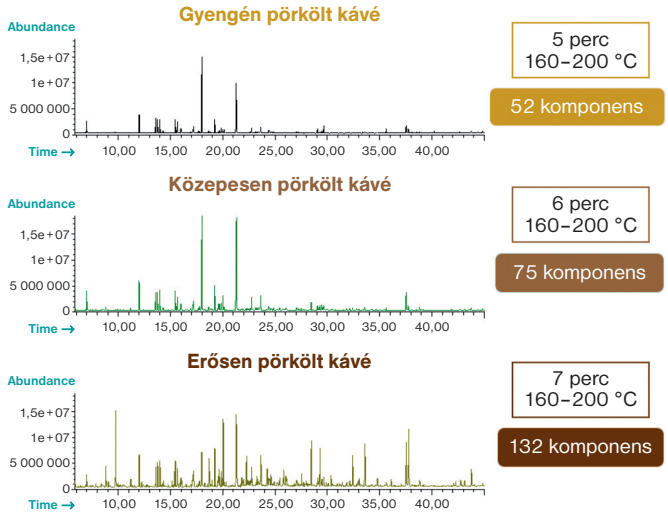
2. ábra. A Maillard-reakció során kialakuló heterociklusos vegyületek és illatjellegeik [6]

A kávé aromája

A kávébabból készült ital világszerte a legnépszerűbb élvezeti cikk. Az ivóvíz után a második legnagyobb mennyiségben fogyasztott ital, évente átlagosan 500 milliárd csészével fogyasztunk belőle [5]. Nyersanyaga, a kávénövény a Coffea nemzetségbe tartozik, mely több mint 120 fajt foglal magában. Gazdasági jelentősége azonban csupán két fajának van, az arab kávénak (*Coffea arabica*) és a robuszta kávénak (*Coffea canephora*). A kémiai összetételt és a belőlük készült ital minőségét tekintve is vannak különbségek a fajok között. Az arabica fajok szénhidrát-, aminosav- és lipidtartalma általánosságban magasabb, koffein- és klorogénsav-tartalma viszont alacsonyabb, mint a robuszta fajoké, bár természetesen az egyes fajták között lehetnek ettől eltérő jellegű különbségek is [7]. Kávékeverékekben az arabica kávékat kedvező aromajellemzőik miatt alkalmazzák, a robusztákat pedig az íz és a testesség kialakítása végett [8].

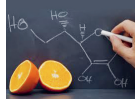
A makrotápanyagok mennyisége a kávébabban természetesen meghatározza a belőle készült ital aromajellemzőit is, hiszen ezek a vegyületek szolgálnak előanyagként (prekurzorként) a különböző illó komponensek keletkezéséhez. A kávébab ugyanis jelentős változásokon megy keresztül a feldolgozási lépések során, melyek közül legjelentősebb a pörkölés. A nyers kávébab, a zöld kávé illata többnyire gyenge, „zöld” jellegű [9], esetenként virágos-gyümölcsös jegyekkel [10]; a jellegzetes kávéaroma e technológiai lépés során alakul ki. A pörkölt kávé aromájának kialakításában igen nagy számú illó vegyület vesz részt, egyes irodalmi források [11] 800-nál is több aroma-összetevőről tesznek említést. A pörkölt kávé illó frakciójának összetételét a kávéfaj illetve -fajta mellett a származási hely, a termesztés, a tárolási körülmények, valamint természetesen maga a pörkölés is befolyásolja. A folyamat során a kávébabokat 170–240 °C-ra melegítik adott időtartamig. Három fő műveleti lépése a szárítási, pörkölési és hűtési szakasz, melyek során jelentős fizikai és kémiai változások mennek végbe [12]. A pörkölés kémiája nagyon összetett, és a mai napig nem teljes mértékben tisztázott. Az egyik legfontosabb folyamat a Maillard-reakció, valamint a karamellizáció. Mindkét reakciósorozat jellegzetes szín- és aromakomponensek forrása [13]. A pörkölt kávé komplex aromája a vízoldékony összetevők pirolízise során alakul ki: a szénhidrátokból különböző furánvegyületek, aldehidek, ketonok és fenolok keletkeznek; a nitrogéntartalmú alkotókból ketonok, pirrolok, pirazinok és piridinek; a lipidek különféle aldehidek és ketonok prekurzorai lehetnek, míg a klorogénsavakból fenolvegyületek alakulnak ki [14, 15].

A pörkölés körülményei, elsősorban a hőmérséklete és időtartama döntő jelentőségű az aromakialakítás szempontjából. E két paraméter alapján különböző pörkölési és kávétípusok léteznek a lágy pörkölésű cinnamon kávétól egészen a nagyon intenzíven pörkölt olasz kávéig. Vizsgálataink során Etiópia Sidamo körzetéből származó, különböző pörkölésű arabica kávé aroma-összetételét vizsgáltuk GC–MS módszerrel [16]. A kávépörkölést laboratóriumi pörkölőberendezéssel végeztük, három pörkölési stílust alkalmazva: a cinnamon pörkölés világosbarna babot eredményez, a folyamat összesen 5 percig tartott 160, 180 majd 200 °C-on. A bécsi pörkölés végén középbarna bab a végeredmény, mely 6 perc után alakult ki 160, 190, majd 200 °C-ot alkalmazva. A francia pörkölés végén keletkezett a legsötétebb barna szín, ezt a műveletet összesen 7 percig végeztük 160, 190 majd 200 °C-on. Az aromavizsgálatokhoz szükséges minta-előkészítésre desztillációt használtunk. A kávépörkölés jelentős illatanyag-termelődést eredményezett: nagyszámú új aromaalkotó keletkezett, illetve számos vegyület intenzitása jelentősen növekedett (**3. ábra**).



3. ábra. A kávé aroma-összetételének változása a pörkölés során [16]

A pörkölés erősségének fokozása a keletkezett illatalkotók számát és intenzitását is jelentősen növeli. Ez a változás azonban nem feltétlenül pozitív az érzékszervi tulajdonságok szempontjából: míg a gyengén pörkölt (cinnamon) minta illata jellegzetes, kellemes, lágy kávé jelleges volt, a bécsi pörkölésű kávé illatában a kávé mellett már kissé kesernyés jelleg is felismerhető volt, a francia pörköléssel készített kávé pedig kifejezetten kellemetlen aromával rendelkezett. A gyengén pörkölt kávé illékony frakciójában 49 aromakomponenst azonosítottunk. A kromatogramon megjelenő csúcsterületek összegének 77,2%-át az oxigén-, illetve nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek alkották. A legintenzívebb komponensek a 2-furánkarboxaldehid (23,82%), az 5-metil-2-furfural (15,05%), valamint a különböző pirazinok (29,95%) voltak, ez utóbbi vegyületcsoport igen nagy számban jelent meg. Mindkét említett illatalkotó csoport a Maillard-reakció terméke, a pörkölés hatására jelennek meg a kávé illó frakciójában. Jelentősen hozzájárulnak a jellegzetes kávéaroma kialakításához, prekurzoraik szénhidrátok és nitrogéntartalmú összetevők (aminosavak, trigonellin). A legnagyobb számban megjelenő pirazinvegyületek illatjellege többnyire diós, mogyorós, pörkölt-pirított jellegű [17, 18]. Viszonylag kis csúcsterületekkel megjelent néhány további vegyületcsoport (kénvegyületek, terpének, benzolgyűrűs komponensek, aldehidek, ketonok, észterek, szénhidrogének) is a kávé illó frakciójában, bár a jellegzetes, pörköltkávé-aroma ki-



alakításában játszott szerepük valószínűleg kisebb az előbb említett két heterociklusos illatkomponens csoportokénál. A bécsi pörkölésű kávéban az illatkomponensek száma csaknem másfélszeresére növekedett: 69 vegyületet azonosítottunk, melyek közül 40 a cinnamon kávéban is megtalálható volt. Az erőteljesebb pörkölés hatására keletkező „új" komponensek között szintén találunk nitrogén- és oxigéntartalmú heterociklusos vegyületeket (pirrolokat, pirazinokat, furánvegyületeket), de megjelent néhány kénvegyület is. Ez utóbbi csoport különösen jelentős lehet az aroma változásában, mivel tagjai többnyire nagyon illataktívak, vagyis jellegzetes illatuk már kis koncentrációban is érzékelhető. Prekurzoraik kéntartalmú aminosavak (cisztein, metionin) lehetnek, melyek szintén részt vesznek a hőközlés során végbemenő reakciókban. A francia pörkölésű kávé illatkomponenseinek száma 2,5-szeres növekedést mutat a cinnamon kávéhoz viszonyítva, a változás a bécsi pörkölésű mintához képest is közel 1,8-szoros. Szinte minden vegyületcsoport tagjai számbeli és intenzitásbeli növekedést mutattak. Megjelent számos gyűrűs keton, nagyszámú pirrol- és piridinvázas komponens, valamint furán- és piránvegyületek nagy csúcsterületekkel. Új vegyületcsoportként azonosítottuk a kinolinvázas aromaalkotókat. A vegyületcsoport tagjai között számos erős élettani hatású komponens található, így elképzelhető, hogy a kávé illó frakciójában azonosított kinolinvegyületek a túlzott hőterhelés miatt keletkező nemkívánatos összetevők előanyagai lehetnek. A benzolgyűrűs komponensek aránya is jelentős növekedést mutatott a pörkölés során. Az erősen pörkölt kávéban megjelent továbbá számos kellemetlen illatjellegű összetevő is: az erős, émelyítő jellegű fenol és 4-metilfenol, a dohos illatú 2-metilfenol és 3-etilfenol, valamint a kátrányosgyógyszeres jellegű 3-metilfenol [17, 19]. E komponensek prekurzorai a nyers kávéban a klorogénsavak lehetnek, melyek a pörkölés során átalakulva nemkívánatos aromajegyeket alakíthatnak ki. Szintén a túlpörkölést jelezheti a 4-etil-2-metoxifenol intenzitásának jelentős növekedése is: ez a füstös-fűszeres jellegű vegyület az antioxidáns hatású ferulasav bomlásterméke [18]. Az illataktív kénvegyületek közül is megjelent néhány kellemetlen illattulajdonságú komponens: a zsíros jellegű 3-metiltiofén; a kellemetlen, intenzív aromájú furfuril-merkaptán; a vegyszerhez hasonló illatú 2-propiltiofén; az égett-pörkölt jellegű 3-acetil-2,5-dimetiltiofén [17]. A nagyszámú egyedi komponens nemkívánatos aromajellegei, valamint a nagy intenzitással megjelenő egyéb komponensek egyaránt hozzájárulnak a francia pörkölésű kávé kellemetlen érzékszervi tulajdonságainak kialakításához: aromája intenzív, égett jellegű volt. Eredményeink tehát alátámasztják az érzékszervi jellemzők alakulását: a pörkölés erősségének növelése egyértelműen aromakomponens-generáló hatású. Az illatminőség azonban nem alakult az aromaalkotók számával és mennyiségével arányosan: lágy, jellegzetes illatával a gyenge pörkölésű kávé bizonyult a legkellemesebbnek; a közepes pörkölésű kávé egy jó, a kereskedelemben sötétre pörkölt kávé minőségének felelt meg, míg az erősen pörkölt kávé illata nagyon erőteljes, kellemetlen volt [16]. Vizsgálati eredményeink összhangban vannak a szakirodalmi források adataival [11, 12, 14, 18], melyekben szintén a korábban említett vegyületcsoportok számának és mennyiségének növekedését említik a kávépörkölés során.

Egy másik vizsgálatban kapszulás kávék aroma-összetételét tanulmányoztuk szilárd fázisú mikroextrakciós minta-előkészítést alkalmazva [20]. Hat különböző mintát vizsgáltunk: brazil, kolumbiai, indiai, koffeinmentes és keverék kávékat. A kávék illékony frakciójának összetétele meglehetősen hasonló volt: a korábban leírt vizsgálat eredményeihez hasonlóan a kromatogramokat a kávépörkölés során keletkező furánvegyületek és pirazinok uralták. A mintákban gyakorlatilag ugyanazok az illatalkotók voltak azonosíthatók, és arányuk az össz-aromában is közel egyforma volt. A koffeinmentes kávé illat-összetételében sem találtunk jelentős eltérést a többi mintához képest. Vizsgálataink alapján a származási hely sem gyakorolt jelentős hatást az aromára, csupán egyes komponensek előfordulási arányában tapasztaltunk eltérést. Ez az eredmény azonban akár a minta-előkészítési módszer következménye is lehet: az SPME-szálak ugyanis polaritásuktól függően „válogatnak" az illó komponensek közül, így elképzelhető, hogy az általánosságban hatékonyabbnak tekintett desztillációs eljárásokat alkalmazva sikerülne egyedi aromaalkotókat azonosítani a kávémintákban. Ez utóbbi feltételezést ugyanis – a származási hely hatását az illatösszetételre – szakirodalmi források is igazolják [8, 21].

A kakaó aromája

A kakaó növény (*Theobroma cacao* L.) magjából, a kakaóbabból készülő két legfontosabb köztes termék a kakaóvaj és a kakaómassza, melyek felhasználásával állítják elő a kakaóport és a csokoládét. Bár a kakaóbab jelentős élettani hatásokkal rendelkezik, a belőle készült termékeket mégis leginkább élvezeti értékük miatt fogyasztjuk. Ez pedig azt jelenti, hogy a kakaópor illat- és aromaanyagai fontos szerephez jutnak ezen élvezeti cikkek minőségének meghatározásában. Kereskedelmi forgalomban különböző zsírtartalmú kakaóporok kaphatók: a magasabb zsírtartalmúak általában 20–22%, az alacsonyabbak pedig 10–12% kakaóvaj-tartalmúak. A magasabb kakaóvaj-tartalmú termékek illata a laikus fogyasztók számára is érzékelhetően intenzívebb, aromásabb. A kakaóport a kakaóbab fermentálása, szárítása és pörkölése után, az aprítást és hántolást követően állítják elő finomaprítással. A megfelelő szemcseméret elérése után lehűtik és szitálják, majd csomagolják [22]. A kakaóbabban jelen lévő illatanyagok mennyiségét és minőségét alapvetően két dolog befolyásolja: a kakaófa fajtája, illetve a feldolgozás folyamatának egyes lépései – különösen a fermentáció ideje és a pörkölés [22–24]. A folyamatok során először kialakulnak az aroma-prekurzorok (szabad aminosavak, rövid láncú peptidek, redukáló cukrok), majd ezt követően, a pörkölés során maguk az illatkomponensek is [25–28]. A jellegzetes kakaóaroma a korábban már említett Maillard-reakció közben alakul ki [29].

A kakaóporok vizsgálata során az aromaanyagok kivonására két módszert is kipróbáltunk: szilárd fázisú mikroextrakciót és vízgőz-desztillációt. Mintáink különböző gyártóktól származó zsíros és csökkentett zsírtartalmú kakaóporok voltak [30]. Mindkét típusú kakaópornál a desztillációs eljárással tudtunk több illatalkotót kivonni, és a komponensek intenzitása is jelentősebbnek bizonyult. Mindegyik kakaópor illatosnak tűnt, az azonosított aromavegyületek száma minden esetben 100 fölötti volt. Valamennyi kakaópor esetén a zsírsavak jelentek meg a legnagyobb intenzitással, közülük is a gyakorlatilag illattalan palmitinsav dominált. A zsírsavak részben eredetileg is jelen vannak a kakaóban, de pörkölés során is keletkeznek [27]. Nagy intenzitásuk ellenére ezek az alkotók – különösen a hosszú szénláncúak – nem túl illatosak, inkább enyhe, viaszos, zsíros-olajos jellegűek [17]. Jellegzetes komponensekként jelentek meg a heterociklusos (nitrogén-, illetve oxigéntartalmú) vegyületek, melyek hőkezelés során alakulnak ki, a Maillard-reakció és különböző gyűrűzáródási reakciók következtében [22]. Jelenlétük a kakaóporokban ezért csupán azt jelzi, hogy hőkezelésen átesett termékről van szó, mely-

ben aminosavak és redukáló cukrok találhatóak. A termék készítéséhez felhasznált növényi nyersanyagra ezek az illó vegyületek nem utalnak. Az említett heteroaromás vegyületeken belül a különböző pirazinok száma és területaránya volt a legjelentősebb; illatjellegük többnyire diós, mogyorós, pirított olajos magvakra emlékeztető [17]. Az alkalmazott desztillációs módszerrel nagyobb számú pirazinvegyület nyerhető ki a mintákból, összehasonlítva a szilárd fázisú mikroextrakcióval – ezt a megfigyelést irodalmi adatok is alátámasztják [23, 29, 31, 32]. A zsírosabb kakaópor szembetűnő illatgazdagsága a csökkentett zsírtartalmúakhoz képest részben e vegyületcsoport kisebb móltömegű, illékonyabb tagjainak köszönhető: nagyobb számban és intenzitással jelentek meg ugyanis a kromatogramon ezek a pirazinvegyületek, különböző szénhidrogénekkel és aldehidekkel együtt. Viszonylag nagy illékonyságuk miatt ezek az aromaalkotók a zsírtartalom csökkentése során – amikor a kakaómasszából a kívánt zsírtartalmú kakaópornak megfelelően különböző mennyiségű kakaóvajat távolítanak el préseléssel [33] – részben vagy teljesen eltávoznak a termékből, ez lehet az oka a zsírszegény kakaóporok gyengébb illatának. A terpénvegyületek nagyon elterjedtek a növényvilágban: gyümölcsökben, fűszerekben gyakran jellegkialakító szerepük van. Bár a kakaóporokban nem ezek a komponensek voltak dominánsak, valószínűleg fontos szerepük van a kellemes illat létrehozásában: megjelent a fás, növényi jellegű α- és β-pinén; a fűszeres β-mircén; a citrusos δ-3-karén és dl-limonén, a virágos linalool és számos további terpénvegyület, főleg virágos-gyümölcsös jellegű monoterpének. A zsíros kakaópor aromagazdagságához hozzájárulnak az észterek is: jelentős arányban azonosítottuk ugyanis ezeket a vegyületeket, a nagyobb móltömegű, kevésbé illékony zsíros, enyhe virágos illatúakat és a kisebb tömegű, gyümölcsös, boros, édeskés illatjellegűeket is [17]. A különböző zsírtartalmú kakaóporok illatösszetétele közötti különbségek tehát azt sugallják, hogy a kakaóvaj eltávolításával párhuzamosan számos aromaalkotó is elvész. Ennek köszönhetően a csökkentett zsírtartalmú kakaóporok illata érezhetően gyengébb, karamellás-diós-pörkölt jellegük enyhébb [30].

A tea aromája

A tea a teanövény (*Camellia sinensis*) leveleiből készített forrázat. A tealevél összetétele függ a növény fajtájától, termőhelyétől és a feldolgozás módjától is. A feldolgozási folyamat eltérő mértékű lehet, ennek megfelelően különböző teatípusok léteznek. *Fekete teának* a teljesen fermentált teát nevezik. Több lépésben állítják elő: a fonnyasztást követően a leveleket hengerelik, majd fermentálják és szárítják. A fermentálás során alakul ki a tea jellegzetes aromája: a folyamat során szinte az összes aromaanyag mennyisége nő, és új vegyületek is képződnek. A félig fermentált (*oolong*) tea előállítása fonnyasztással kezdődik, majd részben (12–20%) fermentálják. Ezt követően hevítéssel leállítják a folyamatot és sodorják a leveleket. A *zöld tea* készítéséhez a leveleket fonnyasztják, majd hővel (pörköléssel, gőzöléssel) fixálják az enzimműködés leállítása érdekében. Ezt követi a sodrás és a szárítás. A jellegzetes aromaanyagok nagy része a feldolgozási lépések során alakul ki, csupán kis hányaduk származik a friss levélből [34]. A *fehér tea* készítése igényli a legkevesebb feldolgozási lépést: az új rügyek szüretelését követően a friss leveleket a napon fonnyasztják és szárítják, a leveleket viszonylag friss állapotban hagyják a zöld és fekete teákhoz képest. A belőlük készült ital halvány szalmaszínű, íze pedig közelebb áll a friss tealevéléhez, mint a zöld teáé [35].

A tealevél fő összetevői közé tartoznak a fehérjék, aminosavak, koffein, szénhidrátok és ásványi anyagok. Az összetételben nem szerepelnek számottevő tömegben, viszont az élvezeti értéket döntően befolyásolják az illó komponensek. Sok kutatást végeztek arra vonatkozóan, hogy az egyes aromahatások mely vegyületeknek tulajdoníthatók [36, 37], de azzal kapcsolatban is, hogy van-e egy-egy fajtának olyan jellemző – marker – komponense, ami alapján azonosítható, vagy az eredete bizonyítható. Az aroma kialakításában az egyes alkotók jelentőségét nem abszolút mennyiségük, hanem illatküszöb-értékükhöz viszonyított arányuk szabja meg. Az érzékszervi hatás és a mérhető összetételi adatok összekapcsolására több módszer is született. Talán a leggyakrabban használt az Owuor Flavor index, (FI) melyet Owuor és munkatársai [38] kimondottan a teák aromaanyagainak értékelésére dolgoztak ki. Eszerint az azonosított komponenseket két csoportba sorolják, a VFC (Volatile Flavour Compounds) I és VFC II kategóriákba. A VFC I-et alkotó vegyületek negatív hatásúak az aromában, ezt a csoportot túlnyomó részben 6 szénatomos aldehidek és alkoholok alkotják [39]. A VFC II csoport a virágos, édes illat kialakításáért felelős összetevőket tartalmazza, ezek a kellemes aroma alkotói. A két csoport aránya (VFCII/VFCI) adja az „aroma-indexet”. A magasabb aroma-indexszel rendelkező fajtákból jobb minőségű teafüvet lehet előállítani.

A Szent István Egyetem Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszéken évek óta folyik fajtaazonos teák aromájának összehasonlító vizsgálata [40] GC–MS műszeregyüttessel, szimultán desztillációs-extrakciós minta-előkészítéssel. Az eredmények jobb összehasonlíthatósága érdekében a kromatogramokat a Tanszéken kidolgozott módszer szerint [41] „aromaspektrum”-má alakítva vizsgáltuk. Ezzel az átalakítással a tömegspektrumokhoz hasonló jellé alakíthatók a kromatogramok, és kiküszöbölhetők azok a hibák, amiket a minta-előkészítés esetleges különbségei, illetve például a kromatográfiás oszlopok öregedése okoz. Aromavizsgálataink mintái ismert eredetű és fajtaazonos, jó minőségű teák voltak: különböző származási helyű fekete teák (Keemun, ceyloni, indiai, Darjeeling), valamint kínai oolong, zöld és fehér tea. A *Keemun teát* (*Camellia sinensis var. sinensis convar. forma-bohea*) jellemzően fekete tea készítésére termesztik. Virágaromájú, ezt magas geranioltartalmának köszönheti. A teában 90 komponenst azonosítottunk megfelelő biztonsággal. A δ-oktalakton kókuszos, vajas, édes, gyümölcsös ízt ad a teának, ez a vegyület csak ebben a mintában volt kimutatható. Több olyan benzolgyűrűs komponenst is találtunk, amelyek elképzelhetően a feldolgozás során, a fermentáció leállítására végzett sütés során kerültek be a fenyőfa füstjéből. Ezek nem tekinthetők a teafajtára jellemző markervegyületnek, de a mérés érzékenységét jól mutatják. A *Ceyloni fekete tea* alacsonyabb tengerszint feletti magasságon terem, ezt a *var. assamica* típusú teanövény adja. Eb-

ben a teában azonosítható volt néhány, csak a ceyloni termőhelyről származó mintában megtalált vegyület: a szafranal, a *cisz*-3-hexenil-hexanoát, a *cisz*-3-hexenil izobutirát és a *cisz*-3-hexenil-butirát, valamint az izoforon. Linalooltartalma nagyobb, mint a Keemun teáé, linalool-oxidjai azonban kisebb mennyiségben voltak jelen. Ezek az értékek összecsengenek a magasabb levéllillat-anyag tartalommal és jelzik, hogy a ceyloni teák feldolgozási módja különbözik a kínai teákétól. Az *indiai Assam tea* a *Camellia sinensis var. assamica* növényből készül. A teafű aroma-indexe (FI) 6,75, tehát a VFC II. csoportba tartozó, pozitív illatokat hordozó vegyületek vannak benne többségben. Kimondottan markervegyületet azonban nem sikerült az Assam teában azonosítani. Jellegét a terpének és terpénszármazékok szabják meg (71,86 terület% a kromatogramokon), illata ezért virágos, gyümölcsös. Legnagyobb relatív intenzitással a dl-limonén volt jelen, a vizsgált Assam tea limonéntartalma több, mint tízszerese a többiének. Az Assam tea nemcsak aromadús, de minőségében is kiemelkedik a fekete teák közül. A *Darjeeling teát* India Nyugat-Bengál régiójában termesztik. A növény a *Camellia sinensis var. sinensis* kis levelű fajta. A nagyobb tengerszint feletti magasság miatti erősebb UV-sugárzás ellen a növény flavonoidokkal védekezik, a levélben flavonoid-glikozidok vannak, melyekből enzimes hidrolízissel szabadulnak fel az aromaanyagok, például a linalool és a geraniol. Összességében a Darjeeling tealevelet illékony vegyületekben gazdagabbnak találtuk, mint a többi fekete teát. A vizsgált *kínai Oolong tea* nagy levelű, magas termetű teafa levele. Aromavegyületekben ez a teatípus bizonyult a leggazdagabbnak. Erre az eredményre a gyártási folyamat ad magyarázatot: a zöld teára jellemző friss, üde illatot adó komponensek is megmaradnak, valamint a fermentált jelleg is jelen van. Kevés alacsony forráspontú vegyület található benne, mert a friss levél ezen összetevői könnyen elillannak, illetve átalakulnak a feldolgozás során. Mivel az Oolong tea a fermentáció szempontjából a fehér, illetve zöld tea és a teljesen fermentált fekete tea között helyezkedik el, mindegyik teafajta összetevőit megtaláljuk benne. A dihidroaktinidiolid a fermentált teák jellemző aromaanyaga, α-jononból keletkezik oxidációval. A vizsgált minták közül az Oolongban volt detektálható legnagyobb mennyiségben. Nobumoto és munkatársai [42] szerint az Oolong tea jellemző komponense a nerolidol is, mely a fonnyasztás alatt keletkezik a levélben. Kellemesen édes, virágos, enyhén fás illatával hozzájárul az Oolong tea különleges aromájához. A fekete teákban ez a szeszkviterpén alkohol enzimes hidrolízissel szénhidrogénné alakul, farnezén keletkezik belőle, mely zöldes, fás illatú. A mért teaminták nerolidoltartalma megfelel az irodalmi adatoknak: legnagyobb csúcsterület-aránnyal (63,26%) az Oolong teában található meg a komponens. Markervegyületként ebben a teában a δ-dekalakton és a metil-antranilát azonosítható. A furánok közül a dihidro-2-metil-3(2H)-furanon szintén csak a félig fermentált teában található meg, a többi azonosított furán közül pedig az 5-metil-2-furánkarboxaldehid és a 2-acetilfurán ebben a teában volt a legnagyobb mennyiségben. A pirrolok között is található markervegyület: a fermentáció során a Maillard-reakcióban keletkező 1-etilpirrol. A pirazinok szintén hő hatására keletkező vegyületek. A teában azonosított komponensek közül a metilpirazin a glükózamin, etanolamin vagy szerin pirolízisével keletkezik. A 2,5-dimetilpirazin és a trimetilpirazin a treonin pirolízistermékei, mindhárom komponens markervegyülete az Oolong teának. Szintén egyedüli komponens a 2,5-dietilpirazin és a 2-metil-5H-6,7-dihidrociklopentapirazin, ez utóbbi a sült kenyér illatát hordozó molekula. A még jelen lévő pirazinok valamennyien az Oolong teában mutathatók ki legnagyobb mennyiségben. Méréseink szerint a pirrolok és pirazinok markáns aromakomponensei a félig fermentált teának, jól jellemzik illattulajdonságait. A *kínai zöld tea* a *var. sinensis* fajtából készül, ennek polifenoltartalma alacsonyabb, így a belőle készült tea ízletesebb, nem annyira fanyar, mint a *var. assamica*. A vizsgált kínai zöld tea sütéssel fixált keverék. Aromakomponenseinek száma kisebb, mint a többi vizsgált mintáé. A zöld teában a zsírsavakból származó heptanal, oktanal, nonanal oktanal, 2-oktenal és (*E,E*)-2,4-dekadienal, valamint a linolénsav autooxidációs termékei közül a 2-hexenal, (*E,E*)-2,4-heptadienal, (*Z,E*)-3,5-oktadién-2-on és (*E,E*)-3,5-oktadién-2-on találhatók meg nagyobb mennyiségben. Aromavegyületei a zöld teák friss illatát adják, ehhez a fonnyasztás és sütés során keletkező linalool, hotrienol, α-terpineol, geraniol, α-jonon, *transz*-β-jonon-5,6-epoxid, fitol és dihidroaktinidiolid virágos, gyümölcsös illata járul. A *kínai fehér tea* a Fujian tartományban termesztett *Camellia sinensis var. sinensis convar. khenghe bai hao* és *convar. fudin bai hao* fajtákból készül. Markerkomponense a δ-eudezmol. Aroma-összetétele a friss tealevélhez áll közel, mivel nem fermentálják, illatanyagai a hosszú fonnyasztás során alakulnak ki. Aroma-indexe is ezt tükrözi: az 1,58-as érték a zöld illatot hordozó komponensek nagy arányát mutatja. A hexánsav, hexanal, hexenal, hexenol vegyületek és származékaik mind a levél elsődleges aromaanyagai és a friss, zöld, fű illat kialakítói a növényekben. A fonnyasztás során kialakuló másodlagos aromakomponensek is azonosíthatók a fehér teában. Közülük nagyobb mennyiségben a benzaldehid, linalool, hotrienol, benzilacetaldehid, 2-feniletanol, α-jonon és dihidroaktinidiolid vannak jelen.

A teák illó frakciójának vizsgálata nemcsak a növényi nyersanyagról, de a *feldolgozás mértékéről* is információt nyújt. A fehér és zöld teák például aromában szegényebbnek bizonyultak, mint a félig fermentált és fermentált teák. A fermentálatlan teafüvek viszont gazdagabbak illékonyabb, alacsony retenciós idejű komponensekben, melyek egy része jellegzetes zöldes, füves illatot ad a teának. A fonnyasztás, fermentálás és sütés számos komponens mennyiségét megnöveli a teákban, és új vegyületek is kialakulnak. A mennyiségi növekedés a pirazinok és pirrolok te-

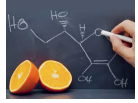
kintetében számottevő. E komponensek hő hatására keletkeznek a Maillard–Strecker-reakciók során, pörkölt, mogyorós, füstös aromát létrehozva a teákban. A gvajakol és a krezol szintén füstös, égett szagot kelt, és az Oolong, valamint a fekete teákban azonosítható. További jellegzetes illó alkotók a linolénsavból szintetizálódó jázmonátok (jázmonsav, cisz-jázmon, metil-jázmonát), melyek a sérült növényi részekben halmozódnak fel. A tea feldolgozása során a levelek feltörése – mint mechanikai sérülés – kiválthatja a jázmonátok keletkezését, hiszen az enzimek a feldolgozás végéig aktívak maradnak a levelekben. A hosszabb feldolgozási folyamat a fekete teák gyártásánál nagyobb mennyiségű jázmonsav keletkezését teszi lehetővé. Az enzimek inaktiválása a fehér és zöld tea előállításakor a lipáz enzim működését is gyorsan leállítja, ezzel magyarázható az alacsonyabb jázmonsavtartalom. Ez a vegyület tehát alkalmas lehet a *fermentáció fokának* jelzésére. A fermentálás során a legtöbb komponens mennyisége nő a teákban. Az aminosavak bomlásából illó anyagok keletkeznek, ezek némelyike károsan, mások előnyösen befolyásolják a tea minőségét. A glicin, alanin, valin, leucin, izoleucin és metionin formaldehidet, acetaldehidet, izobutiraldehidet, izovaleraldehidet, 2-metil-butanolt és metionalt képez. Ezeknek a vegyületeknek a feldúsulása kedvezőtlenül hat a tea ízének alakulására. A fenil-alaninból és a fenil-glicinből benzaldehid és benzilacetaldehid keletkezik, mely vegyületek emelik a termék aromaértékét. A linalool – a friss tealevél egyik fő komponense – glikozidos formában van jelen. Hidrolízise a teafű aprítása során kezdődik el, amikor a sejtek sérülése lehetővé teszi a sejtnedv kiáramlását, a lizoszomális enzimek kiszabadulását és az enzimszubsztrát találkozást. A napon történő fonnyasztás a linalool gyors oxidációját eredményezi. A fermentáció alatt az oxidok mennyisége tovább nő egészen addig, míg sütéssel, szárítással az enzimek nem inaktiválódnak. A linalool és oxidjainak arányából tehát következtethetünk az *oxidáció fokára*. A fehér – Oolong – fekete tea fermentációs sorozat esetében kapott linalool/linalool-oxidok arány megfelel az irodalmi adatoknak, az oxidáció előrehaladásával a linalool-oxidok mennyisége nő. A zöld tea mérési eredményei is a várakozásnak megfelelőek, hiszen az említett arány 4,87, magasabb, mint a félig fermentált és fermentált teáknál kapott érték, az oxidok kisebb mennyiségben vannak jelen az Oolong és a fekete teákhoz képest. További különbség, hogy a cisz-jázmon-, nerolidol-, indol- és fitoltartalom fermentáció hatására nő. Eredményeink megegyeznek a thaiföldi teák illó anyagainak vizsgálati eredményével [43].

A teák minőségének meghatározása tehát nem egyszerű feladat, a minősítést részben objektív módon műszeres mérésekkel, részben érzékszervi jellemzők alapján végzik. Ez utóbbi tulajdonságokat a teanövény fajtája és termesztési körülményei, valamint a feldolgozás módja együttesen határozzák meg. A késztermék minősítése ma is elsősorban érzékszervi bírálattal történik. A műszeres fizikai (színmérés, teaital vezetőképességének mérése) és az analitikai mérések (gázkromatográfiás, folyadékkromatográfiás mérések, multielemes analízisek) nagyon gyakran az érzékszervi vizsgálatok kiegészítésére és megerősítésére szolgálnak, objektív adatokkal erősítik meg a szubjektívebb érzékszervi észleleteket.

Összefoglalás

Szakirodalmi adatok és aromavizsgálataink eredményei alapján látható, hogy a nyersanyagok aroma-összetétele jelentősen különbözik a feldolgozott termékétől és a belőle készülő, fogyasztásra kerülő élelmiszerétől. Az általunk vizsgált növényi minták jellegzetes aromája a feldolgozási folyamatok jellemző lépései során alakul ki. A kávé és a kakaóbab esetén ez a pörkölés, míg teáknál a különböző mértékű fermentálás, illetve szárítás. A hasonló feldolgozási eljárásoknak köszönhető a számos közös aromavegyület azonosítása a mintákban, hiszen a jellegzetes illatalkotók ugyanazon prekurzorokból alakulnak ki például a hőkezelés során. A közös aroma-összetevők ellenére a különböző terméktípusok egyértelműen megkülönböztethetők illat alapján, hiszen az aroma kialakításában nemcsak az illékony frakcióban azonosított illatalkotók minősége, hanem mennyisége és egymáshoz viszonyított aránya is fontos tényező.

IRODALOM
[1] H-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, Food Chemistry, Springer-Verlag, Heidelberg, 2009.
[2] A. Herrmann, (Ed.), The Chemistry and Biology of Volatiles, Wiley, Chichester, 2010.
[3] Székelyhidi R., Magy. Kém. Lapja (2017) 72, 276.
[4] G. Reineccius, Flavor Chemistry and Technology, CRC Press, Boca Raton, 2006.
[5] B. Caballero, P. M. Finglas, F. Toldrá, (Eds.), Encyclopedia of Food and Health, Elsevier, Oxford, 2016.
[6] https://www.brewersjournal.ca/2017/05/18/science-malliard-reaction/
[7] R. J. Clarke, O. G. Vitzthum, (Eds.), Coffee. Recent Developments, Blackwell Science, Oxford, 2001
[8] A. M. Costa Freitas, A. I. Mosca, Food Res. Int. (1999) 32, 565.
[9] G. Charalambous, (Ed.), Food Flavors: Generation, Analysis and Process Influence, Elsevier, Oxford, 1995.
[10] O. Gonzalez-Rios, M. L. Suarez-Quiroz, R. Boulanger, M. Barel, B. Guyot, J-P. Guiraud, S. Schorr-Galindo, J. Food Compos. Anal. (2007) 20, 289.
[11] W. Grosch, in Coffee. Recent Developments, Blackwell Science, Oxford, 2001, 68.
[12] O. Gonzalez-Rios, M. L. Suarez-Quiroz, R. Boulanger, M. Barel, B. Guyot, J-P. Guiraud, S. Schorr-Galindo, J Food Compos. Anal. (2007) 20, 297.
[13] I. D. Fisk, A. Kettle, S. Hofmeister, A. Virdie, J. S. Kenny, Flavour (2012) 1, 1.
[14] S. J. Lee, M. K. Kim, K-G. Lee, Innov. Food Sci. Emerg. Techn. (2017) 44, 97.
[15] N. Caporaso, M. B. Whitworth, C. Cui, I. D. Fisk, Food Res. Int. (2018) 108, 628.
[16] Merő A., Diplomadolgozat, Budapesti Corvinus Egyetem, Budapest, 2007.
[17] G. A. Burdock, Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, CRC Press, Boca Raton, 2010.
[18] N. Yang, C. Liu, X. Liu, T. Kreuzfeldt Degn, M. Munchow, I. Fisk, Food Chem. (2016) 211, 206.
[19] http://www.thegoodscentscompany.com
[20] E. Várvölgyi, A. Gere, D. Szöllősi, L. Sipos, Z. Kovács, Z. Kókai, M. Csóka, Zs. Mednyánszky, A. Fekete, K. Korány, Arab. J Sci. Eng. (2015) 40, 125.
[21] S. Risticevic, E. Carasek, J. Pawliszyn, Anal. Chim. Acta, (2008) 617, 72.
[22] E. Afoakwa, Chocolate Science and Technology, Wiley-Blackwell, Chichester, 2010
[23] J. Rodriguez-Campos, H. B. Escalona-Buendía, S. M. Contreras-Ramos, I. Orozco-Avila, E. Jaramillo-Flores, E. Lugo-Cervantes, Food Chem. (2012) 132, 277.
[24] V. Acierno, S. Yener, M. Alewijn, F. Biasioli, S. van Ruth, Food Res. Int. (2016) 84, 86.
[25] Y. Li, Y. Feng, S. Zhu, C. Luo, J. Ma, F. Zhong, J. Food Compos. Anal. (2012) 25, 17.
[26] F. Frauendorfer, P. Schieberle, J. Agric. Food Chem. (2008) 56, 10244.
[27] J. Diab, R. Hertz-Schünemann, T. Streibel, R. Zimmermann, Food Res. Int. (2014) 63, 344.
[28] E. O. Afoakwa, A. Paterson, M. Fowler, A. Ryan, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. (2008) 48, 840.
[29] M. Hinneh, E. Semanhyia, D. Van de Walle, A. De Winne, D. A. Tzompa-Sosa, G. L. L. Scalone, B. De Meulenaer, K. Messens, J. Van Durme, E. O. Afoakwa, L. De Cooman, K. Dewettinck, Food Res. Int. (2018) 111, 607.
[30] M. Csóka, M. Amtmann, Zs. Mednyánszky, L. Simon-Sarkadi, K. Korány, CoCoTea 2015 Conference, Aveiro, Portugal.
[31] S. Ducki, J. Miralles-Garcia, A. Zumbé, A. Tornero, D. M. Storey, Talanta (2008) 74, 1166.
[32] S. C. G. N. Braga, L. F. Oliveira, J. C. Hashimoto, M. R. Gama, P. Efraim, R. J. Poppi, F. Augusto, Microchem. J. (2018) 141, 353.
[33] http://www.icco.org/about-cocoa/processing-cocoa.html
[34] N. Xu, Zm. Chen, in Tea. Bioactivity and Therapeutic Potential. Taylor & Francis, London, 2002, 35.
[35] Y. Hilal, U. Engelhardt, J. Cons. Prot. Food Safety (2007) 2, 414.
[36] Y. Takei, K. Ishiwata, T. Yamanishi, Agric. Biol. Chem. (1976) 40, 2151.
[37] K, Yamaguchi, T. Shibamoto, J. Agric. Food Chem. (1981) 29, 366.
[38] P. O. Owuor, H. Horita, T. Tsushida, T. Murai, Tea (1986) 7, 71.
[39] P. O. Owuor, 11th Napreca Symposium (2005) Book of Proceedings, 45.
[40] Zs. Mednyánszky, Doktori értekezés, Budapesti Corvinus Egyetem, 2012.
[41] K. Korány, Zs. Mednyánszky, M. Amtmann, 16th Informal Meeting on Mass Spectrometry, Budapest, 1998.
[42] Y. Nobumoto, K. Kubota, A. Kobayashi, Biosci. Biotech. Biochem. (1993) 57, 79.
[43] P. Pripdeevech, T. Machan, Food Chem. (2011) 125, 797.

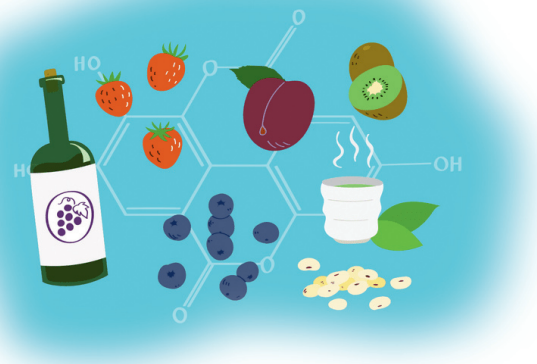


Abrankó László

SZIE ÉTK Alkalmazott Kémia Tanszék

Élelmi polifenolok

Egy sokszínű molekulacsoport



A polifenolok emberi szervezetre gyakorolt jótékony hatása régóta foglalkoztatja a kutatókat. Közéjük tartozott Szent-Györgyi Albert is, aki C-vitaminhoz kapcsolódó kísérletei során megállapította, hogy citrus flavonoidoknak jelentős szerepe van az érfal egészséges állapotának megőrzésében [1]. (A citrusokból kivont „citrin" nevű készítmény hatóanyagát P-vitaminnak nevezte. Azóta már megtudhattuk, hogy a citrusfélék jellemző flavonoidjai az ún. flavanonok, melyek közül legnagyobb mennyiségben a heszperetin-7-*O*-rutinozid (heszperidin) és a naringenin-7-*O*-rutinozid (narirutin) fordul elő. Ma már azt is tudjuk, hogy a polifenolok nem esszenciális tápanyagok, azaz nem alakulnak ki hiánybetegségek, ha táplálkozásunkból mellőzük őket, ezért a vitamin kifejezést ma már nem alkalmazzuk velük kapcsolatban. Ugyanakkor, Szent-Györgyi nagyon is fontos meglátásának nyomán, az általa leírt, érfalfunkciókra gyakorolt jótékony hatásukon túl, az elmúlt évtizedekben az élelmi polifenolok számos egyéb, az emberi egészségre gyakorolt kedvező hatását vizsgálták. Epidemiológiai és klinikai vizsgálatok tucatjai igazolták a polifenolokban gazdag táplálkozás jótékony hatását egyes krónikus betegség megelőzésében. Többek között a szív- és érrendszeri megbetegedések, egyes ráktípusok, vagy a II-es típusú diabétesz megelőzése kapcsán látszanak valóban biztató eredmények. Ennek igazi jelentősége abban rejlik, hogy a polifenolok megelőző hatásukat naponta fogyasztott táplálékaink részeként tudják kifejteni, és ha így bármely kis mértékben is hozzájárulnak ahhoz, hogy egyre hosszabbodó kilátásokkal jellemezhető életünk során minél tovább egészségesebbek maradjunk, akkor ennek társadalmi és gazdasági előnye egyaránt egyértelmű.

De pontosan mely molekulákról is van szó? Ezt kívánja áttekinteni ez a tanulmány.

A polifenolok növényi eredetű másodlagos anyagcseretermékek, és rendkívül szerteágazó molekulacsaládot alkotnak. Kémiai értelemben talán az egyetlen közös sajátságuk, hogy található bennük egy benzolgyűrű, melyhez egy (vagy több) hidroxilcsoport kapcsolódik. Az irodalom több mint 8000 különböző ismert polifenolról számol be. Az egy aromás gyűrűt tartalmazó kismolekuláktól az összetett csersavakig és egyéb polifenol-származékokig a skála szinte végtelen [2]. A növény szempontjából vizsgálva, a polifenolok legismertebb funkciói a növényi sérülések, növényi vírusok vagy mikrobák okozta fertőzések elleni védelemhez, a beporzó állatok virághoz csábításához, illetve a növény UV-expozíciója elleni védekezéshez kapcsolódik.

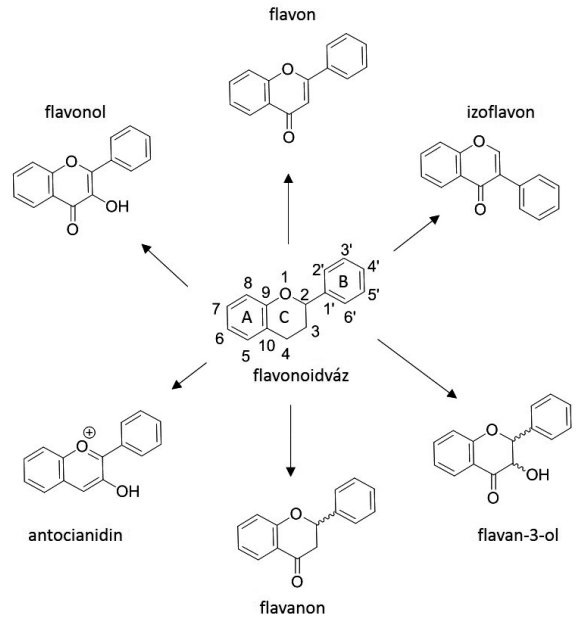
A humán szervezetbe a polifenolok növényi eredetű élelmiszerekkel jutnak be. Egy 2016-ban megjelent, több mint 36 000 ember részvételével zajló, polifenol-fogyasztást vizsgáló tanulmány megállapította, hogy az európai lakosság körében a polifenolok legfőbb forrásai a kávé, a gyümölcsök, a tea és a bor [3]. A különböző régiókban, kultúrákban és demográfiai csoportokban meglévő fogyasztási mintázatok különbsége (például a kávé- és teafogyasztás) persze befolyásolják ezen fő források sorrendiségét, de nagy átlagban több mint 400 féle polifenolt fogyasztunk, melyek közül mintegy 90-et napi 1 mg-nál nagyobb mennyiségben. Az átlag európai fogyasztó esetén a szervezetbe bevitt polifenolok mintegy felét ún. nem flavonoid típusú polifenolok teszik ki. Ennek a csoportnak a legfontosabb szereplői – az összes polifenolbevitel 27–53%-át kitevő – klorogénsavak. Ezek jelentős része elsősorban a kávéfogyasztásból származik. A polifenol-fogyasztás másik legjelentősebb csoportját jelentik a gyümölcsökkel, zöldségekkel, olajos magvakkal, borral, csokoládéval, fűszerekkel bevitt flavonoidok (flavonolok, flavanonok, flavan-3-olok, proantocianidinek).

Az iménti rövid felsorolásból is látszik, hogy a polifenolok szerteágazó családja különböző alosztályokba sorolható. A fő csoportok ismertetése előtt érdemes előrevetíteni, hogy a polifenolok elnevezése, csoportosítása sokszor illogikus, mert a megismerésük, felfedezésük sorrendisége, a hozzájuk társított funkciók mind formálták a polifenolok ma használatos nevezéktanát. A leginkább elterjedt nómenklatúra szerint a polifenolokat két nagy csoportra szokás osztani: a) flavonoidokra és b) nem-flavonoidokra. A növényi alapú feldolgozott élelmiszerekben – mint amilyen például a fermentált fekete tea, a bor, a kávé, vagy a kakaó – előfordulhatnak az endogén polifenolokból a feldolgozás során képződő további polifenol-alkotók is. Fontos továbbá megemlíteni, hogy a táplálékkal elfogyasztott polifenolok emésztése, metabolizmusa során további polifenolok keletkeznek, melyek fokozzák a molekulacsalád összetettségét [4, 5].

Flavonoidok

A flavonoidok olyan, 15 szénatomot tartalmazó vázból álló polifenolok, melyekben két, 6 szénatomos aromás gyűrűt egy 3 szénatomos, *O*-heterociklusos szerkezeti rész kapcsol össze. Ennek a C6–C3–C6 vázzal jellemezhető fő polifenolcsoportnak a legfontosabb alosztályai a flavonok, a flavonolok, a flavan-3-olok, az izoflavonok, a flavanonok és az antocianidinek **(1. ábra)**. További kisebb csoportnak tekinthetők a kalkonok, a dihidrokalkonok (itt a középső három szénatomos szerkezeti rész nem alkot zárt gyűrűt), a dihidroflavonolok, a flavan-3,4-diolok, illetve még tágabb értelemben a kumarinek (C6-C3 szerkezet) és az auronok is.

A *flavonoidok* osztályát az alap flavonoidvázat módosító számos szubsztituens teszi igazán összetetté. Az alapvázon – változatos helyen (3, 5, 7, 3', 4', 5' pozícióban) és számban – található hidroxilcsoportok jelentette szubsztitúción túl, ezen csoportok további konjugációja rendkívül sokszínű molekulacsaládot eredményez. A



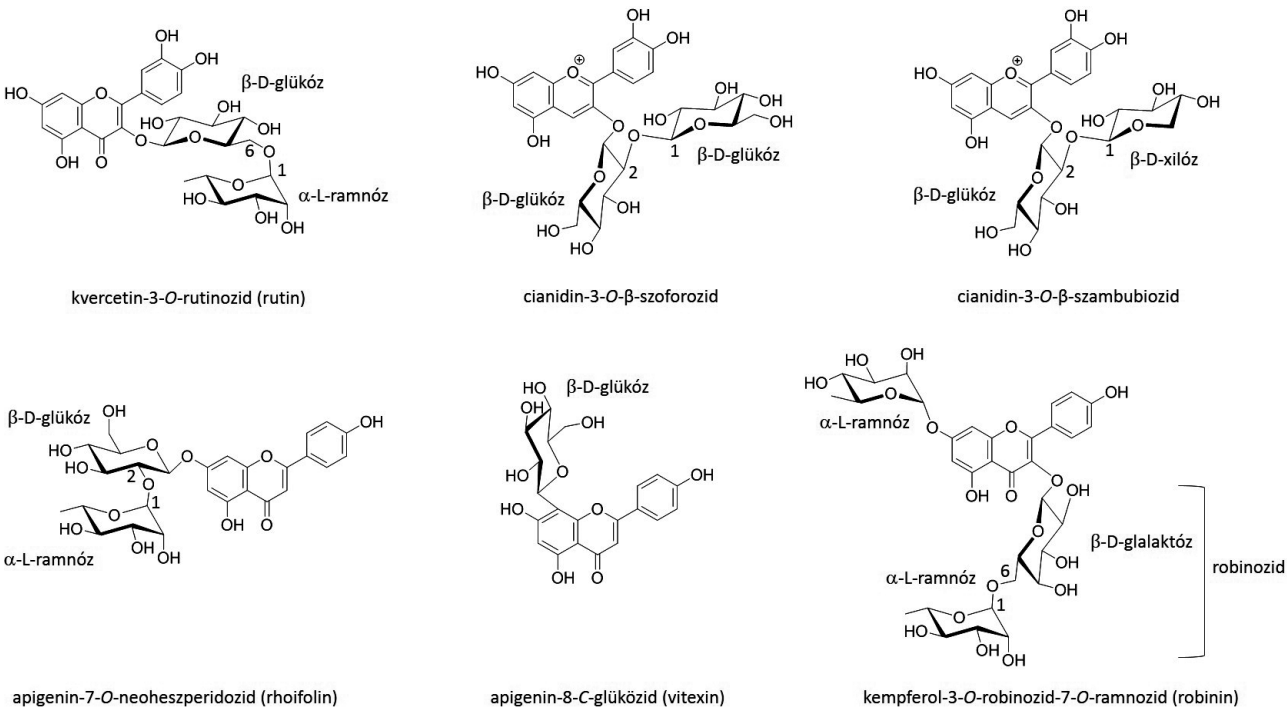
1. ábra. A flavonoid-alapváz és a legfontosabb flavonoid-alosztályok alapvázai

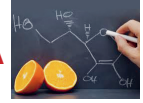
hidroxilcsoportok gyakran metileződnek, illetve esetenként az alapvázhoz – elsősorban az 5 és 8 pozícióban – izopentil- (prenil-) csoportok is kapcsolódhatnak. A legjellemzőbb szubsztituensek ugyanakkor az alapvázhoz kapcsolódó különböző összetettségű szacharidmolekulák. Az alapvázhoz kapcsolódó cukormolekulák alkotta molekularészt nevezzük glikánrésznek. A glikánrész kapcsolódhat az alapváz OH-csoportjain keresztül éterkötéssel, ez esetben *O*-glikozidokról beszélünk. Amennyiben a glikánrész az alapvázhoz közvetlen C–C kötéssel kapcsolódik, akkor C-glikozidokról beszélünk. Ez esetben a jellemző kapcsolódási pont az alapváz 6-os és 8-as szénatomja [6]. Elmondható, hogy a flavonoidok döntő többsége a növényekben jellemzően inkább glikozid, mint glikozidrész nélküli, ún. aglikon formában van jelen. A kapcsolódó glikánrészt legtöbbször mono-, di-, tri-, esetleg tetraszacharidok alkotják, legjellemzőbb alkotóelemeik a glükóz, a ramnóz, a galaktóz, a xilóz és az arabinóz. A glikánrészt felépítő cukoregységek kapcsolódási sorrendje, a cukoregységek kapcsolódási pontjai (pl. 1⟶6, illetve 1⟶2) a polifenolok változatosságát tovább fokozzák. Tipikus diszacharid a ramnóz- és glükózegységből felépülő rutinóz (α-L-ramnóz 1⟶6 β-D-glükóz), illetve a neoheszperidóz. Ez utóbbi szintén egy ramnóz- és egy glükózegységből épül fel, de α-L-ramnóz 1⟶2 β-D-glükóz formában. A diszacharidok közül érdemes továbbá megemlíteni még a szoforózt (β-D-glükóz 1⟶2-D-glükóz), amelyben egy β-D-glükóz 1-es OH-csoportjával kapcsolódik egy α- vagy β-D-glükóz 2-es OH-csoportjához. Amennyiben a 2-es OH-csoporttal kapcsolódó D-glükóz α-epimer, akkor α-szoforózról beszélünk, illetve, ha a 2-es OH-csoporttal kapcsolódó D-glükóz β-epimer, akkor a diszacharidot β-szoforóznak nevezzük. Az ismertebb diszacharidok közül megemlítem még a szambubiózt (β-xilóz 1⟶2 β-glükóz), illetve a robinózt (α-L-ramnóz 1⟶6 β-D-galaktóz). E jellegzetes glikánrészek szerkezetét néhány flavonoid-glikozid példáján szemlélteti a **2. ábra**.

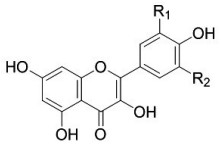
Nem ritka, hogy egy polifenol magmolekulához akár több ponton is kapcsolódhat glikánrész. Így O,O-diglikozidok, vagy C,C-diglikozidok, illetve akár O,C-diglikozidok alakulnak ki. A hidroxilcsoportok és a cukrok kapcsolódása a flavonoidok vízben való oldhatóságát javítja, a metil- és izopentil- (prenil-) szubsztituensek pedig csökkentik azt. A flavonoidokhoz kapcsolódó szacharidok OH-csoportjaihoz eltérő helyeken és mintázattal további alifás, illetve fenolsavak kapcsolódhatnak. Leggyakoribb alifás savak az ecetsav és a malonsav, a fenolsavak közül pedig a *p*-kumársav, a kávésav, a ferulasav, illetve a szinapinsav [7, 8].

A flavonoidok között a *flavonol* típusú

2. ábra. Néhány jellegzetes flavonoid-glikokonjugátum

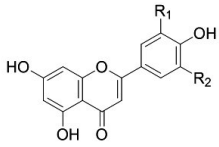






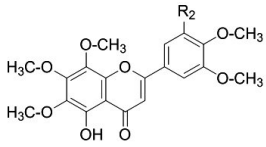
flavonol

	R_1	R_2
kempferol	H	H
kvercetin	OH	H
miricetin	OH	OH
izoramnetin	OCH_3	H



flavon

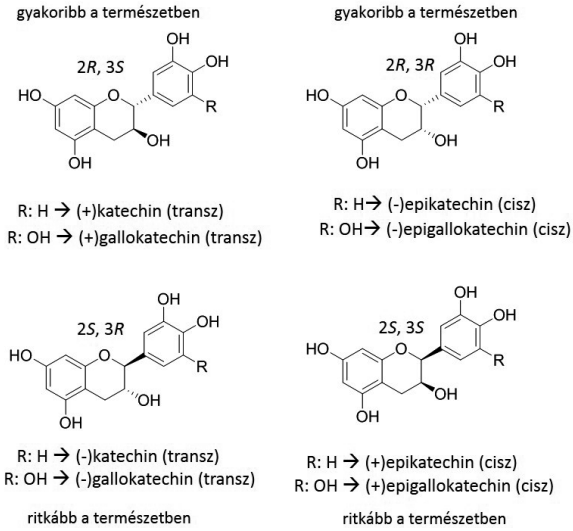
	R_1	R_2
apigenin	H	H
luteolin	OH	H



metoxilezett flavon

	R_2
tangeretin	H
nobiletin	OCH_3

3. ábra. Flavonol és flavon aglikonok általános szerkezeti képlete és néhány jellegzetes képviselőjük



4. ábra. A (±)-katechin, (±)-epikatechin, (±)-gallokatechin és (±)-epigallokatechin abszolút konfigurációkat is szemléltető szerkezeti képletei

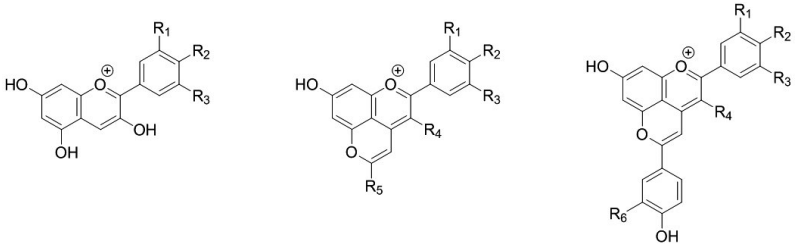
aglikonok a növényvilágban a legszélesebb körben előforduló flavonoid-alosztályhoz tartoznak, az algákon kívül minden növényben megtalálhatók. A legismertebb flavonolok a kvercetin, a kempferol, a miricetin és az izoramnetin **(3. ábra)**. A zöldségekben, gyümölcsökben a flavonolok általában 3-*O*-glikozid vagy 7-*O*-glikozid, illetve 3,7-*O*-diglikozid formában vannak jelen. Ez utóbbi jellemző képviselője a babfélékben jellegzetes robinin, más néven kempferol-3-*O*-robinozid-7-*O*-ramnozid.

Zöldségekben, gyümölcsökben az egyik leggyakrabban előforduló flavonoid-glikokonjugátum a kvercetin-3-*O*-rutinozid, más néven: rutin. A különböző flavonol 3- és 7-*O*-glikozidokon kívül jellemző képviselő még a hagymában (*Allium cepa*) előforduló kvercetin-4'-*O*-glikozid, illetve a kvercetin-3,4'-*O*-diglikozid.

A *flavon* típusú aglikonok szerkezetileg annyiban különböznek a flavonoloktól, hogy a C gyűrű 3-as szénatomja nem tartalmaz OH-csoportot. Legismertebb képviselőik az apigenin és a luteolin, melyek fűszernövényekben, zellerben, illetve petrezselyemben jellemző flavonoidok. Az *O*-glikozilált konjugátumok jellemzően 7-*O*-glikozidok (pl. rhoifolin: apigenin-7-*O*-neoheszperidozid, vagy izorhoifolin: apigenin-7-*O*-rutinozid), de ismertek mind az apigenin, mind a luteolin esetén *C*-glikozidok. Apigenin esetén ilyen például a vitexin (apigenin-8-*C*-glükozid), vagy az izovitexin (apigenin-6-*C*-glükozid). Luteolin esetében pedig például az orientin (luteolin-8-*C*-glükozid), illetve az izoorientin (luteolin-6-*C*-glükozid). A flavon *C*-glikozidok jellemzően citrusfélékben, illetve Rooibos teában előforduló flavonoidok. Citrusfélékben jellemző még a többszörösen metoxilezett apigeninszármazék, a tangeretin, illetve a luteolin többszörösen metoxilezett változata, a nobiletin. A flavonol- és flavon-alosztály jellegzetes aglikonjait foglalja össze a **3. ábra**.

A *flavan-3-ol* (flavanol) alosztály a flavonoidok legösszetetteb csoportja annak ellenére, hogy ez az egyetlen flavonoid-alosztály, mely a növényekben jellemzően aglikon formában van jelen. Legjellegzetesebb képviselőik a katechin és az epikatechnin, valamint a gallokatechin és epigallokatechin. Mivel e komponensek C gyűrűt alkotó szerkezeti részének minden kötése telített, a C gyűrű 2-es és 3-as szénatomja is kiralitásközpont. Így minden flavan-3-ol monomernek négyféle izomerje létezik. Katechin (és gallokatechin) esetén a 2-es szénatomhoz kapcsolódó B gyűrű és a 3-as pozícióban lévő OH-csoport egymáshoz képest *cisz* állású. A *transz* állású katechin C2 epimer az epikatechin, illetve a gallokatechin C2 (transz) epimere az epigallokatechin. Mind a *cisz*, mind a *transz* állású diasztereomernek van egy-egy további (+) és egy (–) optikai izomerje. Az *S* konfigurációjú 3-OH-csoporttal rendelkező 3*S* enantiomerek a (+), míg az 3*R* konfigurációjú enantiomerek a (–) jelzésűek [9]. A természetben a (+)-katechin (2*R*, 3*S*) és a (–)-epikatechin (2*R*, 3*R*) izomerek a gyakoribbak [10]. A legismertebb flavan-3-ol izomerek szerkezeti képleteit a **4. ábra** mutatja be. A flavan-3-olok 3-OH-csoportjához észterkötéssel galluszsav is kapcsolódhat, kialakítva így a tealevélben legnagyobb mennyiségben előforduló flavan-3-ol gallátokat. Azon túl, hogy a fent említett flavan-3-ol-molekulák önmagukban (monomerként) is jelen vannak a növényekben, fontos és összetett polifenolok a flavan-3-ol-egységek egymáshoz kapcsolódásából kialakuló proantocianidinek. A B típusú proantocianidinek a természetben gyakrabban előforduló két flavan-3-ol-izomer, amelyek a (+)-katechin és/vagy (–)-epikatechin kapcsolódásával jönnek létre úgy, hogy az egyik (felső) monomer 4-es szénatomja és a másik (alsó) monomer 6-os, vagy 8-as szénatomja között alakul ki C–C kötés [11]. Az A típusú proantocianidinek monomerjei között további éterkötés található. A proantocianidineket, melyek akár 50 monomerből álló oligomert is alkothatnak, szokás kondenzált tanninoknak is nevezni. Ezek a nagymértékben hidroxilált oligomer-struktúrák oldhatatlan komplexeket képesek kialakítani például a nyálban található fehérjékkel. Ez okozza a húzósság, fanyarság érzékszervi élményét például tea, kávé, fanyar bogyós gyümölcsök, vagy borok esetén [12]. A kizárólag katechin- és epikatechin-monomerekből felépülő proantocianidineket nevezzük procianidineknek. A legtöbb élelmiszerben található proantocianidinek azonban jellemzően eltérő számban és mintázattal hidroxilezett monomerekből felépülő heterooligomerek [13].

Az *antocianidinek* alosztálya a növényvilágban széles körben jelen van, különösen egyértelmű jelenlétük gyümölcsökben, virágokban, ahol a piros, kék és lila színű pigmentekként találkozhatunk velük. Emellett szintén megtalálhatók a levelekben, szárban, magokban és a gyökérszövetben is. A növényekben jelentős szerepük van a növény erős fény elleni védelmében, leárnyékolják a levelek mezofillum-sejtjeit, il-



	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
Pelargonidin	H	OH	H	-	-	-
Cianidin	OH	OH	H	-	-	-
Delfinidin	OH	OH	OH	-	-	-
Peonidin	OCH_3	OH	H	-	-	-
Petunidin	OCH_3	OH	OH	-	-	-
Malvidin	OCH_3	OH	OCH_3	-	-	-
Vitisin B típusú piranoantocininek	*	*	*	Glikán	H	-
Vitisin A típusú (5-karboxi) piranoantocininek	*	*	*	Glikán	COOH	-
5-metil-piranoantocianinek	*	*	*	Glikán	CH_3	-
Hidroxifenil piranoantocianinek (Pinotin típusú)	*	*	*	Glikán	-	OH/OCH_3

*bármely antocianidin R_1, R_2, R_3 szubsztitúciós mintázata előfordulhat.

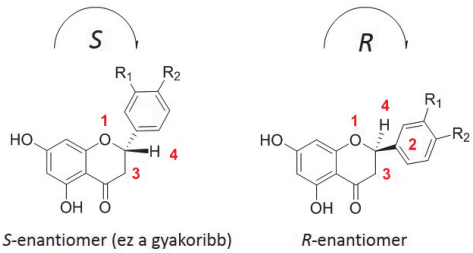
5. ábra. Jellegzetes antocianidinek és piranoantocianinek általános szerkezeti képletei és szubsztitúciós mintázatai

letve szintén fontos szerepük van a beporzó rovarok virághoz csábításában [10]. A legismertebb antocianidinek a pelargonidin, a cianidin, a delfinidin, a peonidin, a petunidin és a malvidin. A növényi szövetekben glikozilált formában vannak jelen. Ezeket az antocianidin-glikokonjugátumokat nevezzük antocianineknek, vagy más szóval antociánoknak. A szabad antocianinek rendkívül instabilak, és ezért könnyen degradálódnak. A stabilitásukra hatással van elsősorban a pH, illetve a hőmérséklet, a fény, az oxigén, valamint enzimek és fémionok jelenléte. Erősen savas közegben (pH < 2) permanens kationos flaviliumion formában vannak jelen. A glikánrész leggyakrabban a 3-OH-csoporton keresztül kapcsolódik az aglikonhoz, de szintén gyakoriak a 3,5 és a 3,7 diglikozidok. A leggyakoribb antocianin a cianidin-3-*O*-glükozid [14]. A leggyakoribb kapcsolódó szacharid a glükóz, noha ismertek ramnóz-, galaktóz-, xilóz- és arabinózegységeket tartalmazó antocianinek is. A kapcsolódó diglikozidok közül ismert a rutinóz, a szambubióz, a szoforóz, illetve a triglikozidok közül a glükozil-rutinozid, a xilozil-rutinozid [15]. Az antocianinek változékonyságát növeli, hogy a kapcsolódó cukorrész OH-csoportjait különböző savak észteresíthetik. Ismertek alifás savakból képződő acetil-, malonil-, oxál- és szukcinil-észterek, illetve gyakoriak a fenolsavakkal képzett észterek is. Ez utóbbiak esetén a *p*-kumársav, a kávésav, a ferulasav és a szinapinsav a jellemző résztvevők [8]. (*8*) Az antocianinek egy speciális csoportja a piranoantocianinek; ezek olyan antocianinzármazékok, melyek antocianidinek és kisebb szerves molekulák, mint 4-vinilfenol, piroszőlősav, illetve flavonolok kapcsolódásából jönnek létre. Ezeket elsősorban borokban figyelték meg, és feltehetően az érlelés során keletkeznek [16]. A piranoantocianinek az eredeti antocianidinmolekula C4 szénatomja és a C5-OH-csoport közötti ciklizációjával képződnek, így egy újabb gyűrűvel (D gyűrű) gazdagítva az eredeti szerkezetet. Vélhetően a kialakuló D gyűrűnek szerepe lehet a piranoantocianinek nagyobb stabilitásában [14]. Néhány ismert antocianidin és piranoantocianidin szerkezeti képletét szemlélteti az **5. ábra**.

A *flavanon*-alosztályhoz tartozó aglikonok jellegzetessége, hogy hiányzik a C gyűrű 2,3 szénatomja közötti kettős kötés, így a C2 szénatom kiralitáscentrum. Ebből adódó további jellegzetesség, hogy a flavanonok nem planáris szerkezetűek. A legismertebb aglikonok a naringenin és a heszperetin, melyeknek a természetben főleg a C2 szénatom *S* konfigurációban lévő enantiomerjei fordulnak elő [17]. A flavanonalosztály jellegzetes aglikonjainak enantiomerjeit a **6. ábra** szemlélteti. A flavanonok a citrusfélék jellemző flavonoidjai. Legnagyobb mennyiségben a heszperetin-7-*O*-rutinozid (heszperidin) és a naringenin-7-*O*-rutinozid (narirutin) fordul elő, elsősorban a citrusfélék héjában. A flavanon-rutinozidok ízetlenek. Ezzel ellentétben, a flavanon-neoheszperidozid konjugátumok, például a keserű narancsban (*Citrus aurantium*) található heszperetin-7-*O*-neoheszperidozid (neoheszperidin), vagy a grépfrút héjában található naringenin-7-*O*-neoheszperidozid (naringin) jellegzetesen keserű ízűek [18].

Az *izoflavon*-alosztályba tartozó aglikonokat a flavonoktól az különbözteti meg, hogy a B gyűrű nem a C gyűrű 3-as szénatomjánál, hanem annak 2-es szénatomjánál kapcsolódik. Az izoflavonokat korábban szinte kizárólag a hüvelyesek rendjébe (*Fabales*) és a Pillangósvirágúak családjába (*Fabaceae*) tartozó növényekben írták le, melyek legismertebb képviselője a szójabab (*Glycine max*). Ma már tudjuk, hogy ezektől nagymértékben eltérő növényekben, például egyes meggyfajtákban is jelentősebb mennyiségben lehetnek jelen [19]. Jellegzetes képviselőik a genisztein, a daidzein, illetve ezek különböző glikozilált formái. Szójában a legjellemzőbb glikokonjugátum genisztein és daidzein 7-*O*-(6"-*O*-malonil)glüköxid **(7. ábra)**. A fermentált készítményekben a végbemenő hidrolízis eredményeképpen aglikonok is jelen lehetnek.

6. ábra. Naringenin és heszperetin S és R enantiomerjei

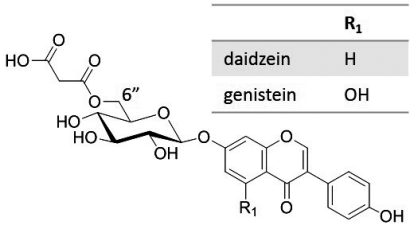


S-enantiomer (ez a gyakoribb) *R*-enantiomer

	R_1	R_2
naringenin	H	OH
heszperetin	OH	OCH_3
eriodiktiol	OH	OH

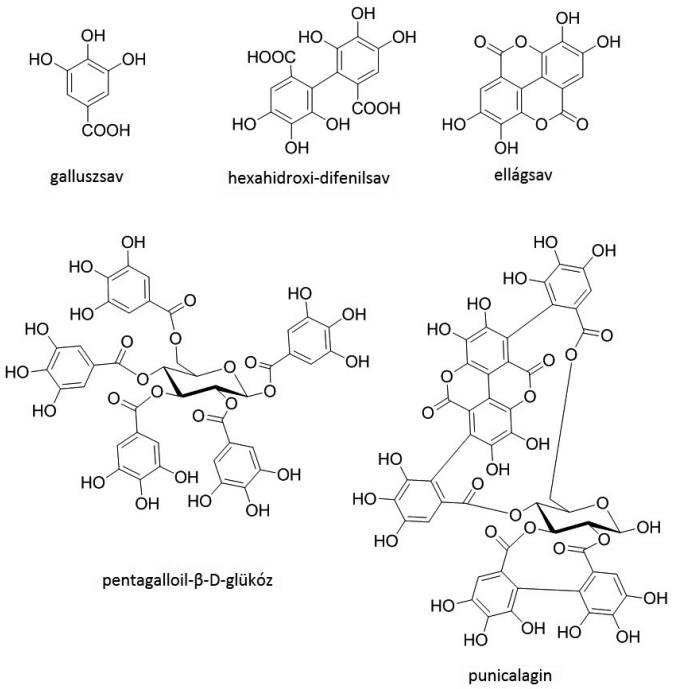
Nem-flavonoidok

A táplálkozási szempontból legfontosabb nem-flavonoid-alapvázzal rendelkező polifenolokat szerkezetük alapján további csoportokra szokás bontani. Az egyik nagy csoport a C6–C1 szerkezettel jellemezhető hid-



Daidzein/genisztein-7-*O*-(6"-*O*-malonil)glükozid

7. ábra. A szójában legnagyobb mennyiségben előforduló izoflavonok



8. ábra. A hidrolizálható csersavak (tanninok) építőegységei: a galluszsav, a hexahidroxi-difenilsav és az ellágsav (fent). Egy jellegzetes gallotannin, a pentagalloil-glükóz és egy jellegzetes ellagitannin, a punicalagin szerkezeti képlete (lent)

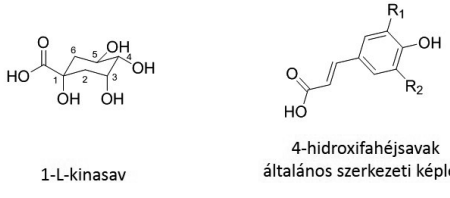
roxibenzoesav-származékok és ezek konjugátumai. A másik jelentős csoportot a C6–C3 felépítéssel jellemezhető fenilpropanoid szerkezetű fenolsavakat, más néven hidroxifahéjsav-származékokat és konjugátumaikat tartalmazó csoport alkotja. Szerkezetük alapján szintén a nem-flavonoid típusú polifenolokhoz sorolandó a C6–C3–C6 struktúrával jellemezhető stilbének, melyek legismertebb képviselője a *transz*-rezveratrol. A nem-flavonoid típusú polifenolok kapcsán szintén meg kell említeni még a C6–C2 szerkezettel jellemezhető fenol-alkohol típusú hidroxitiroszolt (3,4-dihidroxifeniletanol), mely az olívalevél és -olaj egyik jellemző polifenol-összetevője. A növényben a hidroxitirosz észteresített formájában is jelen van, mely észterek legfontosabb képviselője a hidroxitirosz és az elenolsav-glükozid alkotta észter, az oleuropein [20]. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezt az olíva jellegzetes kesernyés ízéért felelős ún. szekoiridoid típusú molekulát nem minden irodalom sorolja a polifenolok közé.

A benzoesav-származékokat és a hidroxifahéjsav-származékokat összefoglalóan fenolsavakanak tekinthetjük. A fenolsavak csoportjához sorolható továbbá számos olyan molekula is, melyek a növényvilágban, így az elfogyasztott élelmiszerben eredendően nincsenek jelen, vagy jelenlétük elenyésző. A polifenolok mikrobiális emésztése nyomán azonban további olyan vegyületek keletkezhetnek, mint például a fenilvaleriánsav, vagy a fenilecetsav és ezek különböző pontokon hidroxilezett, metoxilezett származékai [2, 21]. A mikrobiális metabolitok keletkezésének részletei még tisztázásra várnak, azonban annyi tudható, hogy egyes képviselőik például redukcióval (pl. dihidroferulasav) vagy láncrövidüléssel (hidroxifenil-ecetsav) jönnek létre.

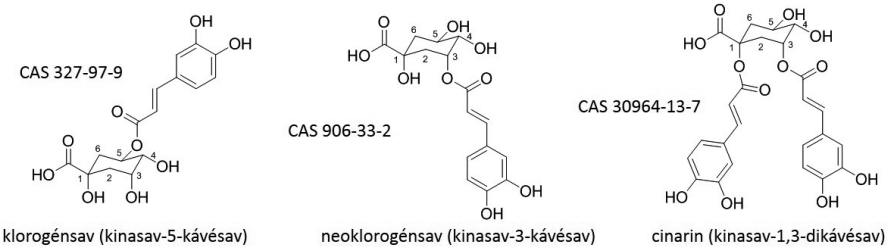
Hidroxibenzoesav-származékok

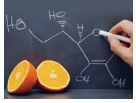
A leggyakrabb hidroxibenzoesav típusú fenolsav a galluszsav, mely a borban, a szőlőben, a teában található a legnagyobb mennyiségben. A galluszsav-egységekből felépülő komplex struktúrákat nevezzük hidrolizálható csersavaknak vagy hidrolizálható tanninoknak. A csersavak felépítésében galluszsav-építőegységeken kívül monoszacharidok (általában glükóz) is részt vesznek. A galluszsav-egységek változatos módon, észterkötéssel kapcsolódnak a cukoregységhez. A hidrolizálható csersavak (tanninok) két alcsoportját szokás megkülönböztetni, a galluszsav-egységek típusa alapján. Egyszerű vagy gallotanninoknak nevezzük azokat a csersavakat, amelyekben a galluszsav-egységek egymáshoz észterkötéssel kapcsolódnak. Ilyen például a pentagalloil-glükóz, melyet egzotikus gyümölcsökben, például mangóban [22], illetve egzotikus gyógynövényekben mutattak ki [23]. Táplálkozási szempontból jelentősebbek az ellagitanninok, vagyis azok a csersavak, amelyekben az alap galluszsav-építőegységet egymáshoz biaril C–C kötéssel kapcsolódó digalluszsav- (hexahidroxi-difenilsav) vagy a digalluszsav-bilakton- (ellágsav) egységek jelentik **(8. ábra)**. Mint ahogy a hidrolizálható tanninok neve is mutatja, ezek híg savakkal történő reakciójuk során hidrolizálnak – és a kondenzált tanninokkal (proantocianidinekkel) ellentétben – eközben monomer galluszsav-, illetve a digalluszsav-egységek, valamint ellagitanninok esetén, a digalluszsav-egység spontán laktonizációjából létrejövő vagy eredendően szerkezetalkotóként jelen lévő ellágsav-alkotórészek sza-

9. ábra. A klorogénsavakban leggyakrabban előforduló 1-L-kínasav, illetve hidroxifahéjsav-származékok, valamint a klorogénsavak három jellegzetes képviselője



	R_1	R_2
p-kumársav	H	H
kávésav	OH	H
ferulasav	OCH_3	H
szinapinsav	OCH_3	OCH_3





badulnak fel. Az ellágsav önmagában is előfordul, illetve ismertek metilezett, glikozilált és metoxilezett formái is [24]. Az ellágsav és ellagitanninok jellemző polifenoljai a málnának (*Rubus ideaus*), a szamócának (*Fragaria × ananassa*), de megtalálhatók egyéb gyümölcsökben is, például granátalmában (*Punica granatum*), dióban (*Juglans regia*), mogyoróban (*Corylus avellana*) valamint a tölgyfa hordóban érlelt borokban [2]. Mind a kondenzált, mind a hidrolizálható tanninok képesek fehérjékhez kötődni és azokat kicsapni. Ezt a tulajdonságukat hasznosították a bőrgyártásban a cserzés során, illetve ez a tulajdonság játszik szerepet a fanyarság érzékszervi élményének kialakításában. A gyümölcsökben, illetve a magvakban található tanninkoncentráció, így a hozzájuk társított fanyarság is csökken az érés előrehaladtával. A tanninok tehát vélhetően védelmi funkcióval is bírnak a növény számára, ugyanis védik a még éretlen magot az idő előtti elfogyasztástól [10].

Hidroxifahéjsav-származékok

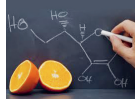
A C6–C3 felépítéssel jellemezhető fenilpropanoid-szerkezetű fenolsavakat – a csoporthoz tartozó fahéjsav (fenilpropionsav) nyomán – hidroxifahéjsav-származékoknak is nevezik. Élelmi növényekben leggyakoribb képviselőik, a fahéjsav aromás gyűrűjének *para*, *orto* és/vagy *meta* helyzetű hidroxil- és/vagy metoxi-szubsztituensekkel rendelkező képviselői, a *p*-kumársav, a kávésav, a ferulasav, illetve a szinapinsav. Ezek a hidroxifahéjsavak sokszor kínasavval alkotott különböző észter-konjugátumként fordulnak elő. A legjellemzőbb, legismertebb kínasav-kávésav észter a kínasav-5-kávésav, melynek triviális neve: klorogénsav. Ugyanakkor, a „klorogénsavak" gyűjtőnév általános értelemben a kínasav-hidroxifahéjsav észterek tágabb körét is jelenti. További jellemző képviselő még a neoklorogénsav (kínasav-3-kávésav), a cinarin (kínasav-1,3-dikávésav), illetve acil-szubsztitensként egy-vagy több ferulasavat és/vagy *p*-kumársavat, esetleg szinapinsavat tartalmazó kínasav-észterek **(9. ábra)**. Meg kell jegyezni, hogy a klorogénsavak nevezéktana nem egységes, ezért félrevezető is lehet. Ennek egyik természetes oka, hogy e molekulacsaládnak – a klorogénsavaknak – rendkívül nagy számú (több mint 300) szerkezetében és elfordulásában is hasonló képviselője van. Másik oka, hogy a klorogénsavak „magját" alkotó ciklitolok szénatomjainak számozására vonatkozó szokások nem egységesek, ezért a szubsztituensek kapcsolódási pontjainak meghatározása sem egységes az irodalomban [25]. Bár az e tárgyban irányadó IUPAC-definíció érvényben lévő változata 1976-os (!) kiadású [26], a természetes módon népszerű és nagy múltú triviális elnevezésekhez, az 1976-os előtti, attól eltérő szisztematikus nómenklatúrát társították. Ennek következményeként az elnevezések sokszor manapság is megtévesztő és hibás módon jelennek meg akár rangos közleményekben is [27–29]. Tovább fokozza a nevezéktani inkoherenciát, hogy a nagyszámú klorogénsav-sztereoizomer abszolút konfigurációjának megadására korábban nem rendelkeztünk egyértelmű szabályokkal. E helyzetet szándékozik tisztázni egy nemrégiben közzétett javaslatunk [30]. A klorogénsavak élelmi növényeink közül legnagyobb mennyiségben, a zöld robuszta kávéban (*Coffea robusta*) fordulnak elő. E növényben, illetve a belőle készült kávéitalban előforduló klorogénsavakat többen tanulmányozták, részletes ismereteket halmozva fel a területről [31–37]. Ugyanakkor ma már tudjuk, hogy egyéb növények, például a cseresznye, a meggy, szintén érdemi mennyiségű klorogénsavat tartalmaznak [38, 39].

Következtetés és kitekintés

A polifenolokhoz társított jótékony élettani hatások megismerését célzó kutatásokban fontos szerepe van annak, hogy részletes ismeretekkel rendelkezzünk az élelmiszereinkben található polifenolokról mind minőségi, mind mennyiségi tekintetben. Hiszen mint láttuk, az élelmiszereinkkel rendszeresen fogyasztott polifenolok rendkívül nagy diverzitást mutatnak. Ezeket információkat a gyakorlatban felhasználják például epidemiológiai vizsgálatokban. Ilyenkor az elfogyasztott polifenolok, valamint a vizsgálat tárgyát képező kimeneti mutatók (pl. betegség vagy annak kockázati tényezőjének megjelenése, fejlődése) közötti összefüggéseket vizsgálják. Bevett módszertani gyakorlat, hogy a vizsgált populáció által elfogyasztott polifenolokat, azok típusait és mennyiségét, az elfogyasztott élelmiszerek beltartalmi adatait tartalmazó adatbázisok alapján kalkulálják a kutatók. Az adatbázisok pontossága, részletgazdagsága tehát kulcsfontosságú annak érdekében, hogy a kalkulált mennyiségek minél közelebb álljanak a valósághoz. Szintén fontos az elfogyasztott polifenolokról részletes ismerettel rendelkezni, a megfigyelt jótékony biológiai hatások mögött meghúzódó biokémiai mechanizmusok kutatása során. Ezeket ugyanis csak akkor lehetséges megérteni, ha pontos ismereteink vannak azokról az alkotókról, melyeknek szerepet tulajdonítunk a megfigyelt biológiai hatás kapcsán. Ennek gyakorlati jelentőségét mutatja az is, hogy az élelmiszerek egészségre gyakorolt hatásainak kommunikációjára vonatkozó, hatályos európai jogi szabályozás értelmében, csak olyan állításokat szabad megfogalmazni, melyek tudományosan kellően megalapozottak [40]. A tudományos állítás megalapozottságát, így az alkalmazni kívánt állítás alkalmazhatóságát az EU-ban az engedélyezésért felelős szervezet (European Food Safety Authority, EFSA) ajánlása szerint csak akkor tekintik elfogadhatónak, ha a kommunikálni kívánt hatásért felelős összetevő, sajátság kellően részletesen ismert [41].

Végezetül fontos azt hangsúlyozni, hogy a jelenleg rendelkezésre álló tudományos ismeretek alapján nagyon valószínűnek tűnik, hogy a polifenolok jótékony hatásainak kialakításában kulcsszerepe lehet olyan polifenol formáknak, melyek a táplálékul szolgáló növényekben eredendően nem is voltak jelen. Számos kutatásból ismert, hogy az élelmiszereinkkel elfogyasztott polifenolformák a legtöbb esetben az orális fogyasztást követően, az emésztés és felszívódás során jelentős átalakuláson mennek keresztül [21, 42]. A polifenolok vastagbélben lejátszódó mikrobiota-katabolizmusa során kialakuló polifenol-metabolitok további szereplőkkel bővítik a jelenleg is rendkívül gazdag molekulacsaládot. Ez utóbbi polifenolformák részletes ismerete szintén megkerülhetetlen lépése lesz a polifenolok jótékony hatásainak megismerését célzó kutatásoknak.

Köszönetnyilvánítás. A tanulmány alapjául szolgáló kutatást az Emberi Erőforrások Minisztériuma által meghirdetett Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Prog-



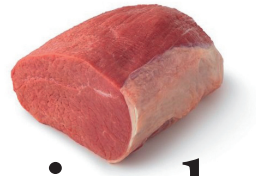
ram (1783-3/2018/FEKUTSTRAT) támogatta, a Szent István Egyetem növénynemesítéssel, növényvédelemmel kapcsolatos kutatások tématerületi programja keretében.

IRODALOM

[1] Rusznyák, I., Benkó, A., (Science) 1941, 94, 25.
[2] Crozier, A., Jaganath, I. B., Clifford, M. N., Natural Product Reports (2009) 26, 1001–1043.
[3] Zamora-Ros, R. et al., European Journal of Nutrition (2016) 55, 1359–1375.
[4] Jaiswal, R., Matei, M. F., Subedi, P., Kuhnert, N., Food Research International (2014) 61, 214–227.
[5] Yassin, G. H., Grun, C., Koek, J. H., Assaf, K. I., Kuhnert, N., Journal of Mass Spectrometry (2014) 49, 1086–1095.
[6] Cuyckens, F., Claeys, M., J. Mass Spectrom. (2005) 40, 364–372.
[7] Kachlicki, P., Einhorn, J., Muth, D., Kerhoas, L., Stobiecki, M., Journal of Mass Spectrometry (2008) 43, 572–586.
[8] Arapitsas, P., Sjoberg, P. J. R., Turner, C., Food Chem. (2008) 109, 219–226.
[9] Takagaki, A., Nanjo, F., Biological and Pharmaceutical Bulletin (2015) 38, 789–794.
[10] Crozier, A., Jaganath, I. B., Clifford, M. N., Phenols, Polyphenols and Tannins: An Overview. In Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet, Crozier, A., Clifford, M. N., Ashihara, H., Eds. Blackwell Publishing Ltd., 2006.
[11] Fine, A. M., Alternative Medicine Review (2000) 5, 144–151.
[12] Green, B. G., Acta Psychologica (1993) 84, 119–125.
[13] Reed, J. D., Krueger, C. G., Vestling, M. M., Phytochemistry (2005) 66, 2248–2263.
[14] Castaneda-Ovando, A., et al., Food Chem. (2009) 113, 859–871.
[15] Tian, Q. G., Giusti, M. M., Stoner, G. D., Schwartz, S. J., J. Chromatogr. A (2005) 1091, 72–82.
[16] Ifie, I., Abrankó, L., Villa-Rodriguez, J. A., Papp, N., Ho, P., Williamson, G., Marshall, L. J., Food Chemistry, 2017.
[17] Brand, W., et. al., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2010) 58, 6119–6125.
[18] Del Rio, D., et al., Antioxidants & Redox Signaling (2013) 18, 1818–1892.
[19] Abrankó, L., Nagy, Á., Szilvássy, B., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A., Food Chemistry (2015) 166, 215–222.
[20] Omar, S. H., Scientia Pharmaceutica (2010) 78, 133–154.
[21] Del Rio, D., Costa, L. G., Lean, M. E. J., Crozier, A., Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases (2010) 20, 1–6.
[22] Luo, F., et al., Journal of Functional Foods (2014) 8, 282–291.
[23] Torres-León, C., et al., Journal of Functional Foods (2017) 37, 176–189.
[24] Landete, J. M., Food Research International (2011) 44, 1150–1160.
[25] Clifford, M. N., Journal of the Science of Food and Agriculture (1999) 79, 362–372.
[26] IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry (CNOC) and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN). Nomenclature of cyclitols. Recommendations, 1973. Biochemical Journal (1976) 153, 23–31.
[27] Zhang, F.-x., et al., Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis (2018) 155, 216–234.
[28] Yingngam, B., Monschein, M., Brantner, A., Asian Pacific Journal of Tropical Medicine (2014) 7, S497–S505.
[29] Rita, I., Pereira, C., Barros, L., Ferreira, I. C. F. R., Food Chemistry (2018) 257, 83–89.
[30] Abrankó, L., Clifford, M. N., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2017) 65, 3602–3608.
[31] Clifford, M. N., Johnston, K. L., Knight, S., Kuhnert, N., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2003) 51, 2900–2911.
[32] Clifford, M. N., Kirkpatrick, J., Kuhnert, N., Roozendaal, H., Salgado, P. R., Food Chemistry (2008) 106, 379–385.
[33] Clifford, M. N., Knight, S., Kuhnert, N., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2005) 53, 3821–3832.
[34] Clifford, M. N., Knight, S., Surucu, B., Kuhnert, N., Journal of Agricultural and Food Chemistry (2006) 54, 1957–1969.
[35] Duarte, G. S., Pereira, A. A., Farah, A., Food Chemistry (2010) 118, 851–855.
[36] Monteiro, M. C., Farah, A., Food Chemistry (2012) 134, 611–614.
[37] Perrone, D., Farah, A., Donangelo, C. M., de Paulis, T., Martin, P. R., Food Chemistry (2008) 106, 859–867.
[38] Mayta-Apaza, A. C., et al., The Journal of Nutritional Biochemistry (2018) 59, 160–172.
[39] Nagy, Á., Abrankó, L., Journal of Mass Spectrometry (2016) 51, 1130–1145.
[40] 1924/2006/EK rendelet Az élelmiszerekkel kapcsolatos, tápanyag-összetételre és egészségre vonatkozó állításokról. In TANÁCS, A. E. P. É. A., Ed. 2006. Vol. 1924/2006/EK RENDELETE.
[41] Turck, D., et al., A. Scientific and technical guidance for the preparation and presentation of a health claim application (Revision 2) EFSA NDA Panel (EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies), 2017, p e04680.
[42] Williamson, G., Clifford, M. N., British Journal of Nutrition (2010) 104, S48–S66.

Simonné Sarkadi Livia[1] – Mednyánszky Zsuzsanna[1] – Toldi Dávid[1] – Nagy Gábor Zsolt[1] – Kocsy Gábor[2]

[1] SZIE ÉTK Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék
[2] MTA ATK Mezőgazdasági Intézet, Növényi Molekuláris Biológia Osztály



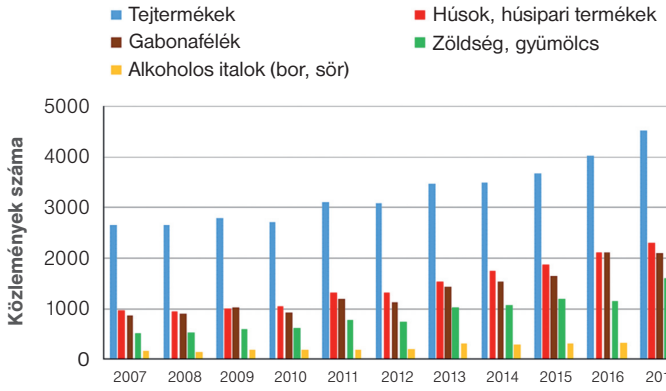
Aminosavak és biogén aminok az élelmiszer-minőség és -biztonság tükrében

Bevezetés

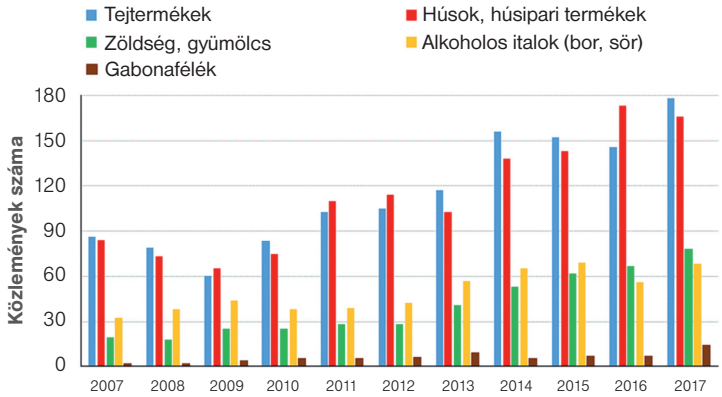
Az élelmiszer-minőség és -biztonság megítélésében a fehérjéknek, aminosavaknak és származékaiknak, a biogén aminoknak alapvető szerepe van. Mindemellett nagy jelentőségűek számos növényfiziológiai folyamatban is.

Ezeknek a vegyületcsoportoknak a kutatása több évtizedes múltra tekint vissza, de a még napjainkban is növekvő számú közlemény mutatja a terület kiemelkedő fontosságát az újabb és újabb szempontok, megoldásra váró feladatok megjelenésével.

A Web of Science adatbázis alapján az utóbbi 10 évben megjelent közlemények száma az élelmiszerek aminosavtartalmára vonatkozóan 7962-ről 17 024-re nőtt. A fő vizsgált élelmiszercsoportok a tejtermékek, húsok, húsipari termékek, gabonafélék, zöldségek, gyümölcsök és az alkoholos italok (bor, sör) voltak **(1. ábra)**. A legtöbb cikk a tejtermékekkel, közülük is a sajtokkal foglalkozott. A biogén aminok esetén az összes közleményszám 311-ről 564-re nőtt; legnagyobb hányadukat szintén a tejtermékek képezik, de sok cikk foglalkozik a húsipari termékek biogénamin-tartalmával, elsősorban az új tartósítási módszerek hatásvizsgálata kapcsán. A jellemző élelmiszercsoportokra vonatkozó adatokat a **2. ábra** mutatja.



1. ábra. Az élelmiszerek aminosav-összetételével kapcsolatos közlemények száma



2. ábra. Az élelmiszerek biogénamin-tartalmával kapcsolatos közlemények száma

Az aminosavak jelentősége az élelmiszer-minősítésben

Az aminosavak az élő szervezetek nélkülözhetetlen biomolekulái. Az élő szervezetekben vagy fehérjékben kötött, vagy szabad formában fordulnak elő.

Több mint ötszázféle természetes aminosav ismert, melyek közül a fehérjék felépítésében mindössze húszféle α-L-aminosav vesz részt. Közülük 8 esszenciális (valin, leucin, izoleucin, fenilalanin, lizin, triptofán, treonin, metionin). Ezeket az emberi szervezet nem képes előállítani, így a teljes igényt a táplálékkal kell fedezni. A hisztidin és az arginin szemiesszenciális aminosavak: a hisztidin a bélbaktériumok tevékenysége révén termelődik a bélben, míg az arginin az ornitinciklusban folyamatosan képződik, de a fehérje-bioszintézishez szükséges mennyiségüket táplálékkal kell biztosítani.

Mivel egyes *fehérjék aminosav-összetétele* genetikailag meghatározott, az azonos eredetű élelmiszer-fehérjék aminosav-összetételében nincs nagy változatosság. A különböző eredetű (állati, növényi) fehérjék eltérő aminosav-összetételük alapján különböző táplálóértékűek.

Az aminosav-összetétel alapján a fehérjéket *teljes értékű (komplett)* és *nem teljes értékű (inkomplett)* kategóriába sorolhatjuk. A legtöbb állati eredetű fehérje teljes értékű (pl. anyatej, tojás), azaz aminosav-összetétele kielégíti az ember számára szükséges esszenciális aminosav-igényt. Számos növényi fehérje ilyen vonatkozásban nem teljes értékű, például a gabonafehérjék lizintartalma kicsi, a hüvelyes növények kevés metionint tartalmaznak, a kukoricában kevés a triptofán és a lizin. A legkisebb mennyiségben előforduló aminosavakat *limitáló aminosavnak* nevezzük

A fehérjék biológiai értékének meghatározására több módszert dolgoztak ki a 20. század második felében, amelyről számos összefoglaló mű olvasható [1, 2]. A biológiai érték számításának fénykora után némi hanyatlás mutatkozott a módszerkidolgozás és -alkalmazás területén, de a századfordulót követően ismételten előtérbe került a táplálékfehérjék ilyen típusú jellemzése. A FAO/WHO által elfogadott módszer alapján a fehérjék biológiai értékét az emészthetőséggel korrigált (protein digestibility-corrected amino acid score, PDCAAS) aminosav adatokkal jellemzik [3].

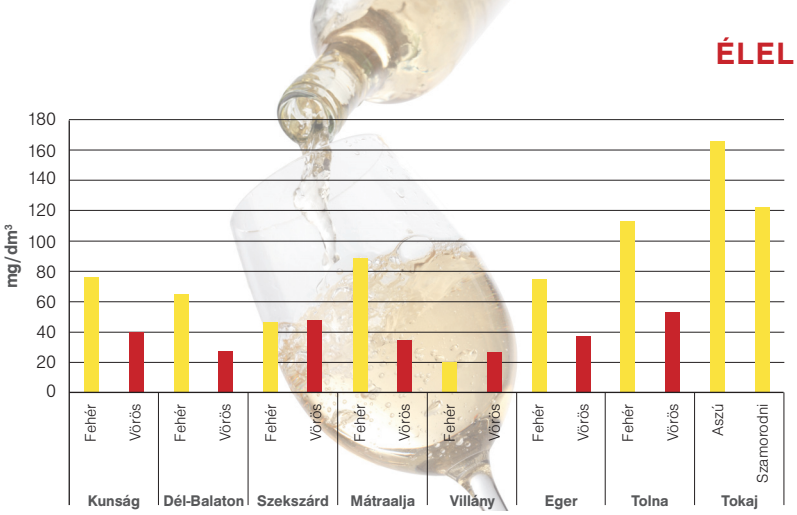
A *szabad aminosavak* előfordulása a természetben több százra tehető. Az élelmiszerekben harminc-negyvenféle fordul elő leggyakrabban, és sokkal nagyobb változatosságot mutatnak, mint a fehérjeépítő aminosavak. A szabad aminosavak mennyisége és minősége jellegzetesen különbözik még az azonos típusú alapanyagok (pl. hús) eltérő fajtái (pl. sertés, marha, juh) esetén is, továbbá az élelmiszer-előállítás, a feldolgozás vagy a tárolás körülményei nagymértékben befolyásolják a termékek végső szabad aminosav-összetételét. A szabad aminosavak jelentősége igen sokrétű, egyrészt a fermentált élelmiszereknél tápanyagforrásként szolgálnak az erjesztő mikroorganizmusok számára, másrészt kiindulási molekulái számos élelmiszer íz- és aromaanyagainak, valamint a biogén aminoknak, nem utolsósorban pedig a minőségi és eredetvizsgálatokban is alapvető fontosságúak.

Napjainkban néhány nem fehérjeépítő aminosav, például a *GABA (γ-aminovajsav)*, vizsgálata élelmiszer-minősítési és táplálkozásfiziológiai szempontból egyre nagyobb hangsúlyt kap. A GABA az agy gátló neurotranszmittereként kulcsfontosságú az idegsejtek ingerelhetőségének szabályozásában. A központi idegrendszeri funkción túl kimutatható számos perifériás szövetben (emésztőrendszer, hasnyálmirigy, máj, vese stb.). A GABA egészségvédő hatásairól (vérnyomás-csökkentés, krónikus betegségek kezelése, rák kialakulásának lassítása) számos közlemény jelent meg. Emiatt egyre növekvő érdeklődés merült fel mind az élelmiszer-tudomány, mind az élelmiszeripar részéről a megnövelt GABA-tartalmú funkcionális élelmiszerek előállítása iránt [4, 5].

Az utóbbi időben számos közlemény jelent meg a megnövelt GABA-tartalmú élelmiszerekkel kapcsolatban (barna rizs [6], búzakorpa [7], szójabab [8], tejsavbaktériumokkal fermentált élelmiszerek [9]).

A Magyarország különböző borvidékeiről származó borok szabad aminosav-összetételét összehasonlítva, különös tekintettel a GABA-tartalomra **(3. ábra)**, megállapítottuk, hogy a magyar vörösborok átlagosan 26–53 mg/dm^3 γ-aminovajsavat tartalmaznak, ami a francia vörösborokban mért értékeknél (10–47 mg/dm^3) magasabb. A fehérborok (20–112 mg/dm^3) átlagos GABA-tartalma meghaladja a vörösborokét. A speciális termesztési és feldolgozási technológia következtében a tokaji borok 91–170 mg/dm^3 GABA-tartalma jelentősen nagyobb, ezzel is hozzájárulva a hungarikumnak számító termék egészségre gyakorolt pozitív hatásához [10].

Az L-aminosavakon kívül a többnyire bakteriális eredetű *D-aminosavak* is előfordulnak a természetben. Ezek az aminosavak főként a baktériumok sejtfalának alkotói.



3. ábra. Magyarország különböző borvidékeiről származó borok γ-aminovajsav-tartalma

Az élelmiszerekben való előfordulásukról az analitikai technika fejlődésének köszönhetően egyre bővülnek ismereteink. A D-aminosavak vagy az előállítás folyamán, vagy az élelmiszer mikrobiológiai minőségében bekövetkezett változás során az L-sztereoizomer aminosavakból képződnek racemizációval. Jelenlétük csökkenti az élelmiszer-fehérje emészthetőségét és az átalakult aminosav felhasználhatóságát. Elsősorban azon élelmiszerek D-aminosav-tartalma jelentős, amelyek előállítása során hőközlést, lúgos kezelést vagy fermentációt alkalmaztak [11].

A kemény sajtokkal végzett kutatási eredményeink azt mutatták, hogy a szabad aminosav-összetétel és a D/L glutaminsav-, valamint a D/L aszparaginsav-arány jó paramétere a parmezán sajtok minősítésének. Az élelmiszerekben előforduló D-aminosavak mennyisége és minősége nagymértékben függ az előállítás körülményeitől, így alkalmas lehet a minőség mellett az eredet meghatározására is [12].

A biogén aminok jelentősége élelmiszer-minőségi és -biztonsági szempontból

A biogén aminok az élelmiszerekben vagy természetes alkotóként fordulnak elő, vagy az élelmiszerek előállítása során alkalmazott technológiai műveletek, starter kultúrák, valamint a termékbe kerülő szennyező baktériumok működése révén a jelen lévő szabad aminosavakból keletkezhetnek.

Az élelmiszer-biztonsággal kapcsolatos fontos problémakör a biogén aminok szerepének tisztázása az ételallergia, illetve ételintolerancia kialakulásában. Már Hippokratész (Kr. e. 500) is tett olyan megfigyelést, hogy bizonyos emberek a sajt fogyasztása után megbetegedtek. A későbbiek során a sajtok nagy tiramintartalma okozta megbetegedéseket „sajt-szindrómaként" emlegették. Hasonló módon a nagy hisztamintartalmú halak fogyasztása után kialakult mérgezési tüneteket „scombroid mérgezés" elnevezéssel illették.

A biogén aminok vazo- és pszichoaktív hatásuknak köszönhetően nagy mennyiségben a szervezetbe kerülve kedvezőtlen reakciókat (fejfájás, hasmenés, bőrkiütés, vérnyomás-ingadozás stb.) válthatnak ki.

Szignifikáns különbség van a két fő élelmiszertípus, a növényi és állati eredetű élelmiszerek biogénamin-összetétele között. A növényi eredetű élelmiszerek főként putreszcint, spermint és spermidint tartalmaznak, és lényegesesen kevesebb hisztamint és tiramint, mint az állati eredetűek. A növényi eredetű élelmiszerek általánosan kisebb veszélyt jelentenek a biogénamin-tartalmukat illetően, míg az állati eredetű, főként fermentált élelmiszerek azok, amelyeknek biogénamin-tartalma meghaladhatja a határértéket [13].

Az egészséges szervezet számára az aminoxidáz enzimrendszer a DAO (*diamino-oxidáz*) és a MAO (*monoamino-oxidáz*) elegendő védelmet nyújt a mérgezés kialakulása ellen. Abban az esetben, ha ez az enzimrendszer valamilyen okból nem működik kielégítően (genetikusan vagy gyógyszerek által gátolt), akkor kisebb mennyiség is betegség kialakulásához vezethet. A toxikus dózis nagyságának megállapítása azonban nem egyszerű, mivel más-más határértékek érvényesek az aminokra érzékeny és az egészséges személyek esetében. Jelenleg csak a hisztaminra és tiraminra állapítottak meg tolerancia-határértéket. A többi aminra a toxikus dózis nagyságát illetően igen hiányosak az ismeretek.

Az Európai Unió haltermékekre 100–200 mg/kg, fermentált élelmiszerekre 200–400 mg/kg határértéket állapított meg [14]. A hisztamintartalomra vonatkozó hazai rendelet [15] 200 mg/kg-ban határozta meg a sajtokban megengedhető mennyiséget (bizonyos penésszel érlelt sajtok kivételével). Egyéb irodalmi adatok szerint a felső határ hisztaminra 100 mg/kg élelmiszerekben, és 2 mg/dm³ alkoholos italokban [16]. A tiraminra 100–800 mg/kg és 2-feniletil-aminra 30 mg/kg határértéket állapítottak meg [17].

Sajátos tulajdonságuk révén a biogén aminok alkalmasak az élelmiszer-előállítás, feldolgozás és -tárolás élelmiszer-higiéniai és élelmiszer-biztonsági előírásainak közvetett ellenőrzésére is. Mindezek szükségessé teszik a biogén aminok élelmiszer-minőségi szempontból való vizsgálatát.

Az élelmiszerek mikrobiológiai állapota és a biogénamin-tartalma közötti szoros összefüggésre alapozva [18] létrehozták a biogénamin-indexet (BAI) a halak frissességének, illetve romlottsági fokának megállapítására.

$$BAI = (\text{hisztamin} + \text{putreszcin} + \text{kadaverin})/(1 + \text{spermidin} + \text{spermin}),$$

ahol a koncentrációk mg/kg egységben vannak megadva. Három kategóriát hoztak létre: 0–2 BAI között frissnek, 2–10 BAI között kissé romlottnak, 10 BAI felett romlottnak minősítették a terméket. A kémiai elemzés eredményeit mikrobiológiai és érzékszervi bírálatokkal erősítették meg. A biogénamin-tartalom meghatározása gyors, közvetett jellemző adatot szolgáltat a mikrobiológiai állapotról, a termék minőségéről.

Az egyéb nagy biogénamin-tartalmú élelmiszerre (sajtok, szalámik) kapott tipikus biogénamin-összetétel alapján a fenti indexet módosítani szükséges, többek között fontos a tiramin figyelembevétele is.

A biogén aminokkal kapcsolatos összefoglaló cikkünk [19] e kutatásterület alapvető dokumentumává vált a több mint 700 hivatkozásával.

A biogén aminokkal foglalkozó kutatási tématerület jelenlegi fontosságát mutatja az Európai Biztonsági Hivatal (EFSA: European Food Safety Authority) által 2010-ben indított, európai élelmiszerekre vonatkozó adatgyűjtési akció, amelynek célja a határértékek megállapítása és a nemzetközi szabályozás kialakítására. Laboratóriumunk közel 3000 adattal járult hozzá az adatbank létrehozásához.

A felmérés feltárta e kérdéskör bonyolultságát az élelmiszertípusok, alkalmazott analitikai módszerek stb. vonatkozásában, így csak általános megállapítások születtek felvázolva a további teendőket a kutatások és a szabályozás terén.

További kutatásokra van szükség az alábbi területeken: i) a toxicitás és a biogéna-

min-koncentrációk közötti összefüggés megállapítása a különböző élelmiszerekben; ii) a biogénamin-képződés vizsgálata a fermentált élelmiszerekben az előállítási folyamat során; iii) technológiai higiéniai és/vagy élelmiszer-biztonsági kritériumok megállapítása; valamint iv) az analitikai módszerek validálása, beleértve a szabványosítást és az eljárások harmonizációját valamennyi érintett élelmiszertípusra vonatkozóan [20].

Új kutatási irányként az élelmiszerek biogénamin-tartalmának csökkentése fogalmazódott meg, amely új élelmiszeripari technológiák kialakítására is lehetőséget ad a közeljövőben.

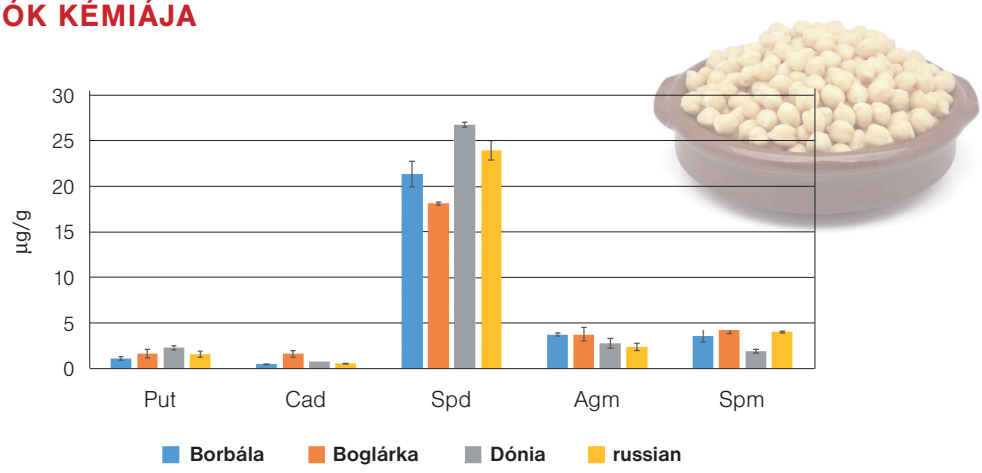
Élelmiszerek biogénamin-tartalmának csökkentése

Az utóbbi időben számos kísérlet történt mind az élelmiszer-tudomány, mind az élelmiszeripar területén az élelmiszerek biogénamin-tartalmának csökkentése érdekében. Ezek közül igen hatékonynak ígérkezik az amin-negatív starterkultúrák [21, 22] vagy a probiotikus baktériumtörzsek és a starterkultúrák együttes alkalmazása [23, 24], vagy a kis dózisú gamma-sugárzás alkalmazása [25, 26].

Az élelmiszerek nagy hidrosztatikai nyomású kezelésével (HHP) is számos kutatás foglalkozik. Latorre-Moratalla et al. [27] megállapították, hogy 200 MPa (10 min) alkalmazása visszaszorította a romlásindikátor putreszcin (Put) és kadaverin (Cad) termelődést a húsokban, míg a spermidin, spermin (Spm) és tiramin (Tym) képződését nem befolyásolta.

Saját kutatásaink is megerősítették, hogy a szárazkolbászokban az 500 MPa (10 min) kezelés csökkentette a Put és Cad képződését, míg a Tym és Spm képződést serkentette 28 napos tárolás során (+8 °C) [28].

A HHP-kezelés (500 MPa, 10 min) és a szelektált starterkultúra (*Lactobacillus curvatus* 2770) hatását vizsgálva a félkemény sajtok biogénamin- és szabad aminosav-tartalmának változására tárolás során (5 hét, 13 °C) megállapítottuk, hogy az 5 hetes tárolás alatt a kontroll sajtminták szabad aminosav-tartalma nőtt mind a szelektált baktériumtörzzsel (*L. curvatus:* 648–2428 µg/g), mind a gyári starterkultúrával (Choozit 624–1431 µg/g) beoltott sajtok esetében. A fő szabad aminosav az *L. curvatus* 2770 törzzsel beoltott sajtokban a Glu, Orn, Lys, Leu és GABA, míg a Choozit starterkultúrával beoltott sajtokban a Leu, GABA, Phe, Orn, Gln, Asn és Lys volt. A HHP-kezelés csökkentette a sajtok szabad aminosav-tartalmát a kontrollmintákhoz képest (*L. curvatus* 40%-kal; Choozit 29%-kal), de a tárolás során mennyiségük növekedést mutatott.



4. ábra. Csicseriborsó-fajták biogénamin-tartalma

A kontroll sajtminták biogénamin-tartalma nőtt a tárolás során (*L. curvatus:* 25–40 µg/g; Choozit: 3–140 µg/g). A HHP-kezelés hatására csökkent a biogénamin-tartalom az *L. curvatus* (70%-kal) és a Choozit (33%-kal) starterkultúrákkal készített sajtokban**.** A fő biogén amin az *L. curvatus* törzzsel készített sajtokban a kadaverin (45%) és a putreszcin (38%), míg a Choozit esetében a tiramin (68%) és a hisztamin (15%) volt [29].

A sajtok biogénamin-tartalmának csökkentésére irányuló, probiotikus törzsek *(Lactobacillus fermentum, paracasei és curvatus)* alkalmazásával folytatott további kutatásaink, az előző kísérletsorozathoz hasonlóan, kedvező eredményt szolgáltattak [30].

A biogén aminok élelmiszer-minősítéssel és élelmiszer-biztonsággal összefüggő jelentőségét bizonyítandó folyamatosan jelennek meg összefoglaló közlemények [31, 32, 33].

Az élelmiszer-minőséggel és élelmiszer-biztonsággal összefüggő kutatásainkat kiterjesztettük a hüvelyesek szisztematikus vizsgálatára. Az ENSZ Élelmezésügyi és Mezőgazdasági Szervezete (FAO) a 2016-os évet a Hüvelyes Termények Nemzetközi Évének nyilvánította, hangsúlyozva a növénycsoport sokféleségét, értékeit, pozitív hatásait. A hüvelyesek egyik legfontosabb táplálkozás-élettani jelentősége, hogy értékes növényi fehérjeforrások. Fehérjetartalmuk 17–30% közötti, mely a gabonafélékben mérhető mennyiségnél lényegesen nagyobb. Nagy Gábor Zsolt a hüvelyesek népszerűsítésére, PhD-kutatómunkájához kapcsolódva, elkészített egy honlapot (www.huvelyesekeve2016.hu), ami nagy népszerűségnek örvend. Az eddigi eredményeink azt mutatták, hogy a hazai csicseriborsófajták esszenciális aminosav-tartalma minden esetben meghaladta a 40%-ot. A biogén aminok közül a kedvező hatású spermidin fordult elő legnagyobb mennyiségben **(4. ábra)** [34].

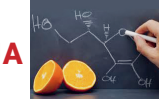
A szabad aminosavak és biogén aminok jelentősége a növények környezeti stressztűrésében

A növényi stressztűréssel kapcsolatos kutatásainkat az MTA ATK Mezőgazdasági Intézetének (Martonvásár) munkatársaival kialakított, közel 30 éves együttműködés keretében műveljük.

A mezőgazdasági termelés szempontjából értékes növényfajok környezeti stressztűrésének kutatása a Földünkön bekövetkezett szélsőséges időjárás-változások miatt mind tudományos, mind gazdasági szempontból igen fontos. A stressztűrőbb fajták előállítása érdekében szükséges megismerni azokat az alapvető összefüggéseket és kölcsönhatásokat, amelyek a környezeti stressz és a növény anyagcseréje között fennállnak. E bonyolult folyamatban alapvető szerepet töltenek be a kis molekulatömegű komponensek (aminosavak, biogén aminok), amelyeket a növényi sejtek a stresszhatásokkal szembeni védekezés során halmoznak fel, részben a vízvisszatartás, részben a membránstabilitás erősítése és az örökítő anyag védelme érdekében.

A fő táplálékforrásnak tekinthető gabonaféle, a búza sokoldalú felhasználása megköveteli a jó beltartalmi minőségű, megfelelő termésmennyiségű és a környezeti stresszhatásoknak ellenálló fajták nemesítését.

A különböző abiotikus stresszhatások egyik fontos következménye az oxidatív stressz, melynek káros hatásait az antioxidánsok védik ki. A redoxrendszer szabad aminosavakra kifejtett feltételezett szabályozó hatását különböző fényviszonyok (melyek kihatnak a reaktív oxigénformák



mennyiségére) közt nevelt búzában, és az antioxidánsokra hiányos lúdfű növényekben tanulmányoztuk. Az eltérő stressztűrésű búzagenotípusok összehasonlításával megállapítottuk, hogy mely aminosavak és poliaminok stressz által előidézett koncentrációváltozásai függhetnek össze a stressztűrés mértékével.

Búzában a fényintenzitásnak és spektrális összetételének (kék, vörös és távoli vörös komponensek aránya) az antioxidáns glutationra és a szabad aminosavak mennyiségére kifejtett hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy a fényviszonyok ezeket a paramétereket jelentősen befolyásolják [35].

Vad típusú lúdfű és két antioxidánsra, az aszkorbinsavra és a glutationra hiányos vonalak összehasonlításával további bizonyítékokat nyertünk arra, hogy a redoxrendszerben bekövetkező változások módosítják a szabad aminosavak mennyiségét és arányát [36]. Ezt az eredményt megerősítette, hogy a növények redukáló- és oxidálószerekkel történő kezelése is hasonló eredményre vezetett. A legtöbb kezelés növelte a stresszválaszban fontos Pro mennyiségét a Pro szintézisében részt vevő enzimek génjeinek aktiválása révén.

Mivel a búza 5A kromoszómája fontos szerepet játszik a különböző abiotikus stresszhatásokkal szembeni védekezésben, tanulmányoztuk, hogy ez a kromoszóma befolyásolja-e a szabad aminosavak és poliaminok szintjének módosulását az abiotikus stressz során. A kromoszóma hatását a szabad aminosavak és a poliaminok szintjére a hideg, az ozmotikus stressz és az abszcizinsav-kezelés (stresszválaszt szabályozó növényi hormon) során 5A kromoszóma szubsztitúciós vonalakban vizsgáltuk. A mérsékelten fagyérzékeny Chinese Spring fajtát hasonlítottuk össze egy érzékenyebb és egy toleráns vonallal. Hideg hatására a legtöbb szabad aminosav mennyisége nőtt, azonban csak a Pro koncentrációjának változása mutatott összefüggést a fagytűrés mértékével [37]. Az 5A kromoszóma hosszú karjának a szabad aminosavak és a poliaminok stresszindukálta változásait befolyásoló régióját deléciós vonalak összehasonlításával határoztuk meg [38]. A szabad aminosavak közül a Glu mennyisége nagyobb lett a deléciós vonalakban, és a deléció befolyásolta a Pro, Arg, Val és Lys koncentrációját is. A sóstresszt követően a putreszcin és a spermidin mennyisége kisebb lett a deléciós vonalakban a Chinese Spring fajtához viszonyítva.

A szabad aminosavak mennyiségére egy fontos jelátvivő molekula, az NO is hatással van, ahogy ezt kukoricában ki tudtuk mutatni [39]. Az NO-kezelés tovább fokozta a Pro, Ile, Lys és Val mennyiségének sóstressz által előidézett növekedését. A Pro ozmotikumként játszik fontos szerepet a nagy mennyiségű NaCl káros hatásainak kivédésben, és e folyamat szabályozásában az NO is részt vesz. Mivel az NO befolyásolta a sóstressz során a Lys mennyiségét a kukoricában, a várakozásnak megfelelően a belőle képződő kadaverin koncentrációja is nagyobb lett [40].

A növényi stresszválasz kutatása során kapott legjelentősebb megállapításunk, hogy összefüggés van a stressztűrés mértéke és egyes szabad aminosavak és poliaminok mennyiségének stressz által előidézett változásai közt. Eredményeink jelzik a fény, a redoxrendszer és a jelátvivő NO szabad aminosavakra kifejtett lehetséges szabályozó hatását.

Összefoglalás

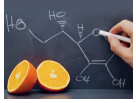
Az egészség és a helyes táplálkozás közötti összefüggés felismerése egyre inkább közismertté válik mind a tudomány művelői, mind a fogyasztók körében. A fogyasztói kereslet a jó minőségű és egészségesebb élelmiszerek iránt egyre általánosabb. Annak érdekében, hogy az élelmiszer-minőség és élelmiszer-biztonság az egész élelmiszer-ellátási láncban megtartható legyen, további kutatások szükségesek és jobb együttműködés az ipar és a tudományos műhelyek között.

Ami a jövőbeni aminosavakkal és biogén aminokkal kapcsolatos kutatásokat illeti, még mindig sok a kihívás az élelmiszer-tudomány és a növényfiziológia területén.

Köszönetnyilvánítás. A kísérleteket a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (ANN117949, TÉT_15_IN-1-2016-0028, EFOP-3.6.3-VEKOP-16-2017-00005 azonosítójú pályázatok) támogatta.

IRODALOM

[1] Hegedűs, M., Kralovánszky, U.P., Mátrai, T, (szerk.) in: A takarmányfehérjék minősítése Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1981.
[2] Lásztity, R., Hidvégi, M. eds., Amino acid composition and biological value of cereal proteins. D. Reidel, Publ. Co., Dordrecht, Boston, Lancaster, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985.
[3] G. Schaafsma, J. Nutrition (2000) 130(7), 1865S–1867S.
[4] R. Coda, C.G. Rizzello, M. Gobbetti, Int. J. Food Microbiol. (2010), 137, 236–245.
[5] M. Diana, J. Quílez, M. Rafecas, J. Funct Foods (2014), 10, 407–420.
[6] P. Jannoey, H. Niamsup, S. Lumyong, T. Suzuki, T. Katayama, G. Chairote, World J Microbiol Biotechnol (2010), 26, 257-–263.
[7] K. B. Park, S. H. Oh, Bioresour Technol. (2007), 98, 312–319.
[8] Y. S. Youn, J. K. Park, H. D. Jang, Y. W. Rhee, Food Chem. (2011) 129, 1631–1635.
[9] H. Zbakh, A. El Abbassi. J. Funct Foods (2012) 4, 53–65.
[10] Zs. Mednyánszky, D. Toldi, L. Simon-Sarkadi, In: EuroFoodChem XIX Conference, October 4–6, 2017, Budapest, Hungary. Book of Abstracts, 2017, 214. (ISBN 978-963-9970-79-3)
[11] L. Simon Sarkadi, In: Progress in Biological Chirality, (Pályi, G., Zucchi, C., Caglioti, L. eds), Elsevier, Oxford (GB), 2004, 339–353.
[12] F. Bellesia, A. Pinetti, L. Simon-Sarkadi, C. Zucchi, J. Csapó, B. Weimer, L. Caglioti, Gy. Pályi. In Advances in Asymmetric Autocatalysis and Related Topics (Gy Palyi, R. Kurdi, C. Zucchi, eds.) Elsevir Academic Press, 2017, 357–367.
[13] L. Simon-Sarkadi. In: Process-Induced Food Toxicants. Occurrence, Formation, Mitigation, and Health Risks (R. H. Stadler, R. David, eds). Wiley, USA, 2009, 321–361.
[14] European Council Directive 1991. 91/493/EEC
[15] EüM rendelet 17/1999 (VI. 16.)
[16] B. ten Brink, C. Damink, H. Joosten, J. Tveld. Int. J Food Microbiol. (1990) 11, 73–84.
[17] J. E. Stratton, R. W. Hutkins, S. L. Taylor. J Food Prot. (1991) 54, 460–470.
[18] J. L. Mietz, E. Karmas, J. Food Sci. (1977) 42, 155–158.
[19] A. Halasz, A. Barath, L. Simon-Sarkadi, W. Holzapfel. Trends Food Sci Technol. (1994) 5, 42–49.
[20] European Food Safety Authority (EFSA). EFSA J. (2011) 9, 2393.
[21] M. Fernandez, D. M. Linares, A. Rodriguez, M. A. Alvarez. Appl Microbiol Biotechnol. (2007) 73, 1400–1406.
[22] R. Casquete, M. J. Benito, A. Martin, S. Ruiz-Moyano, A. Hernandez, M. G. Cordoba, LWT-Food Sci Technol. (2011) 44, 1562–1571.
[23] M. L. Latorre-Moratalla, S. Bover-Cid, R. Talon, M. Garriga, E. Zanardi, A. Ianieri, M. J. Fraqueza, M. Elias, E. H. Drosinos, M. C. Vidal-Carou, LWT-Food Sci Techol.(2010) 43, 20–25.
[24] C. Xie, H. H. Wang, X. K. Nie, L. Chen, S. L. Deng, X. L. Xu, CyTA, J Food. (2015) 13, 491–497.
[25] R. Mendes, H. A. Silva, M. L. Nunes, J. M. A. Empis, Eur Food Res Technol. (2005) 221, 329–335.
[26] J. S. Min, S. O. Lee, A. Jang, C. Jo, M. Lee, Food Chem. (2007) 104, 791–799.
[27] M. L. Latorre-Moratalla, S. Bover-Cid, T. Aymerich, B. Marcos, M. C. Vidal-Carou, M. Garriga, Meat Science (2007) 75, 460–469.
[28] L. Simon-Sarkadi, K. Pásztor-Huszár, I. Dalmadi, G. Kiskó, Food Res Int.(2012) 47, 380–384.
[29] E. Korompai, L. Simon-Sarkadi, Zs. Mednyánszky, K. Pásztor-Huszár, In: Book of Proceedings Food Science Conference 2013 – With research for the success of Darányi Program, Budapest, Hungary, 2013, 336–339. (ISBN 978-963-503-550-2)
[30] P. Simon, K. Pásztor-Huszár, I. Dalmadi, G. Kiskó, G., L. Simon-Sarkadi, Studia UBB Chemia (2013) LVIII, 3, 43–48.
[31] P. Kalac, Food Chem. (2014) 161, 27–39.
[32] M. A. Alvarez, M. V. Moreno-Arribas. Trends Food Sci. Technol. (2014) 39, 146–155.
[33] L. Simon-Sarkadi, In: Fermented Foods in Health and Disease Prevention (J. Frias, C. Martinez-Villaluenga, E. Peñas eds.) Elsevier Academic Press, 2017, 625–651.
[34] G. Zs Nagy, Zs. Mednyánszky, L. Simon-Sarkadi, In: EuroFoodChem XIX Conference, October 4–6, 2017, Budapest, Hungary, Book of Abstracts, 2017. (ISBN 978-963-9970-79-3).
[35] I. Monostori, M. Heilmann, G. Kocsy, M. Rakszegi, M. Ahres, SH. Altenbach, G. Szalai, M.Pál, D. Toldi, L. Simon-Sarkadi, N. Harnos, G. Galiba, É. Darko É, Front Plant Sci. (2018) 9:605. doi: 10.3389/fpls.2018.00605
[36] Z. Gulyás, L. Simon-Sarkadi, E. Badics, A. Novák, Z. Mednyánszky, G. Szalai, G. Galiba, G. Kocsy, Physiol Plant. (2017) 159(3), 264–276. doi:10.1111/ppl.12510
[37] Z. Kovács, L. Simon Sarkadi, Cs. Sovány, K. Kirsch, G. Galiba, G. Kocsy, Plant Sci. (2011)180, 61–68.
[38] L. Simon Sarkadi, G. Kocsy, Z. Sebestyén, G. Galiba, Environ Exper Bot. (2007) 60, 193–201.
[39] Á. Boldizsár, L. Simon-Sarkadi, K. Szirtes, A. Soltész, G. Szalai, M. Keyster, N. Ludidi, G. Galiba, G. Kocsy, J Plant Physiol.(2013) 170, 1020–1027.
[40] L. Simon-Sarkadi, N. Ludidi, G. Kocsy, Plant Sign Behav. (2014) 9, e27598.



Szentmiklóssy Marietta Klaudia[1] – Bagi Anna Lujza[1] – Varga Balázs Hoangnam[1] – Rakszegi Marianna[2] – Tömösközi Sándor[1] – Török Kitti[1]

[1] BME VBK Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék, Gabonatudományi és Élelmiszerminőség Kutatócsoport

[2] MTA Agrártudományi Kutatóközpont, Mezőgazdasági Intézet

A gabonafajták bioaktív összetevőinek jellemzésével kapcsolatos kutatások

Táplálkozási szokásaink, ételeink mennyisége és minősége nagyban befolyásolja egészségügyi állapotunkat, épp ezért a tudatos táplálkozásnak a betegségmegelőzésben kulcsfontosságú szerepe van. Azok az élelmiszereink, amelyek bioaktív komponenseket is tartalmaznak, pozitív hatással lehetnek például az emésztésre, illetve csökkenthetik egyes betegségek kialakulásának kockázatát [1]. A gabonaalapú táplálkozás kultúránk és mindennapjaink része, épp ezért táplálkozástudományi és technológiai szempontból is fontos, hogy a gabonaszemek minőségi és mennyiségi összetételéről minél pontosabb képet kapjunk. Kémiai-analitikai módszerek segítségével már sokat megtudtunk a gabonák makro- és minorkomponens-összetételéről, és ez az ismeretanyag elősegíti a nemesítők és a technológiai fejlesztők munkáját. A termesztői, feldolgozóipari és fogyasztói igények miatt előtérbe került a gabonák beltartalmi minőségének javítása, a bioaktív komponensek jobb hasznosítása [2].

A bioaktív összetevők az egyik lehetséges definíció szerint olyan vegyületek, melyek kis mennyiségben fordulnak elő élelmiszerekben és a humán szervezet számára egészségtámogató hatással rendelkeznek [3]. Lehetnek növényi, állati vagy mikrobiális eredetű nem elsődleges metabolitok, esszenciális vagy nem létfontosságú komponensek. A növényekben ezen vegyületek elsődleges funkciói lehetnek a sejtközi jelátvitel és a védelem. Az egyes komponensek mennyisége a különböző szövetekben eltérő lehet, magas szintjük elsősorban a reprodukcióhoz szükséges növényi részekben figyelhető meg, azaz a csírában, gyökércsúcsban, levélhajtásban, illetve a héj- és héj közeli rétegekben. Az emberi táplálkozás szempontjából értékes bioaktív összetevők többek között előfordulnak gyümölcsökben, zöldségekben, teljes kiőrlésű gabonákban, illetve gyógynövényekben és fűszernövényekben. Ezek biológiai hozzáférhetősége és hasznosulása eltérő lehet, gyakran azonnal felszívódnak és kifejtik hatásukat, illetve felszabadulhatnak az emésztés során vagy a vastagbél mikroflórája hasznosíthatja őket [4].

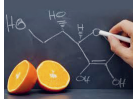
A bioaktív molekulák összetétele és szerkezete nagyon változatos lehet, például tokoferolok, polifenolok, izotiocianátok, karotinok, fitoszterolok, nem keményítő poliszacharidok stb. tartoznak ide, lehetnek köztük hidrofil vagy lipofil vegyületek. Sokan közülük antioxidáns hatásúak, így a szervezet redox-homeosztázisát támogatják, és számos biokémiai folyamatot pozitívan befolyásolnak. A bioaktív komponensek az élelmiszer-mátrixban szabadon, illetve makromolekulákhoz, szénhidrátokhoz, fehérjékhez vagy zsírokhoz kötött formában fordulhatnak elő [5, 6].

Gabonatudományi vizsgálatok a Műegyetemen

Kutatócsoportunk a gabonák, illetve őrleményeik és a belőlük készülő termékek összetételének, táplálkozási értékének és technológiai tulajdonságainak tanulmányozásával, valamint egyes élelmiszer-biztonsági szempontból kritikus összetevők (érzékenységet kiváltók, allergének, antinutritív faktorok) vizsgálatával és analitikai eszközrendszerének fejlesztésével foglalkozik.

Ezen kutatások egyik középpontjában a pázsitfűfélék családjához tartozó Triticum, azaz a búza nemzetsége áll, ahol az évezredek során természetes módon, illetve az évszázadok tudatos nemesítésnek köszönhetően számos faj és még több fajta alakult ki, illetve szerepel a köztermesztésben. Ismertebb fajok a közönséges búza *(T. aestivum)*, a durumbúza *(T. durum)* és a tönkölybúza *(T. spelta)*. A rozs és a zab szintén a pázsitfűfélék családjába tartoznak. A rozs (*Secale cereale)* a második legfontosabb kenyérgabona hazánkban is, emellett takarmányozásra is használjuk. Rendkívül jó alkalmazkodóképessége és fagytűrése miatt az északi országokban volt hagyománya termesztésének. Közismerten magas rosttartalma miatt szívesen használják diétás étrend részeként a rozsból készült kenyeret. A zab *(Avena sativa)* élelmi rosttartalma szintén jelentős, meghatározó rostösszetevője a β-glükán. Főként állati takarmányozás céljából termesztik, de kedvező beltartalmi összetétele miatt egyre elterjedtebb az élelmiszer célú hasznosítása is [7]. Természetesen a gabonák sok fontos és kevésbé jelentős képviselőjét – például az árpa, rizs, köles, cirok – ismertethetnénk, és az álgabonákról (amaránt, hajdina, quinoa stb.) sem szabad megfeledkeznünk. Cikkünkben azonban a fentebb részletezett három növényfaj szemtermésének jellemzésével foglalkozunk.

Az **1. táblázatban** látható az általunk



	BÚZA	ROZS	ZAB
FEHÉRJE	11,0 ± 1,0	12,9 ±0,1	14,56 ± 0,7
ZSÍR	2,25 ± ,025	2,4 ± 0,0	6,89 ± 0,6
KEMÉNYÍTŐ	65,0 ± 5,0	60,1 ± 1,9	67,00 ± 3,0
ROST	12,5 ± 1,5	16,4 ± 0,0	4,67 ± 0,1
ARABINOXILÁN	6,25 ± 0,25	10,1 ± 0,9	1,12 ± 0,1
FERULASAV	0,09 ± 0,0	0,16 ± 0,0	0,07 ±0,01
B-GLÜKÁN	2,4 ± 0,1	7,9 ± 0,2	4,14 ± 0,3
HAMU	1,85 ± 0,45	1,4 ± 0,0	2,67 ± 0,1

1. táblázat. Szárazanyagra vonatkoztatott teljes kiőrlésű búza [8], rozs [9] és az őrlemények [7] összetevői g/100 g-ban

vizsgált búza-, rozs- és zabmiták teljes őrleményeinek átlagos összetétele. Elmondható, hogy a zabnak van a három szemtermés közül a legmagasabb fehérje-, zsír-, keményítő- és hamutartalma, viszont ebben található a legkevesebb rost. A gabonákban a legnagyobb mennyiségben előforduló szénhidrát a keményítő, amely köztudottan raktározó szereppel bír, emellett a szénhidrátok elláthatnak szerkezeti funkciókat is. Ilyenek a nem keményítő szénhidrátok (Non-Starch Polisaccharides, röviden NSP), melyek a ligninnel alkotják az élelmi rostok csoportját. Az NSP-komponensek összetételtől függő jótékony hatással vannak az emésztésre és ezáltal az egészségre is. A nem keményítő poliszacharidok közé soroljuk a β-glükánokat és az arabinoxilánokat, melyek a gabonák körében a legjelentősebb rostalkotók, és emellett bioaktív tulajdonságokkal is rendelkeznek.

Az arabinoxilánok heteropolimerek, β-1,4 glikozidos kötéssel kapcsolódó β-D-xilopiranóz származékok polimerjei, amelyek leggyakrabban α-L-arabinofuranózzal szubsztituáltak a 3-as vagy a 2-es és 3-as szénatomon. Az arabinóz/xilóz aránnyal (A/X) jellemezhetjük a polimer arabinofuranózzal való szubsztituáltsági fokát. Ezenkívül a xilózvázhoz kapcsolódhatnak D-glükoronsav, galaktopiranozil vagy xilopiranozil csoportok is. Kisebb gyakorisággal megfigyelhetők továbbá 2–3 cukoregységből álló rövid oldalláncok vagy észterként acetilcsoportok kapcsolódása is [10].

Az arabinoxilánok szerkezetét a **1. ábra** szemlélteti. Az α-L-arabinofuranóz egységekhez az 5. szénatomon észteresen kapcsolódhat ferulasav vagy p-kumarin. A ferulasav önmagában is bioaktív összetevőnek számít, antioxidáns hatású fenolos vegyület, ami megköti a szabad gyököket, ezzel csökkentve az oxidatív stresszt. Polimer molekulákhoz kötődve egymással keresztkötéseket alakíthatnak ki, ezzel összetett szerkezet formálódhat erősítve a sejtfalat, de egyéb komponenseket is megkötheti [11].

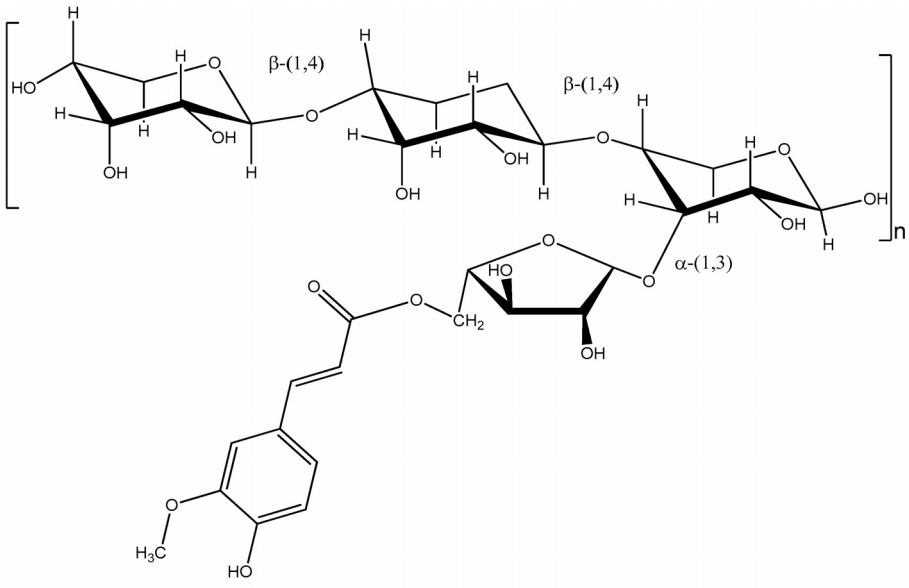
Az arabinoxilán molekulák oldhatóság szerint csoportosíthatók. Egy részük vízoldható (WEAX), míg a vízben nem oldható arabinoxilán (WUAX) csak erős savakban vagy lúgokban oldódik. A kettő összege adja a teljes AX tartalmat (TOTAX). A két csoport arabinóz/xilóz aránya és polimerizációs foka is eltérő, valamint az egyes szövetekben különböző arányban és összetétellel vannak jelen. Ezeket a tulajdonságokat a genetikai háttér, a fajtahatás nagyban meghatározza, de a környezeti tényezők, például a napsütéses órák száma, a csapadék mennyisége, a talaj minősége is szerepet játszik [13, 14].

Az arabinoxilánok, mivel élelmi rostösszetevők, az ember számára emészthetetlenek, viszont biztosítják a béltartalmat, iniciálják a bélmozgást, támogatják a szervezet egészséges működését. A WUAX gélképző tulajdonsága mellett képes megkötni a karcinogén vegyületeket. Prebiotikum, képes stimulálni a bélbaktériumok növekedését, illetve aktivitását. A WEAX jó vízabszoprciós képességgel rendelkezik, ezáltal szabályozza vagy befolyásolja a monomerek, a lipidek és a koleszterin felszívódását, ennek köszönhetően kedvezően befolyásolja a vér glükóz szintjét és az inzulin választ [15].

A bioaktív komponensek összetételét és mennyiségét meghatározza a genetikai háttér, nemcsak fajonként, de fajtánként is eltérések lehetnek. Az egyes búzafajtákat már szélesebb körben vizsgálták, de a zab- és rozsfajták AX tartalmáról még kevés adat áll rendelkezésünkre az irodalomban. Munkánk célja az arabinoxilánok minőségi és mennyiségi jellemzése és a fajok (búza, rozs, zab) és azok fajtáinak összehasonlítása.

A kutatómunkánkban felhasznált búzaminták a martonvásári MTA Agrártudományi Kutatóközpontból származtak, ahol célzott nemesítéssel kereszteztek két fajtát. Az MV-Toborzó előnyös szénhidrát-összetétellel rendelkező fajta, az átlagnál magasabb arabinoxilán tartalommal, míg a TOMMI betegségekkel szemben ellenálló fajta, melynek ugyan alacsony az AX tartalma, viszont gazdag egyéb bioaktív komponensekben, például tokolokban. Munkánk során a két szülő és a 48 darab F9 generációs keresztezési vonal fehérliszt és teljesőrlemény mintáit vizsgáltuk. A búzaminták esetében a teljes kiőrlésű búzaliszt (röviden TKBL) mellett a fehér búzaliszt (röviden FBL) vizsgálata azért indokolt, mert a malom-, sütő- és egyéb kapcsolódó iparágakban a különböző fehérlisztek felhasználása még mindig meghatározó. Ezért jelentős előnyt jelentene, ha a magbelső rostösszetételében sikerülne változást elérni.

1. ábra. Az arabinoxilánok szerkezete [12]



	TOTAX [%]	WEAX [%]	WUAX [%]	TOT – A/X [–]	WE – A/X [–]
Irodalmi adatok	5,81 – 7,56	0,33 – 0,75	–	0,47 – 0,58	0,5 – 0,6
	1,35 – 2,75	0,30 – 1,40	–	0,50 – 0,70	0,40 – 0,50
Nemesítési vonalak	5,11 – 9,41	0,50 – 1,11	4,21 – 8,89	0,51 – 0,82	0,29 – 1, 07
	1,51 – 2,69	0,44 – 1,21	0,51 – 1,91	0,60 – 1,17	0,59 – 0,97
MV-Toborzó	6,32	1,00	5,57	0,57	0,63
	2,24	0,95	1,29	0,60	0,61
TOMMI	6,95	0,62	6,36	0,56	0,86
	1,90	0,63	1,28	0,73	0,90

2. táblázat. Búza teljesőrlemény és fehérliszt irodalmi adatai [17–19] és a minták mérési eredményei, a felső sorokban a teljesőrlemény, az alsó sorokban a fehérliszt eredményekkel

A zab- és rozsminták a martonvásári MTA Agrártudományi Kutatóközpontból, illetve a szegedi Gabonakutató Nonprofit Kft.-ből származtak. A zab pelyvás termése miatt a pelyva elvtávolítása szükséges a szemtermések összehasonlító jellemzése érdekében. Ezért egy kísérleti laboratóriumi hántolóval (Santec, VILI11) pelyvátlanítottuk, majd darálóval (CEMOTEC, 1090 Sample Mill) őröltük le a 11 zabmintát. A négy rozsmintát szintén a CEMOTEC, 1090 Sample Mill darálóval őröltük, és teljes őrleményeikkel dolgoztunk.

Az arabinoxilánok mennyiségi meghatározását Gebruers [16] munkájának adaptálásával, gázkromatográfiás méréssel végeztük el, savas hidrolízist és származékképzést alkalmazva a mintaelőkészítés során. A vízben oldhatatlan arabinoxilánok közvetlen meghatározása nem lehetséges, mennyiségüket a teljes és vízoldható AX-tartalom ismeretében számítással kapjuk meg. A vízoldható és teljes arabinoxilántartalom minta-előkészítése majdnem teljesen megegyezik. A WEAX esetében első lépésként szükség van egy hideg vizes extrakcióra, a továbbiakban a lépések ugyanazok. Tömény savas hidrolízissel a polimer molekulákat monomerekre bontjuk, melyeket ezt követően lúgos közegben redukáljuk nátrium-borohidriddel alditolokká. N-metil-imidazol katalizátor jelenlétében ecetsavanhidrid hozzáadásával acilezzük. A vizes közegből diklórmetánnal extraháljuk ki a már illékony alditol-acetátot, ami gázkromatográfiás módszerrel mérhető.

A méréseknél ribóz belső és monoszacharid-keverék standardokat, illetve minden méréssorozatban ismert összetételű, ún. belső anyagmintát is használunk, ez utóbbit a mérések minőségbiztosítási lépéseként. Mind a TOTAX, mind a WEAX meghatározásánál a monomerek egyedi értékeiből az A/X arány számolható; ez a paraméter a molekulaszerkezet közvetett jellemzésére alkalmas.

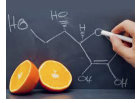
A gázkromatográfiás mérést Perkin Elmer Instruments, Clarus 500 Gas Chromatograph műszer segítségével végeztük. Az elválasztáshoz 250 °C-on termosztált Elite 17 (SN: 455178), 60 m × 0,25 mm × 0,25 µm oszlopot használtunk. Az injektálási hőmérséklet 300 °C volt, 1 µl-s injektálás és 1:8 splitarány mellett dolgoztunk. 300 °C-on, lángionizációs módszerrel detektáltunk.

A teljes és fehér búzaliszt frakciókra vonatkozó eredményeket a **2. táblázatban** foglaltuk össze. A TOTAX eredmények természetesen mindig magasabbak (közel egy nagyságrenddel), mint a WEAX értékek, ezért értelemszerűen a WUAX eredmények is a teljes arabinoxilán-tartalomhoz hasonlóan alakulnak. A teljes kiőrlésű lisztek között több olyan minta is található, melyek TOTAX értékei mind a szülők, mint az irodalmi átlag adatait is meghaladják. Az MV-Toborzó WEAX értéke is magasabb az irodalmi átlagnál, így nem meglepő, hogy néhány vonal eredménye is ilyen irányban tér el. Azt is elmondhatjuk továbbá, hogy a vonalak AX tartalmának eredményei között akár kétszeres szorzó lehet. A nemesítési vonalak teljes arabinoxilán tartalomra vonatkoztatott A/X eredményei közül néhány meghaladta az irodalmiakat, a WE – A/X arányok inkább alacsonyabb értékeket képviselnek.

A fehérlisztminták AX eredményei sokkal inkább esnek az irodalomban közölt tartományokba. A mintapopuláció majdnem felének magasabb a TOTAX értéke, mint az eredetileg magasabb értékkel rendelkező szülőé, az MV-Toborzóé. A különbség a legkisebb és legnagyobb érték között a teljes arabinoxilán tartalomra másfélszeres, vízoldhatóra nézve háromszoros volt. Ebből is látható, hogy mekkora különbségek lehetnek az egyes vonalak és fajták között. Néhány esetben a nemesítési vonalak arabinóz/xilóz aránya magasabb volt az irodalmi értékeknél. Az eleve nagy szubsztituáltsági fokkal rendelkező TOMMI-tól magasabb eredményeket is mértünk, a keresztezési vonalak fele megelőzte a TOMMI teljes arabinoxilán-tartalomra vonatkoztatott A/X arányát. A vízoldható A/X-re nézve is a TOMMI a nagyobb aránnyal rendelkező szülő, amitől csak 4 utód értéke volt magasabb. Ezekből az eredményekből is látható, hogy a szülőktől, illetve akár az irodalmi adatoktól is lényegesen eltérő AX összetételű és tartalmú vonalak is létrehozhatók célzott nemesítéssel, de az azonosított vonalak stabilitását még éveken keresztül kell vizsgálni.

A fehérlisztek teljes arabinoxilán-eredményei azért kisebbek, mint a teljes kiőrlésűeké, mivel a korpafrakció eltávolításával a héj- és héj közeli rétegekben koncentrálódott NSP komponensek nagy hányadát, így az arabinoxilánokat is elvesztjük. A vízoldható arabinoxilánok eredményei viszont nem változtak jelentősen, ebből is jól látható, hogy a héj- és a héjközeli részek sejtfalalkotó WUAX tartalma magasabb. A szubsztituáltsági fokot jellemző A/X arányoknál megfigyelhető, hogy a teljes kiőrlésű mintákhoz képes kicsit magasabbak a fehér lisztek eredményei. Ennek magyarázata lehet, hogy a héjrészekben az alacsonyabb szubsztituáltsági fokkal a kisebb vízoldhatósági tulajdonság erősebb sejtfalszerkezetet eredményez, ami előnyös a mag védekezési mechanizmusai szempontjából.

Az eredmények kiértékelésének következő lépésében kerestük az arabinoxilántulajdonságok közötti esetleges összefüggéseket. A búzafajtáknál a TOTAX és TOT – A/X között nem tapasztalható összefüggés. A vízoldható arabinoxilán tartalom és annak szubsztituáltsági foka között mindkét búzafrakcióban sikerült kapcsolatot felfedezni, a fehér liszt ezen két paramétere közötti kapcsolatát a **2. ábra**.



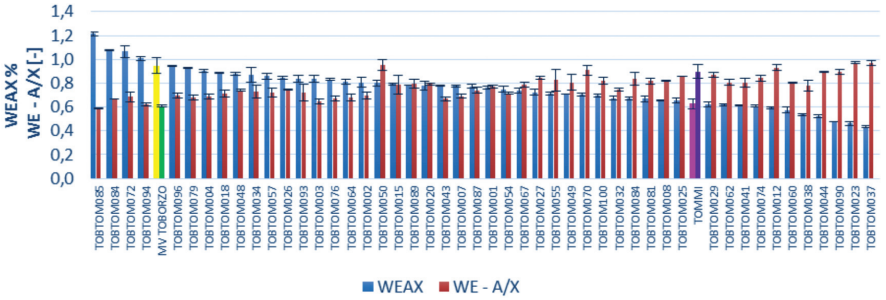
A WEAX tartalom és WE – A/X arány között jól látható az ellentétes irányú tendencia, a korreláció a két paraméter között –0,81, ami igen erős összefüggést jelent. A TKBL mintáknál ugyanennek az összefüggésnek az együtthatója –0,70. Ennek a két tulajdonságnak az ellentétes mozgása arra enged következtetni, hogy nagyobb AX tartalom mellett a szubsztituáltság és így az oldhatóság is csökken. A fehérlisztnél csökkenő WEAX szerint rendezett eredményeknél a két szülőfajta a mintasokaság két szélén, az MV-Toborzó az elején, a TOMMI viszonylag a végén foglal helyet. Ebből is látható, hogy eltérő tulajdonságokkal rendelkező két szülőfajta keresztezéséből sikerülhet akár a szülőknél is kedvezőbb szénhidrátösszetétellel rendelkező vonalakat nemesíteni. Azt meg kell említeni, hogy vannak egyes tulajdonságok szerint kiemelkedő vonalak, viszont olyanra nincs példa, hogy egy minta minden vizsgált tulajdonság szerint kiemelkedő lenne. El kell dönteni, hogy számunkra melyek a legkedvezőbb tulajdonságok és aszerint szelektálni a vonalakat.

A búza-, rozs- és zabfajok mért eredményeit a **3. táblázatban** összegeztük.

A pelyvátlan zabminták TOTAX értékei a TKBL-értékekhez képest jóval alacsonyabbak és viszonylag szűk tartományon be-lül mozognak. A TOT – A/X arányok viszont hasonlítanak a búzáéhoz. A vízoldható arabinoxilán eredmények a zab esetében is közel egy nagyságrenddel alacsonyabbak voltak, mint a TOTAX értékek. A vízoldható AX esetében a szubsztituáltsági fokot jellemző A/X értékek a búzához – és a rosthoz – képest nagyon magasak voltak, meghaladták jóval az irodalomban közölt eredményeket. A TOTAX és TOT – A/X, illetve a WEAX és WE – A/X között nem sikerült a búzáéhoz hasonló összefüggéseket felfedezni. Ennek oka részben lehet a lényegesen kisebb mintaszám is.

A rozsminták alacsony mintaszámának elsődleges oka, hogy a köztermesztésben megjelenő rozsfajták száma, illetve a nemesítési tevékenység intenzitása hazánkban jelenleg a fenti két gabonához képest lényegesen kisebb. Általánosságban megállapítható, hogy a rozs TOTAX értékei a búzához hasonlók, a WEAX eredmények viszont jóval magasabbak. A teljes és vízoldható arabinoxilán tartalmak arabinóz/xilóz arányai is inkább a búzáéhoz hasonlítanak. Meg kell jegyeznünk, hogy a rozsminták kis száma miatt általánosítható következtetéseket az értékekről és a tartományokról nem lehet levonni.

Az egyes fajok, illetve fajták arabinoxilán-összetétele nemcsak táplálkozástani, hanem technológiai szempontból is fontos. A vízoldható és vízben nem oldódó arabinoxilánok táplálkozástanilag kedvező komponensek, viszont a nagy WUAX tartalom a vízzel gélt képezhet, amely nehezíti a technológiai feldolgozást, ezért ilyen szempontból nem feltétlenül előnyös. A magas vízoldható arabinoxilán-tartalom ugyanakkor növeli a vízabszorpciót, a magasabb szubsztituáltsági fok esetében az elágazások nagyobb száma miatt a vízoldhatóság is javulhat. A megfigyelt WEAX és WE – A/X fordított irányú tendenciája alapján kiválaszthatók a magas WEAX és A/X értékű vonalak, ami segítheti a kedvező táplálkozástani és technológiai tulajdonságú fajták kialakulását.



2. ábra. Búza fehérliszt minták csökkenő WEAX tartalom (kék) szerint sorba rendezve, melléjük rendelve a WE – A/X arányok (piros). A két szülő más színekkel kiemelve: MV-Toborzó WEAX sárga, WE – A/X zöld, TOMMI WEAX rózsaszín, WE – A/X lila

Összefoglalás

A gabonák arabinoxilán tartalmának mennyiségi vizsgálatakor jelentős változékonyságot figyeltünk meg az egyes fajok, illetve fajták között. Ezek az eredmények segíthetik a nemesítőket, a számukra megfelelő értékekkel rendelkező vonalak kiválasztásában, illetve támogathatják a zab és a rozs humán célú hasznosításának bővülését. Emellett az egyes mért paraméterek között feltárt összefüggések értelmezése segíthet megérteni a rostok technológiai tulajdonságokat befolyásoló hatásait. Az összefüggések ismeretében lehetőségünk nyílik a technológiai és táplálkozástani szempontból is előnyös termékek tervezésére és kialakítására.

Ehhez szükséges az arabinoxilánok – és egyéb rostösszetevők – mennyiségének alakulása mellett azok minőségi jellemzőinek (pl. molekulaméret eloszlás, molekulaszerkezet, keresztkötések száma és helye stb.) tanulmányozása is. Ugyancsak izgalmas terület az egyedi szénhidrát-, fehérje-, esetleg lipid-összetevők vizsgálata mellett a mátrixokat alkotó összetevők közötti kapcsolatok, kölcsönhatások tanulmányozása is. Ezek a kérdések határozzák meg munkánk folytatásának főbb irányait.

Köszönetnyilvánítás. Munkánk kapcsolódik az „Új szempontok a búzanemesítésben: a bioaktív komponens összetétel javítása és annak hatásai (OTKA K112179)” pályázat, a „GalgaGabona projekt: Élelmiszerbiztonsági, agrotechnikai, feldolgozástechnológiai és táplálkozási érték növelését célzó fejlesztések a zab és rozs humán célú hasznosítási feltételeinek javítása érdekében” című projekt (2017-1.3.1-VKE-2017-00004) és az Emberei Erőforrások Minisztériuma által meghirdetett Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Program, BME Biotechnológia tématerületi programjának (BME FIKP-BIO) szakmai céljai megvalósításához.

3. táblázat. A teljes kiőrlésű búza, zab és rozs eredményeinek összefoglaló táblázata

	TOTAX [%]	WEAX [%]	WUAX [%]	TOT – A/X [–]	WE – A/X [–]
Teljes kiőrlésű búza	5,11 – 9,41	0,50 – 1,11	4,21 – 8,89	0,51 – 0,82	0,29 – 1, 07
Teljes kiőrlésű zab	2,59 – 3,69	0,00 – 0,23	2,43 – 3,61	0,44 – 0,74	1,46 – 2,37
Teljes kiőrlésű rozs	7,55 – 9,05	1,13 – 1,91	5,82 – 7,92	0,54 – 0,66	0,58 – 0,64

IRODALOM
[1] Á. Papp-Bata, Z. Csiki, Z. Szakály, Magy. Gasztroenterológia (2014) 1–7.
[2] Z. Bedő, L. Láng, G. Vida, M. Rakszegi, Magy. Tudomány (2014) 1–6.
[3] H. K. Biesalski et al., Nutrition (2009) 25 (11–12), 1202–1205.
[4] A. Guaadaoui, S. Benaicha, N. Elmajdoub, M. Bellaoui, A. Hamal, Int. J. Nutr. Food Sci. (2014) 3(3), 174–179.
[5] C. M. Galanakis, Introduction. Chania: Elsevier Inc., 2017.
[6] K. Jonsson et al., Trends Food Sci. Technol. (2018) 79, 78–87.
[7] A. L. Holguin-Acuña, et al., Heal. Dis. Prev. (2011) 153–159.
[8] A. Sharma, Wheat grain structure, quality and milling, in: Hisar: Directorate of Distance Education Guru Jambheshwar University Of Science And Technology, 2011.
[9] E. Nordlund, R. L. Heiniö, K. Viljanen, J. M. Pihlava, P. Lehtinen, K. Poutanen, Food Res. Int. (2013) 54(1), 48–56.
[10] L. Saulnier, P. E. Sado, G. Branlard, G. Charmet, F. Guillon, J. Cereal Sci. (2007) 46(3), 261–281.
[11] A. Bento-Silva, M. C. Vaz Patto, M. do Rosário Bronze, Food Chem. (2017) 246, 360–378.
[12] R. Paz-Samaniego et al., Sustain. (2016) 8(11).
[13] K. Gebruers et al., J. Agric. Food Chem. (2010) 58(17), 9353–9361.
[14] P. R. Shewry et al., J. Agric. Food Chem. (2010) 58(17), 9291–9298.
[15] A. A. Andersson, R. Andersson, V. Piironen, A. M. Lampi, Food Chem. (2013) 136(3–4) 1243–1248.
[16] K. Gebruers, Quantification of arabinoxylans and their degree of branching using gas chromatografy, in: Healthgrain methods: analysis of bioactive components in small grain cereals, American Association of Cereal Chemists, Inc (AACC), St Paul, 2009, 177–189.
[17] P. R. Shewry, J. M. Hawkesford, V. Piironen, A.-M. Lampi, K. Gebruers, D. Boros, J. Agric. Food Chem. (2013) 61(35), 8295–8303.
[18] M. B. Vignola, M. Moiraghi, E. Salvucci, V. Baronia, G. T. Pérez, J. Cereal Sci. (2016) 71, 217–223.
[19] B. Stone and M. K. Morell, Carbohidrates, in: Wheat: Chamistry and Technology, Minnesota, 2009, 299–362.

Varga Emese – Sörös Csilla

■ SZIE Alkalmazott Kémia Tanszék, Peszticid és Mikotoxin Analitikai Kutatócsoport

Az igazi átváltozóművészek: peszticid-metabolitok és maszkolt mikotoxinok élelmiszereinkben

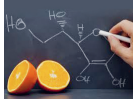
Bevezetés

Az átváltozóművészet minden testidegen anyagra jellemző, melyeket a szervezet nem épít be szerkezeti elemeibe és energiaforrásként sem használ fel. Testidegen jellegük miatt ezektől az anyagoktól minden élőlény igyekszik megszabadulni, melynek eszköze az átváltoztatás, vagyis transzformáció [1]. Testidegen anyagok közé tartoznak például a növényvédő szerek, de lehetnek testidegen anyagok a természet által alkotott mérgek is, ilyenek a mikotoxinok.

A növényvédő szerek célja a kultúrnövényeket károsító, azok életterét elfoglaló élőlények elpusztítása, gyérítése, riasztása, vagy a károsítók és növények életfolyamatainak szabályozása – beleértve a növényzet lombtalanítását és leszárítását is. Az alkalmazás célcsoportja alapján elkülönítünk többek között gombairtó (fungicidek), rovarölő (inszekticidek) és növényirtó (herbicidek) szereket [2]. A mikotoxinok fonalas gombák mérgező másodlagos anyagcseretermékei, melyeket elsősorban *Aspergillus, Fusarium, Penicillium* és *Alternária* fajok termelnek, jelentős élelmezés-egészségügyi problémákat és gazdasági károkat okozva világszerte. A mikotoxinok a legmérgezőbb természetes élelmiszer-szennyezők, melyek nyomnyi mennyiségben is karcinogén, immunszupresszáns, genotoxikus, neurotoxikus, teratogén vagy mutagén hatást gyakorolnak az élő szervezetekre [3]. A gabonaféléket a szántóföldön és a tárolás során egyaránt fertőzheti a fonalas gomba, mely megfelelő hőmérséklet és páratartalom mellett toxintermelést folytat [4].

A Szent István Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszékén e két vegyületcsoportra irányuló analitikai módszereket fejlesztünk, vizsgálataink elsősorban élelmiszer-mátrixokra terjednek ki, emellett azonban az élelmiszer-termelés egyéb alapanyagait – például gombakomposzt, talajminták, virágpor – is érintik. Azt gondoljuk, hogy érdemes ezeket a vegyületeket közös, átfogó szemlélettel vizsgálni, hiszen számos kapcsolódási pont fedezhető fel köztük.

- Mindkét vegyületcsoport élelmiszereink szennyezői közé tartozik, hiszen testidegen anyagok.
- Jó növényvédelmi gyakorlattal azonban mind a termesztés, mind a raktározás során csökkenthető a csíraszám, ezáltal a toxintermelés lehetősége. A toxinok megjelenését elsősorban a fungicides kezelés hatékonysága befolyásolja, de a kártevők által okozott sérüléseken is gyorsan megtelepednek a gombák, ezért a rovarölő szeres, rágcsálóirtó kezelésre is gondot kell fordítani. A gyomirtó szerekről azt mondhatjuk, kevéssé befolyásolják a toxintermelő gombák térnyerését, azonban az átváltoztatási folyamatra hatást gyakorolhatnak bizonyos adjuvánsok. Ezt a feltételezést később fejtjük ki részletesen.
- Analitikai szempontból mindkét vegyületcsoport legfőbb kölcsönhatási felülete a növényi szervezet, ezért az elsődleges vizsgálatok növényi mátrixra irányulnak.



- Általánosságban tekintve a peszticidhatóanyagok és a mikotoxinok fizikokémiai tulajdonságai, valamint molekulaméretük hasonló, ezért meghatározásukra gondolkodhatunk közös, multikomponenses analitikai rendszerekben, melyekre számos példát látunk már a szakirodalomban [5, 6]. Kémiai szerkezetükben azonban fontos különbségként jelenik meg a kialakulási körülmény: mivel a peszticidek nagy része szintetikus vegyület, az optimális növényi „felvehetőség” által igényelt kémiai szerkezet, valamint a hatáskifejtéshez szükséges elektronviszonyok szintetikus módszerekkel tudatosan szerkeszthetők. Ennek fontos eszköze a halogénatomok (leginkább a klóratom) beépítése a molekulába, ami nagy segítség a tömegmérésen alapuló analitikai módszereknél. A klóratom jellegzetes izotópmintázata alapján a vegyület még összetett növényi mátrixokban is könnyen „tetten érhető”. Másfelől a mikotoxinok a természet szüleményei, ezért organogén elemekből (C, H, N, O) épülnek fel. Analitikai meghatározásuk emiatt nehezebb feladat.
- Mindkét csoportra – testidegen jellegüknél fogva – jellemző az átváltozás (transzformáció), amely biotikus vagy abiotikus módon is lejátszódhat.

Sörös József munkája

Nézzünk néhány példát ezekre az átváltozási folyamatokra először a peszticidek esetén. A kémiai növényvédelem legnagyobb kihívása a vízbázisú anyagcseretér elérése az élőlények által felépített gátakon keresztül – ilyen a gombák sejtfala, a rovarok és a növények viaszos kutikulája. Ez a folyamat a hatóanyag-penetráció, amely segédanyagok alkalmazásával jó hatásfokkal megvalósítható. Amennyiben a méreg sikeresen a sejtbe jutott (a célcsoport függvényében legyen az növény, rovar vagy fitopatogén gombák sejtje), a szervezet számára nem maradt más eszköz, mint az átváltoztatás, azaz a metabolizáció: elkülöníthető formába kell hozni a testidegen molekulát a sikeres elimináció érdekében. Ezek a biotranszformációs folyamatok jellemzőek és specifikusak minden élőlényben. Az átváltozás másik formája nem „szándékos” folyamat, hanem a hatóanyagok foto- és egyéb jellegű instabilitásával kapcsolatos: abiotikus tényezők (pl. napsugárzás) hatására a kijuttatást követően bomlást (transzformáció) szenvednek. Ez egyébként cél is a modern növényvédelemben, máskülönben extrém hosszan a környezetben maradnának a vegyszerek – mint a DDT esetében tapasztaljuk. A két folyamatot közös kifejezéssel degradációnak nevezzük. Jelen dolgozatban csak a biotikus degradációval, a metabolizmussal foglalkozunk.

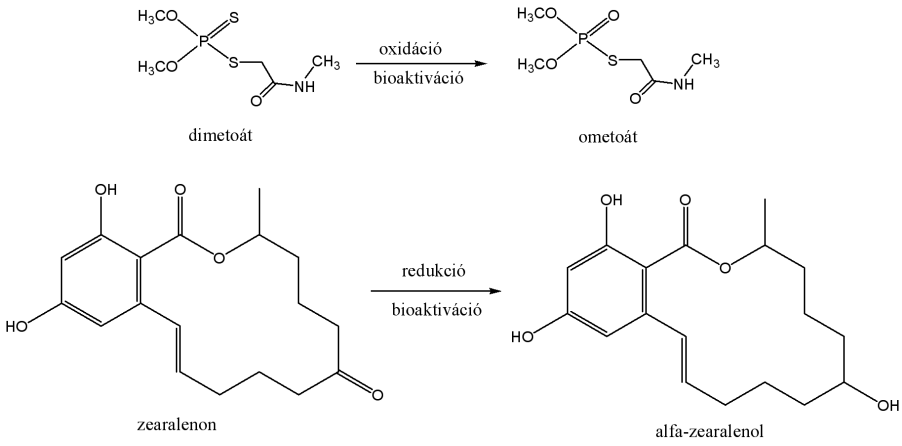
A mikotoxinok termelődésének hasonló célja van, mint a peszticideké: a fonalas gombák ökológiai versenytársaik ellen folytatott küzdelme. Bár kétségkívül itt a „növényvédelem” mint feladat nem merül fel. Emiatt, kémiai szerkezetük nem aszerint alakul, hogy a növényi penetráció/felszívódás/transzlokáció megvalósuljon; a legfontosabb a gyors sejtbe jutás és a hatékony pusztítás. A megtámadott élőlény sejtjein belül védekezésképpen elindul a biotranszformáció, melynek termékei a mikotoxin-metabolitok. Az analitikai kémia tudománya már mintegy 30 éve foglalkozik peszticid-metabolitok meghatározásával felismervén azt, hogy toxikológiailag releváns szereplők is lehetnek közöttük. Érdekes, hogy a mikotoxinok esetében – ez analitikai szempontból fiatalabb tudományterület – „maszkolt mikotoxinok” kifejezéssel jelöljük a metabolitokat, utalva arra, hogy az anyavegyületekre irányuló méréstechnika vaknak bizonyul eme módosult szerkezetekre.

A metabolitok keletkezése, kémiai szerkezete

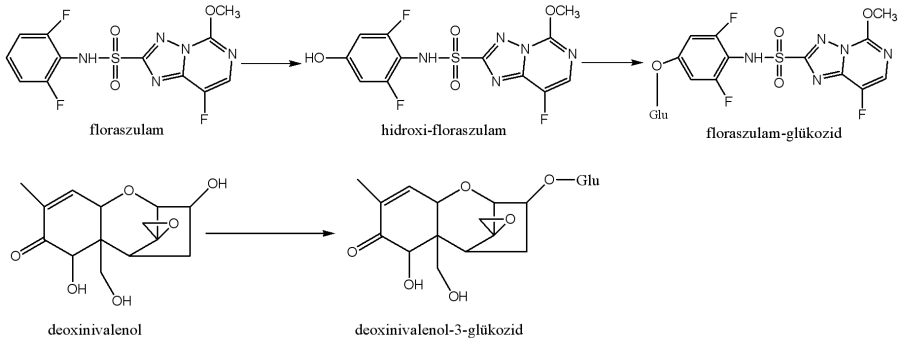
A metabolizmus a szervezetben több fázisban játszódik le. Az első fázisú biotranszformációban oxidázok, reduktázok és hidrolázok vesznek részt. Ezek az enzimek oxidálják, redukálják vagy más folyamatban átalakítják a szubsztrátnak tekintett toxikus anyagot, bár kétségtelenül az oxidáció a leggyakoribb átalakítás. A mikroszomális oxidáz enzimeknek ugyanis nincs jelentős kémiai specificitása, ezért a legvál-

tozatosabb kémiai szerkezetű vegyületek átalakítására képesek. Az első fázisreakcióval kapcsolatban nem jelenthető ki egyöntetűen, hogy az a toxikus anyag hatástalanítását eredményezi. Sőt, ezekre a reakciókra jellemző lehet az aktivizálás, azaz a – gyógyszertantól kölcsönzött kifejezéssel élve – a propeszticid-peszticid vagy protoxin-toxin átalakulás. Erre mutatok példát a dimetoát-ometoát peszticid és zearalenon – α-zearalenol mikotoxin átalakulásnál. A szerves foszforsav-észter rovarölő idegméreg épp azért lehet szelektív hatású a rovarokban (emberben kevésbé hatékony), mert az **1. ábrán** bemutatott propeszticid-peszticid oxidációs reakció rovarok szervezetében nagyobb hatásfokkal játszódik le [7]. Az alkoholos csoporttal funkcionalizált α-zearalenol fázis I. metabolit ösztrogén-mimetikus hatása fokozottabb, mint a natív toxiné [8].

A méreganyag metabolizmus második fázisában a molekula reaktív csoportjai konjugálódnak (reakcióba lépnek) a szervezet endogén anyagaival. Ezek az endogén anyagok fajtól függően különböznek. A növényi szervezetben glükozidos (a nagy cukortartalmú növényekben leginkább), glükuronsavas, aminosavas és glutationnal végzett konjugációk figyelhetők meg. Az állati szervezet a konjugációs reakciókat zömmel glükuronid-, szulfát-, almasav-, glutation-molekulákkal hajtja végre. A konjugáció célja minden esetben a molekula vízoldékonyságának növelése, miáltal meggyorsítja a vegyület kiürülését/elkülönítését. Az aktív csoportok, melyeken a konjugátumok kialakulnak, sokszor az I. fázisú metabolikus átalakulások során képződnek a toxikus molekulán. Fontos kiemelni, hogy az állati és az emberi szervezetben kiválasztó rendszer működik, melylyel az átalakított termékek kiüríthetők. A növényi szervezetben azonban ilyen lehetőség nincs, a növények a testidegen molekulákat vakuólumokban vagy a sejtfalba beépítve tárolják, ezzel elkülönítve a vízalapú anyagcsere-tértől. Ehhez gyakran egy harmadik fázisreakcióban lejátszódó biotranszformációt is felhasználnak, amelyek tulajdonképpen további konjugációs reakciók. A **2. ábrán** látható a két vegyületcsoport esetén hasonlóan lejátszódó biotranszformációs reakció. Floraszulam növényirtó hatóanyag esetében az első fázisreakcióban az aromás gyűrű hidroxilációja játszódik le, melyet glükózkonjugáció követ. Deoxinivalenol mikotoxin esetében a hidroxilcsoportok jelenléte miatt az első fázisreakció kimarad, a glükózkonjugáció az anyamolekulán megtörténik.



1. ábra. Dimetoát *(peszticid)* és zearalenon *(mikotoxin)* bioaktivációs átváltozása



2. ábra. Floraszulam *(gyomirtó hatóanyag)* és deoxinivalenol *(mikotoxin)* metabolikus átváltozása búzában

Felmerülő kérdés a transzformációs termékek toxikológiai megítélése. Kétségkívül a metabolitok a növényben elsősorban detoxifikációs céllal keletkeznek, ám azokat az élelmi növényekkel együtt elfogyasztjuk. Számos esetben kimutatták, hogy a konjugált toxikus vegyületek az emberi/állati emésztés során hidrolízist szenvednek, a felszabadult natív vegyületek (anyavegyület) toxikus reakciót váltanak ki [9]. Azáltal, hogy a metabolitok a növényi szövetben maradnak, a fogyasztói kitettség szempontjából foglalkoznunk kell velük, ezért szermaradék vonatkozásában az anyavegyületekéhez hasonlóan releváns anyagoknak tekintendők.

A metabolitok helye a maradékanyag-szabályozásban

A növényvédő szerek engedélyezését szigorú ellenőrzési vizsgálatok kísérik, és ezek alapján előírják a maradékanyagok maximálisan megengedhető határértékeit is (MRL: maximum residue limit, 396/2005/EU rendelet). A szermaradék definíciójának tehát mindazon kémiai formára vonatkoznia kell, melyek toxikológiai szempontból relevánsnak tekinthető, ezáltal számos metabolitra is. Az európai gyakorlatban ez a szemlélet peszticid vonatkozásában már megjelent, hiszen az MRL mg/(nyers termék kg) hányadosban kifejezett számérték a hatóanyagok mellett néhány esetben annak jól definiált, releváns metabolitjára is vonatkozik. A releváns metabolit a definíció értelmében olyan metabolit, amely biológiai hatását tekintve az anyavegyülethez hasonló tulajdonágú (biológiai aktivitása eléri vagy meghaladja az anyavegyület biológiai aktivitásának 50%-át) és/vagy toxikológiai/ökotoxikológiai szempontból súlyos/elfogadhatatlan tulajdonságokkal rendelkezik (mutagén, genotoxikus, reprotoxikus) [10]. A relevancia eldöntése érdekében toxikokinetikai vizsgálatokat végeznek már a készítmények engedélyezése során, feltérképezik a megjelenő metabolitokat, majd ezek toxicitását is tesztelik [11]. A metabolitok keletkezése és azok toxicitása azonban sok tényező együttes hatásának eredménye, ezért számos bizonytalanság nehezíti a feladatot.

A mikotoxin-maradék szabályozása az Európai Unióban, így hazánkban is néhány anyavegyületre és mátrixra terjed ki (1881/2006/EK rendelet). Metabolitok tekintetében – tudományos ismeretek hiányában – eddig egyetlen esetben találkozunk határérték-szabályozással: az aflatoxin B1 tehénben metabolizálódva aflatoxin M1 me-

tabolitot eredményez, amely a tejben kiválasztódva toxikus kockázatot jelent a fogyasztókra [12].

A metabolit-maradékanyag szabályozásának nehézségei

Mind a mikotoxin-, mind a peszticid-maradékanyag szabályozásában sürgető igény mutatkozik a metabolomikai megközelítésre, mégis számos nehézség áll az objektív állásfoglalás útjába. Ezek közül mutatunk be néhányat.

A metabolitok azonosítása

A méreganyagokra irányuló toxikológiai vizsgálatok gyakran nem a valódi kijuttatási/megjelenési körülményeket tükrözik. Ezeket a kísérleteket talajban, növényben, állati szervezetekben is elvégzik radioaktív, jelzett izotópanalógokkal. A fő kérdés az, hogy a laboratóriumi körülmények során keletkező metabolitok vajon *in vivo* is létrejönnek-e. A metabolitok élőlény-specificitását is számításba kell venni: növényben eltérő kémiai szerkezetű degradációs termékekre kell számítanunk, mint például az azokkal táplálkozó, számunkra pedig táplálékul szolgáló állati szervezetekben. A növényeken belüli fajspecifitás is jellemző: búza növényben például a **2. ábrán** bemutatott floraszulam-degradáció gyors, gyomnövényekben lassú. Ez a növényvédelmi szempontból előnyös tulajdonság lehetőséget ad a hatóanyag szelektív alkalmazására búzakultúrában, ugyanakkor rávilágít arra a tényre, hogy a növényi fajtól függően a metabolitok előfordulása nagy különbségeket mutat. Továbbá, a metabolitok minősége és mennyiségi előfordulása erősen függ a környezeti körülményektől is: a mezőgazdasági és növényvédelmi gyakorlattól, a kijuttatás/megjelenés idejétől és koncentrációjától, a termény típusától stb.

Itt fontos megemlíteni egy figyelmet felhívó összefüggést a kémiai gyomirtás és a mikotoxin metabolitok megjelenése között. A gyomirtó szerekben gyakran alkalmaznak olyan anyagokat, melyek a kultúrnövényben a hatáskifejtés helyén csökkentik egy herbicid koncentrációját. Specifikusan a hatóanyagok mellé és adott kultúrában használatosak, szaknyelven ezeket az anyagokat safenernek, antidótumnak vagy ellenanyagnak nevezzük. Ez a hatás több módon érhető el, leggyakrabban a metabolizációs enzimek (pl. citokróm-oxidázok, glutation-transzferáz) aktivizálása által a hatóanyag transzformációját segítik elő, ezáltal védve a kultúrnövényt a növényirtó hatástól. Feltételezések szerint – a metabolizáló enzimek kémiai specificitásának hiánya miatt – egyéb szennyezők, például a mikotoxinok transzformációit is elősegítik, azaz mintegy „maszkolják” a toxinokat a mezőgazdasági termelés során. Ha ez a folyamat további bizonyítást nyer, felkiáltójelet ragaszt a toxin-metabolitok szabályozási feladataihoz.

Az izoméria hatástani szerepe

A metabolitok jellemzésében további kérdést vet fel a sztereoizoméria lehetősége. Ugyanis, mint Kajtár Márton tanár úr „Változatok négy elemre” c. könyvében írta: „az élővilág királis”, ezért nem lehet ez másképp az élővilág működésére ható vegyületekkel sem. Egy vagy több aszimmetrikus szénatom jelenléte a molekulában optikai izoméria lehetőségét kínálja. Becslések alapján az agrokemikáliák negyede tartozik ebbe a csoportba, mikotoxinok között is több vegyületnél találkozunk ilyen lehetőséggel **(3. ábra)**. Az enantiomereknél, de még inkább a diasztereomerek esetében várható a biológiai hatás különbözősége. A mai szintetikus kémia fel van készülve az enantiomer-tiszta (vagy enantiomer-dúsított) agrokemikáliák gyártására, mely által növelhető a hatékonyság, csökkenthető a szermaradék mennyisége. Például a piretroidok közé sorolt rovarölő hatású vegyület a lambda-cihalotrin, amely dúsított izomer formája két biológiailag aktív diasztereomer párnak, és ezek bizonyítottan nagyobb biológiai hatékonyságú térszerkezetek. Bartók Tibor és munkatársai 29 fumonizin-izomert mutattak ki *F. verticillioides* izolátummal fertőzött rizstenyészet kivonatában [13].

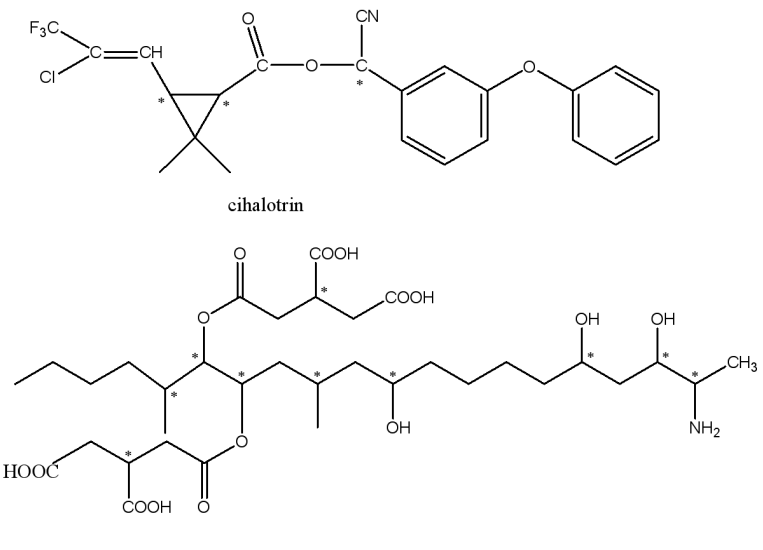
Bizonyítást nyert, hogy a sztereokémiai arány a metabolizmussal megváltozhat. A talidomid vegyület az ötvenes évek végén Németországban került piacra mint a Contergan nevű, vény nélkül kapható, nyugtató és terhességi hányingert mérséklő humán gyógyszer hatóanyaga. Elterjedése után, a 60-as években megnőtt a fejletlen végtaggal született újszülöttek száma. Bár a készítménybe a racém összetételű hatóanyag került, vizsgálatok szerint az S-enantiomer tehető felelőssé a teratogén hatásért, ugyanis ez a forma képes a DNS guanin-gazdag régiójával reakcióba lépni. Az enantiomertiszta R-módosulattól nem vártak ilyen hatást, azonban kiderült, hogy az *in vivo* az S-enantiomerré képes átalakulni, ezáltal szintén genotoxikus hatásúvá transzformálódik.

Tovább bonyolítja a kérdést az az eshetőség, amikor a metabolizációs folyamatok során alakul ki a királis centrum (prokirális szénatomból), vagy az izomerek szelektív módon metabolizálódnak.

Metabolitokra irányuló toxikológiai vizsgálatok

Amennyiben a metabolitok feltérképezése megtörtént, toxikológiai megítélésük alapján döntenek a relevancia kérdéséről. Az Európai Unió által 2002-ben létrehozott Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság (European Food Safety Authority, EFSA) feladatai közé tartozik független tudományos szakvélemény nyújtása az élelmiszerekkel kapcsolatos meglévő és újonnan felmerülő szennyezőkkel kapcsolatos kockázatról. Mivel a metabolitok száma egy méreganyag esetén több tíz is lehet, a mindenre

3. ábra. Optikai izoméria lehetőségei cihalotrin *(peszticid)* és fumonizin B1 *(mikotoxin)* esetén



kiterjedő állatkísérletes modellek nagy költség- és időráfordítással járnának. Az EFSA legújabb iránymutatásában egyértelműen támogatja a nem állatokon végzett kísérleti módszereket és az egyéb kockázatértékelési stratégiák alkalmazását, helyette minden egyéb tudományos eszköz használatát javasolja, amely alapján toxikológiai vélemények formálhatók. A jogszabály szerint: „Támogatni kell a nem állatokon végzett vizsgálati módszereket, hogy az emberek szempontjából mérvadó biztonsági adatokkal szolgáljanak, és hogy felváltsák a jelenleg használt, állatokon végzett vizsgálatokat" [14]. Tény, hogy ezek a predikciók bár segítik a kockázatbecslők munkáját, döntéshozatal alapjául nem szolgálhatnak. Továbbá a sztereoiziméria kérdése ezekben a számításokban sem szerepel.

A mikotoxin- és peszticid-metabolitok méréstechnikái

A fentiek alapján tehát és a nehézségek ellenére mind az általános monitoring céljára, mind az élelmiszer-kockázatbecsléshez a toxikus élelmiszer-szennyezők mellett azok releváns metabolitjainak minőségi és mennyiségi meghatározása is szükséges. Az élelmiszer-szennyezők metabolikus szemléletű (metabolomikai) megközelítése speciális látásmódot igényel abban a tekintetben, hogy ismert szennyező ismeretlen módosulatát keressük olyan komplex mátrixokban, mint a növényi és állati termékek. A feladat Achilles-sarka a minta-előkészítés, hiszen a biotranszformáció egyrészt megváltoztatja a metabolit fiziko-kémiai jellemzőit (polaritását, sav-bázis karakterét), másrészt a metabolit és a növény között erősebb kölcsönhatások is létrejöhetnek a transzformációs termékek térbeli elkülönítése (kompartmentalizáció) miatt. Ezért a konvencionálisan alkalmazott kinyerési és mintatisztítási technikák felülvizsgálatra szorulnak.

Az anyavegyületek méréstechnikája manapság már többé-kevésbé rutinszerűen kidolgozott mindkét tématerületen. Általánosságban jellemző a multikomponenses megközelítés, hiszen a regisztrált peszticid-hatóanyagok száma jelenleg az Európai Unióban 1378. Mikotoxinok tekintetében a vegyületek száma hasonló nagyságrendű, az élénk kutatásnak köszönhetően folyamatosan bővül. Ilyen mennyiségű mérendő vegyület egy mintában csak kompromisszumokkal felállított sok-komponenses mintaelőkészítéssel és méréstechnikával mérhető. Az ebből kieső vegyületekre egyedi módszerek kidolgozása szükséges, jelentősen terhelve a rutin monitoringmunka költségeit. Az analitikai módszert illetően ma már a kiemelkedő szelektivitású elválasztástechnika és tandem tömegspektrometria kapcsolt rendszerek terjedtek el. [15]. Az élelmiszertudományt képviselő felsőoktatási műhelyeknek fontos feladata a hallgatók felkészítése az ilyen rendszerek rutinszerű üzemeltetésére [16].

Mintaelőkészítés céljára szintén vannak rutin protokollok, leginkább a peszticid-analitika területén. A „QuEChERS" mintaelőkészítéses technika névadója mozaikszó (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), 2003 óta a leginkább elterjedt módszer a növényvédőszer-maradékok analitikájában [17]. Az anyavegyületek többségénél és néhány metabolitnál is jó kinyerési hatásfokkal (70–120%) alkalmazható [18]. Alapja a szerves oldószerrel végzett extrakció, melyet tisztítási lépések követnek. Ez utóbbi lépések rendkívül fontosak a ng/g nagyságrendben előforduló szennyezőanyagok kvantitatív meghatározásában. A tisztítási lépéseket mintamátrixtól függően kell alkalmazni, de növényi termékeknél a protokoll hasonlóan alakul: kisózással eltávolítjuk a vízben oldott poláris alkotókat, a szerves savak megkötésére bázikus felületű (pl. primer-szekunder amin, PSA), növényi színanyagokra szénalapú (GCB) szorbenseket használunk például.

A metabolitok analízisénél a méréstechnika olyan módon változik, hogy az ismeretlen vegyületek azonosítására nagy felbontású rendszereket csatolunk a HPLC mögé, például a hibrid (pl. Q-TOF) tömegspektrometriát. Az elválasztástechnikai módszer ez esetben kevésbé a vegyületek egymástól való elválasztását, sokkal inkább a zavaró mátrixkomponensektől való elválasztást szolgálja. A mintaelőkészítés során ugyanis a tisztítási lépések nem használhatók ugyanolyan bátorsággal, mint az anyavegyületek esetén, hiszen a metabolitok várhatóan polárisabbak, valamint – főleg halogén tartalmuknak köszönhetően – a hidroxil-csoportok savi karaktere olyannyira megnőhet, hogy a bázisos szorbensek ezeket is megkötik. Metabolomikai analízisben a fentiek miatt sokkal inkább elterjedt a tisztítási lépések teljes elhagyása, azaz a „dilute-and-shoot" technika. Ez esetben csupán egy kompromisszumos oldószer-összetételt kell kijelölni (sokszor ez is nehéz), és ezzel végezni az extrakciót. Az extraktum hígítása után (mátrixhatás csökkentése) az oldat mérésre kész, injektálható. Hátránya, hogy a mintamátrix jelentős (kioldható) része az extraktumban marad, erősen terhelve a méréstechnikát mind kimutathatóság, mind szennyezés szempontjából.

*

Kutatócsoportunk metabolitokra irányuló módszerek fejlesztésén dolgozik, melyeket élelmiszer-mintákon tesztelünk [19]. Célunk, hogy az átváltozóművészeket mihamarabb tetten érjük, azonosítsuk, hogy esetleges bűnösségüket felsőbb szervek megállapíthassák.

Köszönetnyilvánítás. A tanulmány alapjául szolgáló kutatást az Emberi Erőforrások Minisztériuma által meghirdetett Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Program (1783-3/2018/FEKUTSTRAT) támogatta, a Szent István Egyetem növénynemesítés, növényvédelemmel kapcsolatos kutatások tématerületi programja keretében.

IRODALOM

[1] Cs. Soeroes, W. Goessler, K. A. Francesconi,E. Schmeisser, R. Raml, N. Kienzl, M. Kahn, P. Fodor, D. Kuehnelt, Journal of Environmental Monitoring (2005) 7, 688–692.
[2] W. Kraemer, U. Schirmer, P. Jeschke, M. Witschel, Modern Crop Protection Compounds, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2012.
[3] R. Zhu, N. Liu, L. Yang, Y. Deng, J. Wang, S. Song, A. Wu, Z. Zhoul, J. Hou, Anal. Bioanal. Chem. (2015) 407, 7359–7368.
[4] L. Anfossi, C. Giovannoli, C. Baggiani, Curr. Opin. Biotechnol. (2016) 37, 120–126.
[5] H. G. J. Mol, P. Plaza-Bolaños, P. Zomer, T. C. de Rijk, A. A. M. Stolker, P. P. J. Mulder, Anal. Chem. (2008) 80(24), 9450–9459.
[6] O. Lacina, M. Zachariasova, J. Urbanova, M. Vaclavikova, T. Cajka, J. Hajslova, Journal of Chromatography A (2012) 1262, 8–18.
[7] Cs. Sörös, Növényvédelmi Kémia és Toxikológia, Tantárgyi Segédlet Növényorvos Hallgatóknak, 2018, 150. oldal, kiadás alatt.
[8] M. Loi, F. Fanelli, V. C. Liuzzi, A. F. Logrieco, Toxins. (2018) 9, 111.
[9] F. Berthiller, R. Krska, K. J. Domig, W. Kneifel, N, Juge, R. Schuhmacher, G. Adam, Toxicol. Lett. (2011) 206 (3), 264–267.
[10] Növényvédelmi Módszertani Gyűjtemény: https://elelmiszerlanc.kormany.hu/download/b/01/21000/MGY%20FATE.pdf)
[11] https://portal.nebih.gov.hu/documents/.../29de8dfd-5184-43be-996d-2e1ec19bfae1
[12] www.eur-lex.europa.eu
[13] T. Bartók, Új fumonizin mikotoxinok azonosítása HPLC-MS módszerekkel, Akadémiai nagydoktori thesis, Szegedi Tudományegyetem, 2012.
[14] European Food Safety Authority (EFSA), EFSA Journal (2012) 10(07), 2799.
[15] A. Vass, E. Bujna, Zs. Rapi, Cs. Soros, Follow up metribuzin and its metabolism in Lactobacillus Casei 01 and in cocktail tomato, 8th International Symposium on Recent Advances in Food Analyses, 2017. 11. 7–10., Prague, Czech Republic.
[16] C. Sörös, B. Szíjj, A. László, Hazai és import zöldség és gyümölcs termékek növényvédő szermaradék elemző vizsgálata, Óvári Tudományos Napok, 2016. 11. 10.
[17] M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, F. J. Schenck, Journal of the Association of Official Analytical Chemist (2003) 86 (2), 412–431.
[18] SANTE/11945/2015 Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed.
[19] A. Vass, Cs. Sörös, Development of HPLC-MS methods for identification of triazole fungicide metabolites in fruits and vegetables, 7th International Symposium on Recent Advances in Food Analyses, 2015. 11. 3–6., Prague, Czech Republic.

MKE-HÍREK

Konferenciák, rendezvények

Kozmetikai Szimpózum – 2018

2018. november 22.
Online regisztráció:
https://e-conf.com/kozmetika2018/registration/
TOVÁBBI INFORMÁCIÓK: Schenker Beatrix,
beatrix.schenker@mke.org.hu

Hungarocoat-Hungarokorr – 2018
X. Festékipari Kiállítás és Konferencia

2018. november 27–28.
ELTE, Budapest Pázmány Péter stny. 1/a
TOVÁBBI INFORMÁCIÓK: Schenker Beatrix,
mail@hungarocoat.hu, www.hungarocoat.hu

MKE egyéni tagdíj (2019)

Kérjük tisztelt tagtársainkat, hogy a **2019. évi tagdíj** befizetéséről szíveskedjenek gondoskodni annak érdekében, hogy a Magyar Kémikusok Lapját 2019 januárjától is zavartalanul postázhassuk Önöknek. A tagdíj összege az egyes tagdíjkategóriák szerint az alábbi:

• alaptagdíj:	9000 Ft/fő/év
• nyugdíjas (50%):	4500 Ft/fő/év
• közoktatásban dolgozó kémiatanár (50%):	4500 Ft/fő/év
• ifjúsági tag (25%):	2250 Ft/fő/év
• gyesen lévő (25%):	2250 Ft/fő/év

Tagdíjbefizetési lehetőségek:

- banki átutalással (az MKE CIB banki számlájára: 10700024-24764207-51100005)
- a mellékelt csekken
- személyesen (MKE-pénztár, 1015 Budapest, Hattyú u 16. II/8.)

Banki átutalásos és csekkes tagdíjbefizetés esetén a **név, lakcím, összeg rendeltetése** adatokat kérjük jól olvashatóan feltüntetni.

Ahol a munkahely levonja a munkabérből a tagdíjat és listás átutalás formájában továbbítja az MKE-nek, ez a lista szolgálja a tagdíjbefizetés nyilvántartását.

Előfizetés a Magyar Kémiai Folyóirat 2019. évi számaira

A Magyar Kémiai Folyóirat 2019. évi díja fizető egyesületi tagjaink számára 1400 Ft. Kérjük, hogy az előfizetési díjat a tagdíjjal együtt szíveskedjenek befizetni. Lehetőség van átutalással rendezni az előfizetést a Titkárság által küldött számla ellenében. Kérjük, jelezzék az erre vonatkozó igényüket!

Köszönetet mondunk mindazoknak, akik 2019-ben kettős előfizetéssel hozzájárultak a határon túli magyar kémikusoknak küldött Folyóirat terjesztési költségeihez. Kérjük, aki teheti, 2019-ben is, csatlakozzon a kettős előfizetés akcióhoz.

HUNGARIAN CHEMICAL JOURNAL
LXXIII. No. 11. November

THE EXCITING CHEMICAL WORLD OF FOOD COMPOUNDS

CONTENTS

Bioactive-molecule-based investigations at the Food Science Research Institute (National Agricultural Research and Innovation Center). Part I. Metabolites **334**
RITA TÖMÖSKÖZI-FARKAS, MÁRIA BERKI, ÉVA KÓNYA, MAGDOLNA NAGY-GASZTONYI, ZSOLT ZALÁN, and NÓRA ADÁNYI
Fragrant chemistry. Investigation of the aroma composition in food and beverage **338**
MARIANN CSÓKA and MÁRIA AMTMANN
Dietary phenolics. A diverse group of molecules **345**
LÁSZLÓ ABRANKÓ
Amino acids and biogenic amines in the light of food quality and safety **351**
LIVIA SIMON-SARKADI, ZSUZSANNA MEDNYÁNSZKY, DÁVID TOLDI, GÁBOR ZS. NAGY, and GÁBOR KOCSY
Research on the bioactive compounds of cereals **356**
MARIETTA K. SZENTMIKLÓSSY, ANNA L. BAGI, BALÁZS H. VARGA, MARIANNA RAKSZEGI, SÁNDOR TÖMÖSKÖZI, and KITTI TÖRÖK
The art of transformation: pesticide metabolites and masked mycotoxins in food **360**
EMESE VARGA and CSILLA SÖRÖS

UNICAM
Magyarország Kft.

1144 Budapest, Kőszeg utca 27.
Telefon: +36 1 221 5536 • Fax: +36 1 221 5543
E-mail: unicam@unicam.hu • Web: www.unicam.hu

„Az Ön GLP partnere”

Thermo Scientific:

Thermo SCIENTIFIC DISTRIBUTOR

- AA, ICP-OES és ICP-MS spektrométerek
- ED-XRF készülékek
- Kompakt NMR spektrométerek
- UV/látható spektrométerek
- Automata fotometriás analizátorok
- C, H, N, S, O elemanalizátor
- FTIR, Raman és NIR spektrométerek, mikroszkópok
- Hordozható Raman, NIR és XRF spektrométerek
- GC, kvadrupol GC/MS és GC/MS/MS
- Automatizált SPE és ASE mintaelőkészítők
- HPLC, UHPLC, nano-LC
- Kvadrupol és ioncsapdás LC/MS
- Orbitrap hibrid HR/AM LC/MS
- Ionkromatográfok
- Kromatográfiás oszlopok, kiegészítők és fogyóanyagok

Olympus:

OLYMPUS
Your Vision, Our Future

- Mikroszkópok

Hitachi:

HITACHI

- Elektronmikroszkópok

SOTAX:

sotax
Solutions for Pharmaceutical Testing

- Tablettavizsgáló berendezések

PS Analytical:

- Atomfluoreszcenciás Hg, As, Se, stb. analizátorok

Trace Elemental Instruments:

- TN, TS, TX, AOX meghatározók

HunterLab:

- Színmérő készülékek

Peak Scientific:

- Gázgenerátorok

iX Cameras:

- Nagysebességű kamerák