



Élelmiszertudományi Kar

Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszék

**KAKAÓPOROK ILLÉKONY KOMPONENSEINEK GC-MS VIZSGÁLATA A
ZSÍRTARTALOM FÜGGVÉNYÉBEN**

TDK DOLGOZAT

Herczeg Eszter

Táplálkozástudományi MSc. II. évfolyam

Témavezető: Csóka Mariann, egyetemi tanársegéd

Budapest

2014

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	1
Rövidítések jegyzéke.....	3
1. BEVEZETÉS	4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1. A kakaó növény és termése	5
2.1.1. A kakaó növény	5
2.1.3. A kakaóbab	6
2.1.4. A kakaó élettani hatásai	7
2.2. A kakaóbab feldolgozása, a kakaópor előállítása	8
2.2.1. Fermentálás, szárítás	8
2.2.2. Pörkölés.....	9
2.2.3. Durvaaprítás és hántolás	10
2.2.4. Finomaprítás	10
2.2.5. Kakaópor gyártás.....	11
2.3. A kakaópor aromaanyagai	11
2.4. Az aromaanyagok analízise	12
2.4.1. Az analízis általános elve	12
2.4.2. A vízgőzdesztilláció	12
2.4.3. A gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS)	12
3. CÉLKITŰZÉS.....	15
4. ANYAG ÉS MÓDSZER.....	16
4.1. A vizsgálat helyszíne	16
4.2. Vizsgált minták	16
4.3. Mintaelőkészítés.....	16
4.4. Műszeres mérés.....	17
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS	18
5.1. Az eredmények kiértékelésének módja	18

5.2. A zsírszegény kakaóporok aromakomponensei.....	19
5.3. A zsíros kakaópor aromakomponensei.....	24
5.4. Az aromaösszetétel változása a zsírtalanítás során	25
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	30
Irodalomjegyzék.....	32
Melléklet.....	34

Rövidítések jegyzéke

GC-MS - gázkromatográfia-tömegspektrometria

ICCO - International Cocoa Organization

ISTD - belső standard

PTRI – programozott hőmérsékleti retenció index

RRT – relatív retenció idő

1. BEVEZETÉS

A kakaó (*Theobroma cacao* L.) az egyik legrégebben ismert és termesztett kultúrnövény. Közép- és Dél-Amerikában őshonos, története szorosan összefonódik a terület ősi civilizációinak történetével, az olmékokkal, majákkal, aztékokkal. A „kakaó” szó valószínűleg az olmékok „kakawa” szavára vezethető vissza, ez volt a növény első írásos említése. Jellegzetes felépítése - különösen a szárról közvetlenül növő virága - miatt ez a növény a maja hieroglifákon is könnyen felismerhető (Cozier et al., 2012). Európába valószínűleg Kolumbusz hozta a növényt, és innen terjedt el a világ minden tájára. Mára már más forró égővi területeken, Afrika és Ázsia számos országában is nagy mennyiségben termesztik. A világ legnagyobb kakaóbab termelő országai jelenleg Elefántcsontpart, Ghána és Indonézia (ICCO, 2013a).

A növény magját, a kakaóbabot feldolgozva két közti terméket: kakaóvaját és kakaómasszát, illetve ezekből két végterméket: kakaóport és csokoládét állítanak elő. Bár a kakaóbab számos jelentős élettani hatással is rendelkezik – alkaloidjainak köszönhetően élénkítő hatású, polifenoljai miatt pedig egészségvédő funkcióval is bír –, a belőle készült termékeket mégis leginkább élvezeti- és nem elsősorban tápértékük vagy egészségügyi hatásuk 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 % kakaóvaj tartalmúak, míg az alacsonyabb zsírtartalmúak esetén ez az érték csupán 10-12 %. A magasabb kakaóvaj tartalmú termékek illata a laikus fogyasztók számára is érzékelhetően kellemesebb, aromásabb.

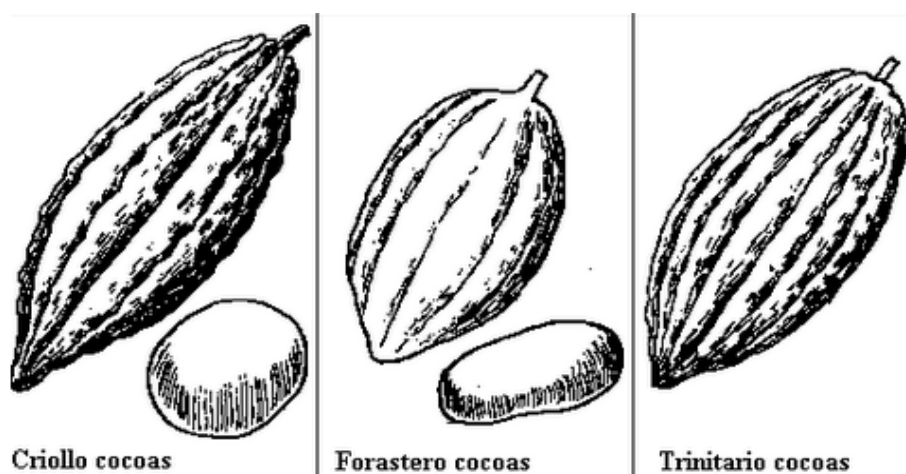
Dolgozatomban különböző zsírtartalmú kakaóporok aromatulajdonságait határoztam meg, és a különbségeket a kakaóporok zsírtartalmának függvényében hasonlítottam össze. Munkám során arra a kérdésre keresem a választ, hogy a feldolgozás/zsírtalanítás milyen módon befolyásolja a kakaópor illatösszetételét, azaz a jelenlévő illatkomponensek mennyiségét illetve arányát.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A kakaó növény és termése

2.1.1. A kakaó növény

A kakaófa (*Theobroma cacao* L.) trópusi növény, a közép- és dél-amerikai esőerdőkből ered, eredeti termőhelye Dél-Mexikó, Guatemala, Belize és Honduras területétől egészen az Amazonas völgyéig terjed. A mályvafélék (*Malvaceae*) családjába tartozik, 4-8 m magas örökzöld fa. Levelei sötétzöldek, 20-25 centiméter hosszúak, jellegzetes virágai a fa törzséről szár nélkül nőnek, színük fehér, sárgás vagy rózsaszín. Egy fa évente 20-50 db gyümölcsöt terem, a termés 4-8 hónap alatt fejlődik ki (Cozier et al., 2012; Herényi, 1993). Három alapvető típusát különböztetjük meg (1. ábra): a criollót, a forasterót és a trinitariót (Cozier et al., 2012).



1. ábra: A criollo, forastero és trinitario kakaófajták
Forrás: www.chocolatao.com

A **criollo** (spanyolul: őshonos) fajta főleg Panamától északra őshonos. Termése szemölcsös, hosszúkas, barázdált. Öt mélyen, vagy kevésbé mélyen kirajzolódó hosszanti barázda jellemzi, héja fehér. A gyümölcs jellegzetesen csúcsos. Ovális magjai lazán ágyazódnak a gyümölcshúsba. A sziklevelek fehérek (Mohos, 1993). A **forastero** (sp.: idegen eredetű) fajta, mely Dél-Amerikában őshonos, Ecuadorban, Kolumbiában, Surinamében és Braziliában terjedt el. Gyümölcse kerek, sima és kemény, nincs csúcsa. A magok szorosan egymás mellett vannak a gyümölcshúsban, háromszög alakban helyezkednek el. A sziklevelek ibolyaszínűek (Mohos, 1993). A harmadik típus egy hibrid fajta, a **trinitario**, amely Trinidadból ered, de ennek gyakorlati jelentősége viszonylag kicsi (Cozier et al., 2012).

2.1.2. A kakaó termesztése és felhasználása

Bár a kakaófa Amerikából származik, mára már Afrika és Ázsia egyes országaiban is nagy területen termesztik. A három fajta közül napjainkban - lévén a legkevésbé igényes mind közül - a legelterjedtebb a forastero. Ezt a típust világszerte termesztik, főleg Elefántcsontparton, Ghánában, Nigériában, Indonéziában, Brazíliában és Kamerunban (Cozier et al., 2012). Természetesen a másik két változatot is termesztik, különösen, mert ez a két fajta (leginkább a criollo) jobb ízű és illatú, tehát jobb minőségű kakaótermékeket ad (Leung & Foster, 1996), bár lényegesen érzékenyebb, igényesebb a termesztési körülményekre, mint a forastero. A kakaóbabból készülő két legfontosabb köztes termék a kakaómassza és a kakaóvaj, melyek felhasználásával állítják elő a kakaóport és a csokoládét.

2.1.3. A kakaóbab

A kakaóbab a kakaófa magja. A magok 4-5 cm hosszúak, 1,5 cm szélesek és 4-5 mm vastagok (Tóth, 2007). A kakaóbab tömegének kb. 10-14 %-át teszi ki a héj. A magbelső, ami tehát az össztömeg 86-90 %-át alkotja két sziklevélből és a csírából áll. A sziklevelek fontos feladata a tápanyagtárolás, ami csírázáskor az első két levél kifejlődését segíti. Ez a tápanyag a zsír, azaz a kakaóvaj (Afoakwa, 2010; ICCO, 2012). A sziklevelek kétféle parenchima sejtet tartalmaznak. Az egyik típus főleg a zsír és más makrotápanyagok raktározásában játszik szerepet. A fermentálatlan, szárított nyugat-afrikai forastero kakaóbab összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat A forastero kakaóbab összetétele (Afoakwa, 2010)

Összetevő	Szárított kakaóbab %-a
Sziklevél	89,60
Maghéj	9,63
Csíra	0,77
Zsír	53,05
Víz	3,65
Hamu	2,63
<i>Szénhidrát</i>	
Glükóz	0,30
Szacharóz	1,58
Keményítő	6,10
Pektin	2,25
Vízben nem oldódó élelmi rost	2,09

A szárított kakaóbab teljes tömegének nagyjából felét teszi ki a kakaóvaj, melynek pontos mennyisége és tulajdonságai (pl. olvadáspont, szilárdság) a kakaó fajtájától és a környezeti tényezőktől függ. A forastero esetében ez az érték 53 %. Egy másik fontos tápanyagcsoport a szénhidrátok: a szárított kakaóbab 6-7 %-át alkotja a keményítő, 1-2 %-a glükóz illetve szacharóz. A kakaóbab kb. 2 % vízben oldódó (pektin) és szintén 2 % vízben nem oldódó rostot, azaz összesen 4-5 % ételmi rostot tartalmaz (Afoakwa, 2010; ICCO, 2012).

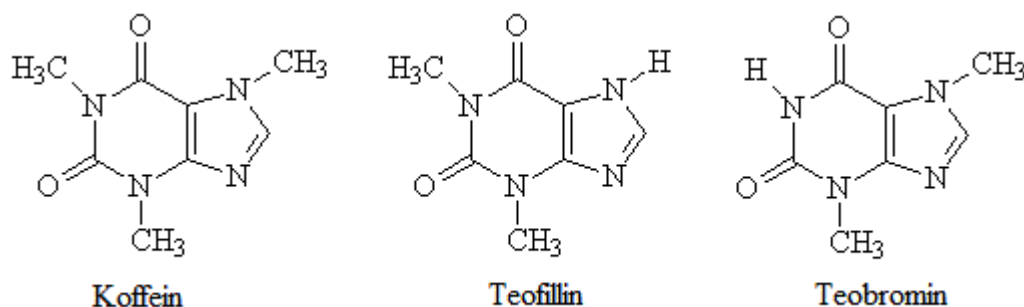
A másik típusú parenchima sejt alkaloidokat és polifenolokat tartalmaz. A polifenolokat tároló sejtek színe fehértől liláig terjedhet, az összes antocianin tartalomtól függően. A polifenolok és alkaloidok (teobromin és koffein) a kakaóbab tömegének 14-20 %-át teszik ki. Így tehát bizonyos ízért és illatért felelős vegyületek meghatározzák a magbelső színét is (Afoakwa, 2010).

A polifenolok 3-7%-át teszik ki a katechinek. A legnagyobb arányban jelenlévő katechin a (-)-epikatechin, az összes polifenol tartalom kb. 35 %-át adja, és mennyisége 34-43 mg/g között mozog, mind a criollo, mind a forastero zsírtalanított kakaóbabban (Kim & Keeney, 1984). Az antocianin frakció 4 %-os részesedésével a legkisebb mennyiségben jelenlévő csoport, főként cianidin-3- α -L-arabinozidból és a cianidin-3- β -D-galaktozidból áll. A procianidinek csoportja, amit nagyrészt flavan-3,4-diolok alkotnak, 58 %-kal a legnagyobb részesedésű polifenol frakció (Afoakwa, 2010). A polifenolok mellett a kakaóbabban purinszármazékok, alkaloidok és hidroxifenolok is találhatóak. Mindezen vegyületek jelentősége abban áll, hogy a cukrokkal és aminosavakkal történő reakciójukkal a fermentáció során alakulnak ki a jellemző szín-, aroma- és ízanyagok (Afoakwa, 2010).

2.1.4. A kakaó élettani hatásai

A kakaóbab élettani szempontból legjelentősebb vegyületcsoportjai az alkaloidok és a polifenolok. A kakaóbab két legfontosabb alkaloidja a teobromin és a koffein, melyek a 2. ábrán láthatóak, ezek mellett nyomokban teofillint is tartalmaz. A fermentált, pörkölt kakaóbab kb. 0,3 % koffeint tartalmaz. A koffein serkenti a szív működést, az anyagcserét és a légzést, javítja az agy vérrellátását, így csökkenti a fáradtságot, viszont rontja a gyomor vérrellátását, így étkezés után fogyasztva kevésbé fejti ki a hatását. A 300 mg-nál nagyobb koffeinbevitel inverz hatást vált ki, bár a kakaópor nem túl magas koffeintartalma miatt ilyen mennyiségben történő bevétele kakaótermékekkel nem gyakori. A teobromin kb. 2 %-ban van jelen az erjesztett, pörkölt kakaóbabban, ezzel a kakaó legjelentősebb alkaloidja. Hatása a koffeinéhez hasonló, de annál jóval enyhébb. A központi idegrendszer és a harántcsíkolt

izmok működését fokozza, de különösebb szív-érrendszeri hatást nem vált ki. Értágító hatása miatt jó vízajtó (Csapó & Csapó, 2003; Tóth, 2007).



2. ábra A kakaóbab alkaloidjai

A kakaóbab polifenoljainak szintén jelentős egészségre gyakorolt hatást tulajdonítanak. Mind a flavonolok, mind a katechinek csökkentik a kardiovaszkuláris megbetegedések kockázatát azáltal, hogy erősítik az érfalat illetve gátolják a koleszterin lerakódást. Antioxidáns hatásuknak köszönhetően csökkentik többek között a rák kockázatát. A procianidinek csökkentik a pro-inflammatorikus faktorok képződését, tehát gyulladáscsökkentő hatásúak (Cozier et al., 2010; Efraim et al., 2011).

2.2. A kakaóbab feldolgozása, a kakaópor előállítása

2.2.1. Fermentálás, szárítás

A kakaóbab kiválogatását követően a feldolgozás első lépése a fermentálás. A fermentálás célja a magokon maradt gyümölcshús eltávolítása, és a kakaó aromájáért felelős illatanyagok kialakítása. A fermentáció során a magas hőmérséklet, élesztőgombák (alkoholos erjedésért felelősek), és baktériumok (tejsavas erjedésért felelősek) hatására a kakaóbab összetevői lebomlanak: a szacharóz glükózzra és fruktózzra, a fehérjék aminosavakra, a polifenolok pedig kinonokra bomlanak. Ezek a folyamatok alapvető fontosságúak a kakaó illatának és ízének kialakításában. A fermentáció és a pörkölés együttesen felelősek a kakaótermékekben lévő aromaanyagok mennyiségéért és minőségéért (Afoakwa, 2010; Mohos, 1993). A fermentációt nagy fából készült dobozokban vagy kosarakban végzik. A frissen szüretelt kakaóbabot egyszerűen rárétegezik a legfelső rétegre, így az folyamatosan lejjebb kerül, ahol a magas hőmérséklet miatt megindul a fermentáció. Az anaerob körülményeket letakarással biztosítják, amihez például banánleveleket használnak. A folyamat forastero babok esetében 5-6 napig tart, míg criollo babok esetében elegendő 1-3 nap (Afoakwa, 2010).

A fermentálást követően a kakaóbab nedvességtartalma csaknem 60 %, amit a szállításhoz csökkenteni kell, tehát a következő lépés a szárítás. Ennek során alakul ki a magbelső sötétbarna színe, és szerkezete is lazábbá válik. A szárítást nagy asztalokon vagy a földön kiterítve végzik 6-8 napon keresztül. A folyamat végére a kakaóbab nedvességtartalma 7-8 %-ra csökken (Afoakwa, 2010; Mohos, 1993). Szárítás során a vízzel együtt az illékony vegyületek egy része is távozik a kakaóbabból (Páramo et al., 2010). Egy vizsgálat során mexikói forastero kakaóbabokat fermentáltak 2, 4, 6 illetve 8 napig, majd szárították őket 60, 70 illetve 80 °C-on. Az derült ki, hogy a 8 napig tartó fermentáció nem feltétlenül van jó hatással a kakaó aromájára, a kakaóbab túlerjed. A 6 napos fermentálás optimális a minőség szempontjából. A szárítási hőmérséklet viszont nem volt különösebb hatással az aromatulajdonságokra (Rodriguez-Campos et al., 2012). Szárítás után a kakaóbabot zsákokba teszik, és a másodlagos feldolgozás helyére szállítják. A további feldolgozás előtt szitákkal, kefékkel és egyéb berendezésekkel megtisztítják, mágnesekkel eltávolítják az idegen anyagokat. A tisztítás után sterilizálásra kerül sor, hogy elpusztuljanak a patogén mikroorganizmusok, amelyekkel a begyűjtés illetve fermentálás során érintkezett a kakaóbab. A sterilizálás egyes esetekben történhet a pörkölés után is (Afoakwa, 2010).

2.2.2. Pörkölés

A sterilizálást követő feldolgozási művelet a pörkölés (hagyományos eljárás), vagy ezt megelőzheti az alkalizálás (holland eljárás). A pörkölés a kakaóbab feldolgozásának legfontosabb lépése. Pörkölés során keletkeznek a fermentáció során kialakult prekursorokból a kakaó aromáját meghatározó vegyületek. Tehát a jól elvégzett pörkölés jó minőségű terméket fog eredményezni, ami azt jelenti, hogy ez a lépés határozza meg az egész feldolgozás gazdaságosságát is. A pörkölés során a hőmérséklet 90 °C és 170 °C között változhat az eljárástól függően, időtartama pedig 30-50 perc, a kakaó fajtájától függően (Afoakwa, 2010). A folyamat során változáson esnek át az illékony aldehidek, ketonok, pirazinok, alkoholok és észterek is. Ezzel szemben az alkaloidok, a polifenolok és a zsírok szinte változatlanok maradnak (Minifie, 1989).

A pörkölés során számos fontos változás megy végbe a kakaóbabban:

1. A héj fellazul.
2. A további nedvességtartalom csökkenés során kialakul a végső 2 %-os érték.
3. A sziklevelek porhanyósabbak lesznek, és kialakul végső színük.
4. Tovább csökken a mikroorganizmusok száma, ily módon mennyiségük eléri az élelmiszerekben megengedett szintet.

5. Denaturálódnak a fehérjék, és lebomlanak az aminosavak.
6. A redukáló cukrok is lebomlanak. Az aminosavak és a redukáló cukrok részvételével Maillard reakció játszódik le, mely folyamatnak a sziklevelek barnulásában van szerepe.
7. Illékony savak és egyéb olyan anyagok távoznak, amelyek hozzájárulnak a savassághoz és a keserűséghez. Ez a változás a víztartalom csökkenéssel áll összefüggésben, és nagymértékben javítja a kakaópor ízét.

A Holland eljárás kidolgozása (1928) van Houten nevéhez fűződik. A folyamat a kakaótöret alkalizálását jelenti. Ez abból áll, hogy a zúzott kakaóbabot valamilyen alkalikus oldattal, például kálium- vagy nátrium-karbonáttal összekeverik. Így a kakaóbab enyhén savas, 5,2-5,6 körüli pH-ja semlegesséig, 6,8-7,5-ig emelkedik, a pontos értéket az alkalmazott lúg határozza meg. Az eljárás célja elsősorban a szín és az íz módosítása, de a kakaópor vízben történő eloszlatását is elősegíti. A folyamat során az alkáli-oldatot rápermetezik a kakaóbabra, majd lassan szárítják 100 °C alatti hőmérsékleten (Awua, 2002).

2.2.3. Durvaaprítás és hántolás

A pörkölés után a durvaaprításra és a hántolásra kerül sor, mely mechanikus műveletek a kakaóbab kémiai összetételét nem befolyásolják. Céljuk a magbelső szétválasztása a héjtól oly módon, hogy a héjon ne maradjon 2 %-nál több kakaóbélzet, és a kakaóban sem maradjon 2 %-nál több héj. A folyamat során alakul ki a 2-5 mm nagyságú darabokból álló ún. kakaóbab-töret. A hántolás első lépéseként a pörkölt kakaóbabot durvára aprítják, ekkor meglazul a magbelső és a héj mechanikus kapcsolata, majd miután a töretet nagyság szerint osztályozták, szétválasztják a magbelsőt és héjat (Mohos, 1993).

2.2.4. Finomaprítás

A finomaprítás következtében a töretből kialakul a kakaómassza. A kakaómassza fontos jellemzője a részecskefinomság, mely tulajdonság alapján két kategóriába sorolható:

1. a szemcsék 70 µm-nél nem nagyobbak
2. a szemcsék nagysága 70 és 100 µm közé esik, de nem haladja meg a 100 µm-t

A kisebb méretű szemcsék kerülnek majd kakaóporként a kereskedelmi forgalomba. A további feldolgozásra (csokoládégyártásra) szánt kakaómassza esetében megengedett a valamivel nagyobb szemcseméret is (Mohos, 1993).

2.2.5. Kakaópor gyártás

Miután az őrlés során a kakaópor elérte a megfelelő szemcseméretet, porítva lehűtik, így a benne lévő kakaóvaj stabil formába kristályosodik. Ez megakadályozza, hogy csomagolás után zsírfoltok jelenjenek meg, vagy hogy a termék csomósodjon a töltés során. Ezután a szabadon folyó kakaóport szitákon és mágneseken engedik át, és nagy tároló tartályokba ömlesztik vagy többletegű, általában polietilénnel bélelt papírzacskókba csomagolják (Afoakwa, 2010).

2.3. A kakaópor aromaanyagai

A kakaópor aromaanyagainak legnagyobb része a feldolgozás, vagyis a fermentálás, szárítás, pörkölés során keletkezik a makromolekulák bomlása, egymással történő reakciója, illetve a magas hőmérséklet hatására. Ez alól kivételt képeznek a számos növényben természetesen előforduló **terpének**. A kakaóporban jelenlévő **észterek** szénhidrátokból jönnek létre gyűrűzáródási reakcióval. A **pirazinok** a kakaó aromájának egyik legmeghatározóbb vegyületcsoportja. A pörkölt kakaóbab aromájának mintegy 40 %-át ez a csoport alkotja (Serra-Bonvehí, 2005). Más heterociklusos vegyületekkel együtt a pörkölés során keletkeznek, így számos más pörkölt vagy hőkezeléssel előállított élelmiszerben megtalálhatóak, például kávéban, pörkölt olajos magvakban, sült húsokban. Strecker-degradációval jönnek létre (Gasztonyi & Lásztity, 1993). A pirazinok mennyiségét meghatározza a kakaóbab eredete is: Perego és munkatársai (2004) például a kakaóbabok metilpirazin vegyületeinek vizsgálatai során arra az eredményre jutottak, hogy különböző országokból (Ecuador, Ghána, Grenada) származó kakaóbabok aromája azonos körülmények között történő pörkölés után eltérő, az afrikai mintát kevésbé aromásnak találták. További heterociklusos vegyületek, mint a **pirrolok**, **piridinek**, **pirrolidinek**, **furánok**, **oxazolok** is a Maillard reakció során keletkeznek (Afoakwa, 2010). Az **aldehidek** szintén nagyon fontos szerepet játszanak a pörkölt kakaóbab illatának kialakításában. Ezek az illatkomponensek ugyancsak Strecker-degradációval keletkeznek. A kakaóbabban jelenlévő **zsírsavak** egy része is pörkölés során keletkezik. Diab és munkatársai (2014) kutatásaik során arra az eredményre jutottak, hogy a pörkölés során palmitinsav, linolsav, olajsav és sztearinsav is keletkeznek.

2.4. Az aromaanyagok analízise

2.4.1. Az analízis általános elve

Az aromaanyagok analízisének lépései a minta előkészítés, az aromaanyagok kivonása, tisztítása, koncentrálása, majd szétválasztása és meghatározása.

Az illatanyagok kivonásánál az alábbi tényezőket kell figyelembe venni:

- az aromaanyagok egymással is reagálhatnak, így új anyagok képződhetnek, amelyek eredetileg nincsenek jelen az élelmiszerben
- jelen lehetnek illékony, de nem illatos molekulák
- az aromaanyagok nagyon kis mennyiségben vannak jelen, ezért a szennyeződések elkerülése rendkívül fontos
- az illó és nem illó komponenseket nagyon pontosan el kell egymástól választani
- fontos, hogy az aromaanyagok hőre és oxigénre is érzékenyek lehetnek
- figyelembe kell venni továbbá az illékonyságot, a forráspontot, a polaritást, a stabilitást, a koncentrációt, az aromaanyagok megoszlását, és az élelmiszer halmazállapotát is (Lásztity & Törley, 1987).

Az illatanyagok kivonásának legáltalánosabb módja a desztilláció, amely valamennyi illó komponens kinyerésére alkalmas. Az aromakomponensek elválasztására a kromatográfiás módszerek a legalkalmasabbak, ezek közül is a gázkromatográfiának van a legnagyobb szerepe.

2.4.2. A vízgőzdesztilláció

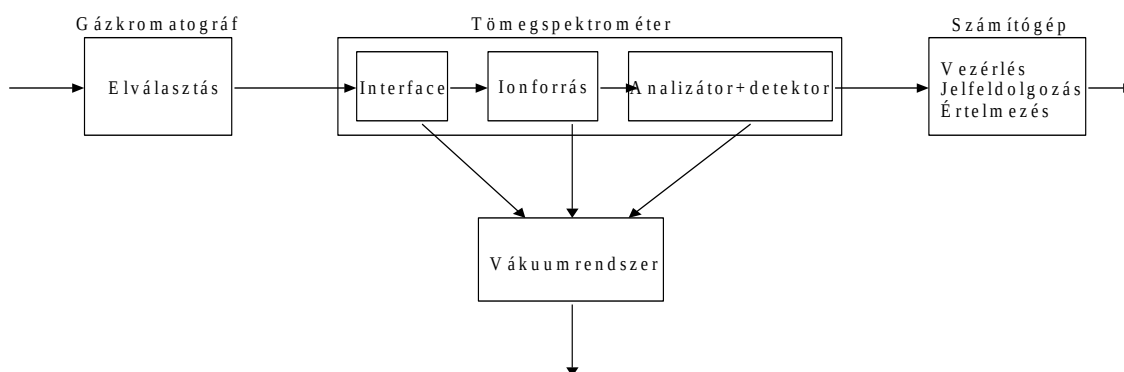
A vízgőzdesztilláció elve, hogy a mintákat víz hozzáadása után felforraljuk, így az illóanyag-tartalom átdesztillál. A vízgőzt kondenzáltatva a szerves fázis sűrűségétől függően a vizes fázis alatt vagy felett helyezkedik el. Az eljárást követően szükség lehet a desztillátum koncentrálására.

2.4.3. A gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS)

A GC-MS egy három egységből álló kapcsolt műszerrendszer, melynek működési elvét a 3. ábra mutatja be. A műszeregyüttesnek három fő eleme van: a gázkromatográf, a tömegspektrométer és a számítógép.

A **gázkromatográf** feladata a minta alkotóinak elválasztása. Tartalmaz egy nagy tisztaságú mozgófázist (inert gáz, általában hélium), egy injektort, ami elpárologtatja a mintát, ami így

az analitikai oszlopra jut az itt belépő vivőgáz segítségével. Az egyenletes hőmérsékletet - mely elengedhetetlen a retenciós idők ismételhetősége érdekében - termosztát biztosítja. Az elválasztás az oszlopon vagy kolonnán történik. Az elválasztás azon az elven alapszik, hogy a különböző komponensek különböző mértékben adszorbeálódnak az oszlopon, tehát az eltérő időben történő deszorpció következtében térben és időben elválasztva érnek a kolonna végére.



3. ábra: A GC-MS módszer logikai váza

A **tömegspektrométer**be az elválasztást követően kerülnek az alkotók. A tömegspektrometria olyan vizsgálati módszer, melynek során ionos részecskéket választunk el fajlagos tömegük szerint, csökkentett nyomáson, elektromos vagy mágneses terek segítségével. Az elválasztott ionok intenzitását folyamatosan mérve, egy ionáram intenzitás - fajlagos tömeg (m/z) függvénykapcsolathoz, a tömegspektrumhoz jutunk, ami a pillanatnyi ionáramok integrálásával készül. Ez a tömegspektrum a minőségi információt jelenti, ugyanis nincs két olyan szerves vegyület, amelyeknek a relatív tömegspektruma azonos lenne. Az egyes molekulákból keletkezett ionok intenzitását a detektor méri, így jön létre a tömegspektrum.

A **számítógép** szerepe összetett. Egyrészt természetesen összehangolja a másik két műszer működését, és szabályozza az egész folyamatot, másrészt pedig leképezi, kiértékelhető formába teszi a mérés eredményét.

A mérés elsődleges eredménye a kromatogram, melynek vízszintes tengelyéről a retenciós idő, függőleges tengelyéről pedig az intenzitás olvasható le. A kapott kromatogramokat kell alaposan elemeznünk, így azonosíthatjuk az oszlopon elválasztott komponenseket. Azt az eredményt, hogy az adott csúchoz tartozó tömegspektrum milyen vegyületet reprezentál, onnan tudjuk meg, hogy a mérés során kapott tömegspektrumot ismert vegyületek ismert tömegspektrumaival hasonlítjuk össze. Ehhez rendelkezünk kell egy adatbázissal

(adatbankkal), amely minél több vegyület tömegspektrumát tartalmazza és olyan kereső programmal, amely a mért spektrumot az adatbankban lévővel össze tudja hasonlítani, s a hasonlóságot valamilyen módon jellemezni tudja. Ha az azonosítási valószínűség eléri vagy meghaladja a 70 %-ot, a komponens biztonságosan meghatározottnak tekinthető (Balla, 1997).

3. CÉLKITŰZÉS

A kakaópor és más kakaótermékek minőségét több tényező is befolyásolja. A nyersanyagként felhasznált kakaóbab fajtája és termőhelye mellett a feldolgozás során alkalmazott technológiai lépések - fermentálás, pörkölés, kémiai kezelés - is fontos szerepet játszik benne, mert a kakaóra jellemző jellegzetes íz- és illatanyagok többsége a feldolgozás magas hőmérsékleten történő műveletei (szárítás, pörkölés) során alakul ki a fermentálás közben keletkezett prekursorokból.

A kereskedelmi forgalomban kapható kakaóporok általában kétféle zsírtartalommal rendelkeznek. A zsíros kakaóporok kakaóvaj tartalma 20-22 % között mozog, a zsírszegény termékeké pedig 10-12 %. Ezek a termékek azonban nem csak ebben a beltartalmi paraméterben különböznek egymástól, hanem aromájukban is. A nagyobb zsírtartalmú termékek illata általában erősebb, jellegzetesebb.

Kutatásom célja az volt, hogy meghatározzam és összehasonlítsam a zsíros és a zsírszegény kakaópor illékony frakciójának összetételét. Munkám során arra keresem a választ, hogy a zsírtalanítás hogyan befolyásolja a kakaópor aromatulajdonságait.

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1. A vizsgálat helyszíne

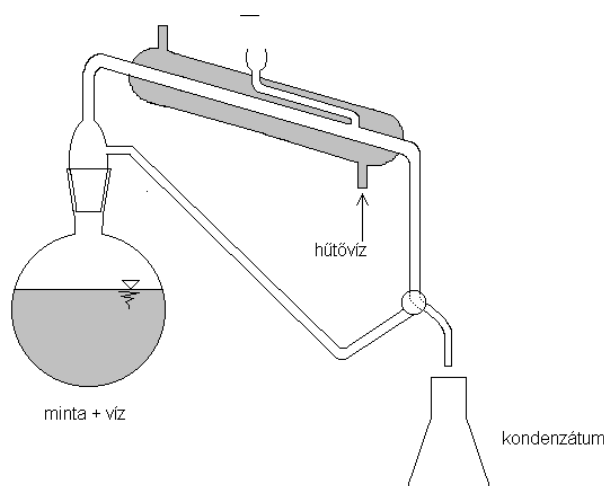
Az aromavizsgálatokat a Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszékének laboratóriumában végeztem.

4.2. Vizsgált minták

Aromavizsgálataimhoz két különböző gyártótól származó sovány és egy zsíros kakaóport használtam: a zsíros kakaópor kakaóvaj tartalma 20-22 % volt, míg a két különböző gyártótól származó (B és T betűkkel jelölt) zsírszegény kakaóporoké 10-12 %. A kakaóporokat kereskedelmi forgalomból szereztem be.

4.3. Mintaelőkészítés

A mintaelőkészítés során tiszta üvegeszközökkel dolgoztam és analitikai tisztaságú vegyszereket használtam. Az aromaanyagok kivonása vízgőzdesztillációval történt (4. ábra).



4. ábra: A vízgőzdesztilláló készülék vázlata

Egy 2000 cm³-es desztilláló lombikba kimértem:

- 33 g kakaóport
- 700 ml desztillált vizet
- 140 g NaCl-ot
- 150 µl undekanol-1 belső standardet (undekanol-1 0,8 mg/cm³ koncentrációjú etanolos oldata).

A desztilláció előtt a berendezést feltöltöttem desztillált vízzel és rárétegeztem 4 cm³ benzolt, az aromakomponensek megkötése céljából. Három párhuzamos bemérést végeztem, a

desztillálásokat 1 óráig végezve. A műszeres mérés előtt a benzolos kivonatot 1 cm³-re töményítettem és 1 µl-t injektáltam a GC-MS berendezésbe.

4.4. Műszeres mérés

A műszeres mérés során az Élelmiszerkémiai és Táplálkozástudományi Tanszéken a korábbi illókomponens vizsgálatok során kikísérletezett paramétereket alkalmaztam.

Ezek a GC-MS mérési paraméterek a következők:

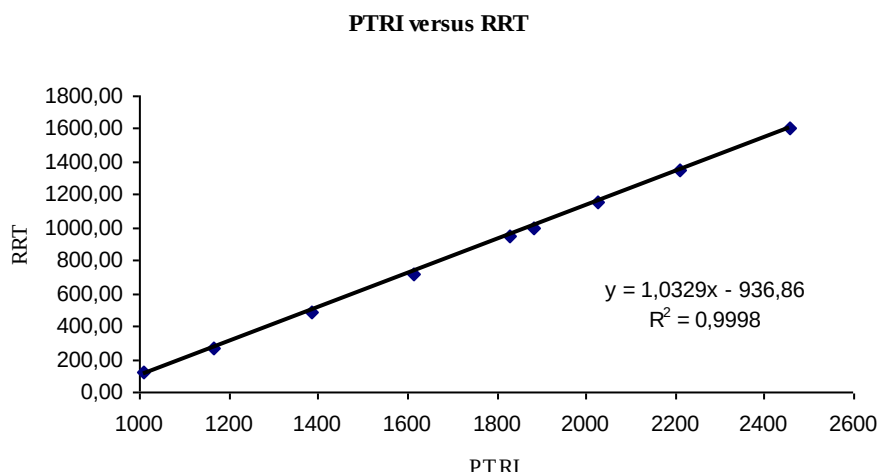
GC-MS berendezés:	Hewlett Packard 5890 series II.GC-5971/AMSD
Oszlop:	60 m × 0,25 mm AT-WAX
Filmvastagság:	0,25 µm
T ₀ kezdő hőmérséklet:	T ₀ =60 °C
Hőmérséklet program:	v _f = 4,0 °C/ min, T ₁ =280 °C
T ₂ véghőmérséklet:	T ₂ = 280 °C
Detektor hőmérséklet:	T _{det} = 280 °C
Vivőgáz:	He (160 kPa, vivőgáz sebessége: 30,0 cm/s)
Injektor:	T _{inj} = 270 °C, 160 kPa
Injektor üzemmód:	split/splitless
Delay:	0,35 min
Tömegtartomány:	m/z = 25-350 Da
Seprési sebesség:	390 Da/s

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

5.1. Az eredmények kiértékelésének módja

A gázkromatográfiás mérés során kromatogramokhoz jutunk, melyek vízszintes tengelyén a retenciós idő, függőleges tengelyén pedig az intenzitás van feltüntetve. A kromatogram vízszintes tengelyén látható retenciós időt azonban sok tényező befolyásolja (oszlophossz, gáz sebessége, fűtési paraméterek), így az aromavizsgálatok során többnyire nem a retenciós időt használják a komponensek azonosítására, hanem különböző retenciós indexeket. A kiértékelést az Élelmiszerkémiai és Táplálkoástudományi Tanszéken kidolgozott **aromaspektrum módszerrel** végeztem. Eredményeim kiértékelése során én is retenciós indexet: programozott hőmérsékleti retenciós indexet (PTRI, programmed temperature retention index) használtam a minőségi azonosításhoz, az intenzitásokat pedig területszázalékkal jelöltem. Az alapvonal ingadozásokból származó téves csúcsok kiszűrésére párhuzamos méréseket végzünk, mi három párhuzamos mintabevitelt alkalmaztunk. A kiértékelés során csak azokat a csúcsokat tartottam meg, amelyek legalább két párhuzamos mérésnél megjelentek.

Az azonosításhoz használt PTRI értékeket az RRT (relatív retenciós idő) értékek felhasználásával számítottam ki. A relatív retenciós időket úgy számoltam ki, hogy az egyes komponensek redukált retenciós idejének (amely a retenciós idő és a holtidő különbségeként számolható), és az általam használt undekanol-1 belső standard (ISTD) redukált retenciós idejének kiszámítottam a hányadosát, és az így kapott értéknek vettem az ezerszeresét. Az RRT egy olyan arányszám, amely a kisebb retenciós időingadozásokat kompenzálja. A normál szénhidrogén standardok relatív retenciós idői (RRT), szénatom számaik százszorosának függvényében egyenes mentén fekszenek állandó fűtési sebességű, izoterm kezdeti szakaszt nem tartalmazó, hőmérséklet programozott futtatás esetén. A normál szénhidrogénekre (C_{10} - C_{25}) jellemző PTRI-RRT egyenest (5. ábra) minden gázkromatográfiás mérési napon meghatároztam. Ennek a regressziós egyenletnek a felhasználásával, a vizsgálati mintákkal azonos körülmények között futtatott normál szénhidrogénekre vonatkoztatva a komponensek RRT értékeihez hozzárendeltem azok PTRI koordinátáit. Ilyen módon a kémiai neveket a számítógép által értelmezhető és kezelhető, számszerű információvá változtattam, amely független a mérési körülményektől.



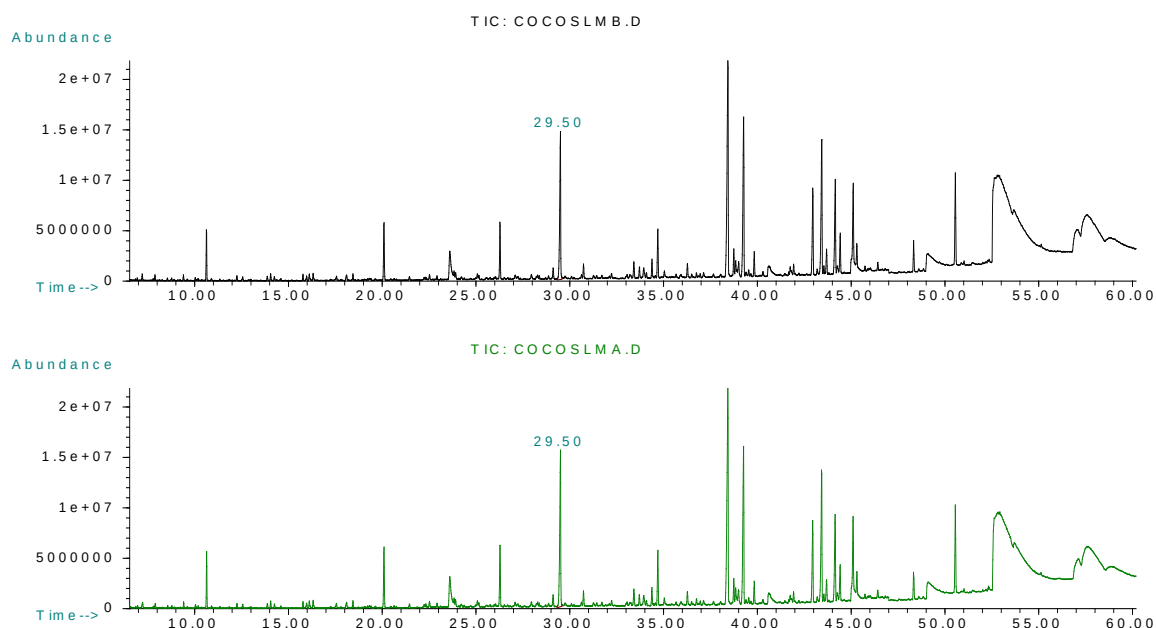
5. ábra: A normál szénhidrogén standardok PTRI-RRT egyenese

A kromatogram függőleges tengelyén a komponensek intenzitása látható. Ezt is több tényező befolyásolhatja (pl. a kivonás hatékonysága, a mintabevitel pontossága, a kromatográfiás berendezés érzékenysége). Az ingadozás kiküszöbölésére a relatív intenzitásnak nevezett arányszámot használtam. Ez úgy számítható ki, hogy a komponensek csúcsterületét elosztjuk egy vonatkozási anyag csúcsterületével (általában a mintához adagolt undekanol-1 belső standard, ISTD), majd megszorozzuk százszal. Ezeket a méréseket és számításokat minden mintánál elvégeztem a párhuzamos mintabevitelekre. Ezután a PTRI és a terület százalékok alapján elkészítettem a minták relatív aromagramját. A területszázalékhoz úgy jutottam, hogy az egyes komponensek relatív intenzitását elosztottam az összpontszámmal, ami a relatív intenzitások összege. Tehát az aromaspektrum vízszintes tengelyén a PTRI indexek, a függőlegesen pedig a területszázalékok láthatóak. Ha a transzformált kromatogramok egymásra illeszthetőek, akkor a minták hasonlítanak egymásra az aromaösszetétel tekintetében. Ha az illeszkedés tökéletes, a minták azonossága bizonyított. Innen származtatható az eljárás neve: aromaspektrum módszer (Korány & Amtmann, 2006).

5.2. A zsírszegény kakaóporok aromakomponensei

Az eredmények kiértékelését a zsírszegény kakaóporok felvételeinek bemutatásával kezdem. A 6. ábrán az egyik zsírszegény kakaópor két párhuzamos mérésének kromatogramját közlöm. Az ábrán megfigyelhető a mérés jó reprodukálhatósága, a kromatogramokon a kiintegrált csúcs az általam a mintához adott undekanol-1 belső standard. A további mintáknál terjedelmi okokból csak egy kromatogramot mutatok be, az azonosított aromakomponensek

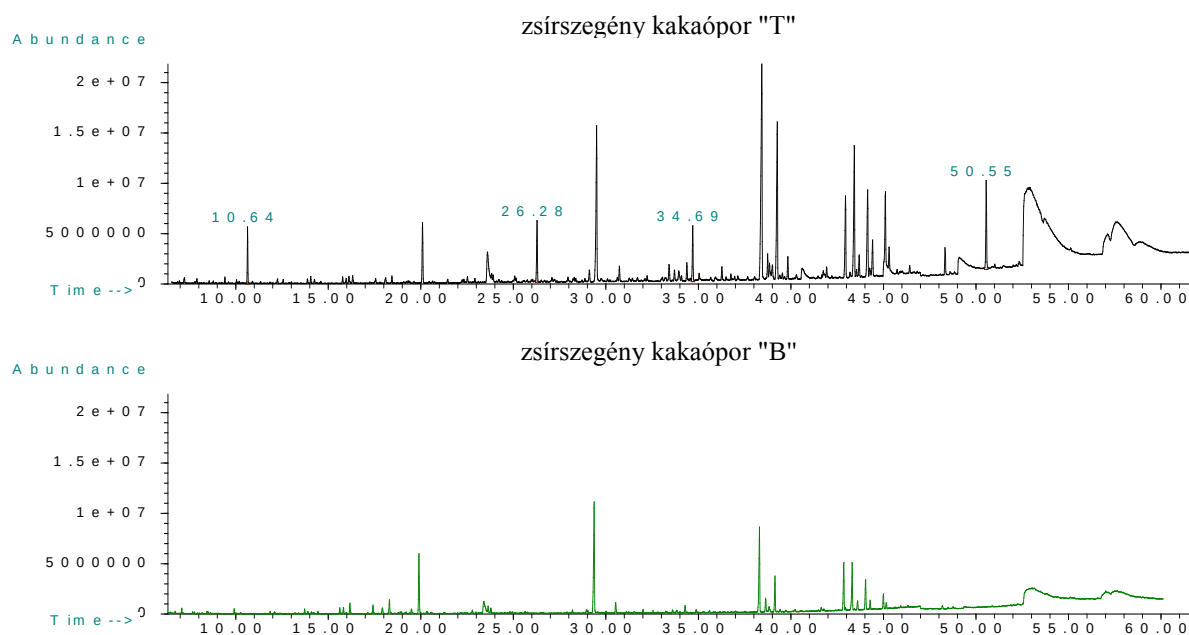
listáját pedig a Mellékletben sorolom fel. A 2. táblázatban a kakaóporokban azonosított különböző vegyületcsoportokat és terület %-os részesedésüket soroltam fel.



6. ábra: Az egyik zsírszegény kakaópor párhuzamos injektálásainak kromatogramjai
2. táblázat: A különböző vegyületcsoportok terület részesedése az össz-aromából

Vegyületcsoport	T zsírszegény (terület %)	B zsírszegény (terület %)
Terpének és rokon vegyületek	2,86	0,23
N-tartalmú heterociklusok	1,27	7,73
S-tartalmú vegyületek	0,07	0,15
O-tartalmú heterociklusok	0,97	0,53
Benzolgyűrűs vegyületek	7,53	11,71
Naftalinvázás vegyületek	0,03	0,00
Alkoholok, aldehidek, ketonok	3,91	3,49
Nyílt láncú savak észterei	19,56	24,26
Nyílt láncú savak	62,49	48,79
Szénhidrogének	0,90	0,82
Összesen	99,56	97,35

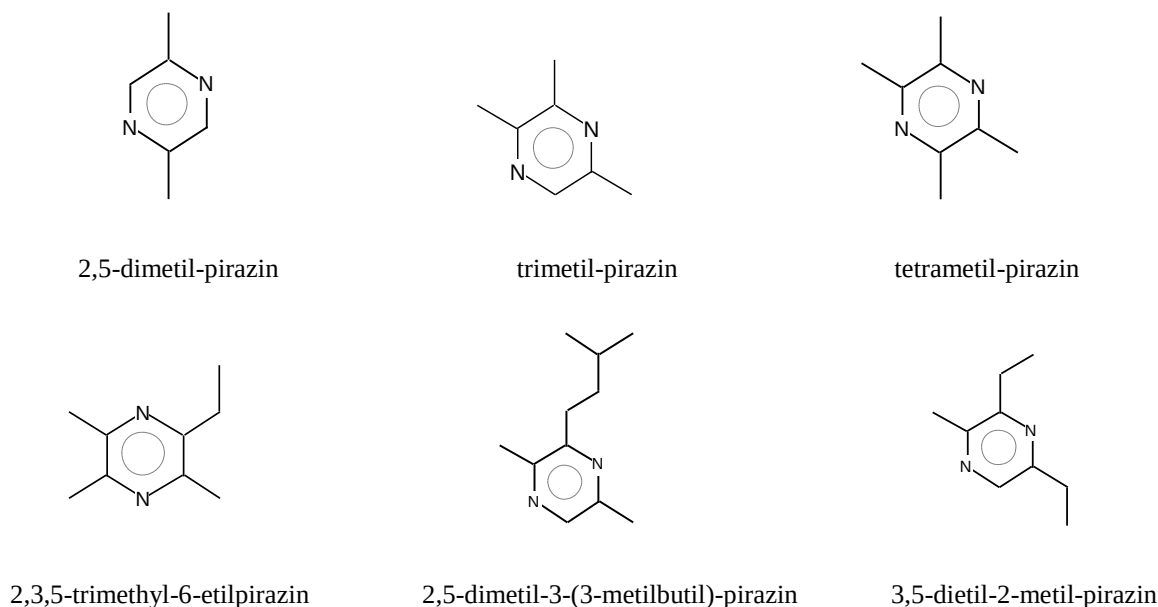
Amint az a 7. ábrán is látható, a két zsírszegény kakaópor aroma összetétele eltért egymástól. A felső ábrán bemutatott, T jelű kakaópor bizonyult illatosabbnak: 133 aromakomponenst sikerült azonosítanom a termékben (aroma összpontszám: 2992), melyek közül 45 csak ebben a mintában fordult elő. Az alsó ábrán látható, B jelű kakaóporban 102 vegyület volt azonosítható (aroma összpontszám: 820), ezek közül 21 volt egyedi.



7. ábra: A zsírszegény kakaóporok kromatogramjai

Területrészesedésük alapján mindkét mintában a **zsírsavak** vegyületcsoportja volt a legjelentősebb: a 7 illetve 4 azonosított komponens az össz-aroma 62,49 és 48,79 %-át tette ki a mintákban, legnagyobb csúcsterülettel a palmitinsav jelent meg mindkét kakaóporban. A zsírsavak részben eredetileg is jelen vannak a kakaóban, de pörkölés során is keletkeznek (Diab et al., 2014). Nagy intenzitásuk ellenére ezek az illatalkotók nem túl illatosak, illatjellegük enyhe, viaszos, zsíros-olajos (Burdock, 2010). Nagy számban és viszonylag nagy arányban jelentek meg a fermentáció során keletkező **észterek** a kakaóporokban (Afoakwa, 2010). Hasonlóan a zsírsavakhoz, főleg a nagy szénatomszámú vegyületek voltak jelen. A **heterociklusos** (nitrogén- és oxigéntartalmú) vegyületek hőkezelés során alakulnak ki, a Maillard reakció és különböző gyűrűzáródási reakciók következtében (Afoakwa, 2010). Jelenlétük a mintákban ezért csupán azt jelzi, hogy hőkezelésen átesett mintákról van szó, melyben aminosavak és redukáló cukrok találhatóak. A termék készítéséhez felhasznált növényi nyersanyagra ezek az illó vegyületek nem utalnak. A N-tartalmú heterociklusos vegyületek aránya a B jelű mintában több mint 6-szoros volt a másik kakaóporhoz viszonyítva

(7,73 % és 1,27 %). Ezek az illatalkotók leginkább a különböző pirazin vegyületek voltak, melyek csak az alapvázhoz kapcsolódó funkciós csoportokban különböznek egymástól. Illatjellegük többnyire, diós, mogyorós, pirított olajos magvakra emlékeztet (Burdock, 2010). Néhány pirazin vázas vegyület szerkezeti képletét a 8. ábrán mutatom be.

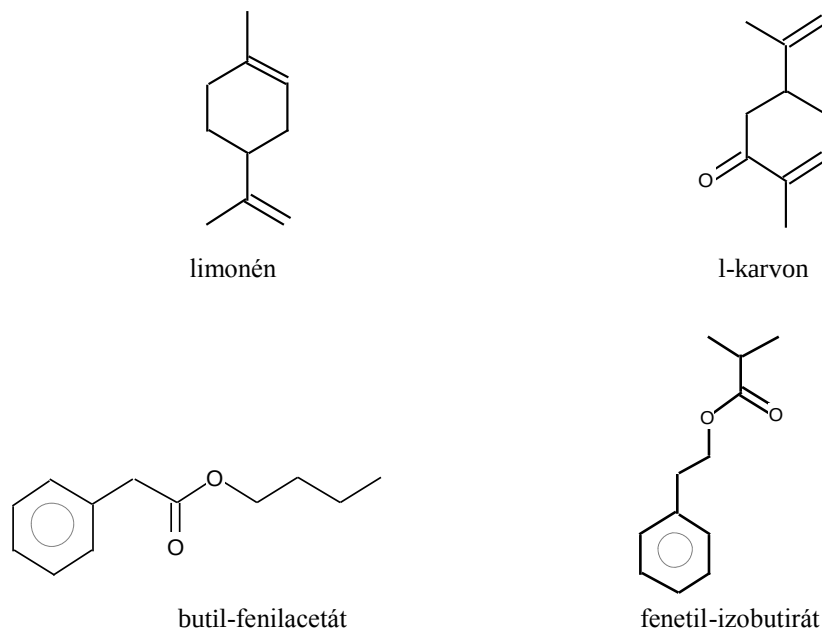


8. ábra: A kakaóporok néhány pirazin komponense

Az O-tartalmú heterociklusos vegyületek (laktonok, furánvegyületek) általában szénhidrátokból keletkeznek, gyűrűzáródási reakciókkal (Ducki et al., 2007). Arányuk mindkét kakaópor esetén 1 % alatti érték volt (0,97 % és 0,53 %). Kénvegyületeket szintén csak csekély arányban és számban azonosítottam a mintákban (0,07 % és 0,15 %). A szakirodalom által (Burdock, 2010) hagyma illatúnak leírt dimetil-diszulfid és dimetil-triszulfid mindkét kakaóporban jelen voltak. A T jelű, illatosabb kakaópor több benzolgyűrűs aromakomponenst tartalmazott, de területrészesedésük az össz-aromából a B minta esetén volt nagyobb (7,53 % és 11,71 %).

Bár a kromatogramok alapján lényeges a különbség a két zsírszegény kakaópor között, sok közös aromakomponenst azonosítottam. Néhány fontos illatkomponenst integrálással jelöltem a 7. ábrán, ezek megjelenése vagy hiánya fontos különbségnek számít a minták között. Ezek a vegyületek a limonén (10,64 perc), az l-karvon (26,28 perc), a butil-fenilacetát (34,69 perc) és a fenetil-izobutirát (50,55 perc). A limonén kellemes, citrusos illatú, a növényvilágban széles körben elterjedt terpén, ami a citrusfélék és az orvosi citromfű mellett többek között a bors- illetve fodormentában, a fűszerköményben, az eukaliptuszban vagy a borókabogyóban is előfordul (Burdock, 2010; Tóth, 2007). Az l-karvon fodormenta, a butil-fenilacetát pedig

virág- és mézillatú. A fenil-izobutirát gyümölcsös illatú, íze kesernyős, éretlen szilvára emlékeztető, a Burley dohányban, kék sajtban, szőlő- és búzaalapú szeszesitalokban fordul elő (Burdock, 2010). Ez a 4 illatkomponens csak a T jelű zsírszegény kakaóporban volt jelen, a B jelűben nem azonosítottam. Szerkezeti képletük a 9. ábrán látható.



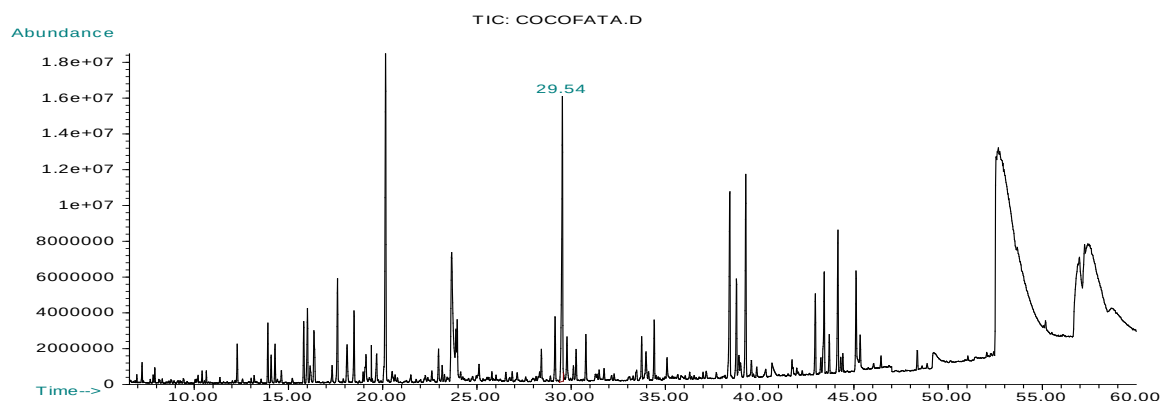
9. ábra: A T jelű zsírszegény kakaópor felvételén integrálással jelölt komponensek képlete

Ha a vegyületcsoportokat vizsgáljuk (2. táblázat), a két minta között nagy különbség mutatkozik a **terpének** között. Ennek a vegyületcsoportnak a részesedése az össz-aromából a T jelű kakaópor esetén 2,86 %, amíg a B-vel jelzettben mindösszesen 0,23 %. Ez utóbbi mintában csak egyetlen terpénvegyület, a kellemes virágillatú linalool volt megtalálható, a másik (illatosabb) kakaóporban pedig az l-karvon és a limonén jelentek meg a legintenzívebb csúcsokkal. A különböző terpének nagyon elterjedtek a növények körében, gyümölcsökben, fűszerekben gyakran jelleg kialakító szerepük van. Bár a kakaóporokban nem ezek a vegyületek voltak dominánsak, valószínűleg fontos szerepük van a kellemes illat létrehozásában.

Összességében tehát mutatkozott eltérés a két zsírszegény kakaópor között az illatkomponensek számában és az aroma-összpontszámában is: a T jelű mintában több illatalkotót azonosítottam és az aroma összpontszám is több mint 3-szoros volt a B kakaóporhoz képest.

5.3. A zsíros kakaópor aromakomponensei

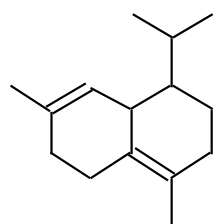
A zsíros kakaóporban 147 illatkomponenst azonosítottam. A mintáról készült kromatogramot a 10. ábrán mutatom be. Az ábrán a belső standardet (undekanol-1) jelöltem integrálással. A minta aroma összpontszáma (relatív intenzitások összege) 3161 pont.



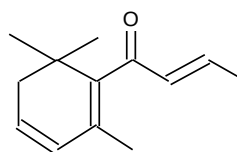
10. ábra: A zsíros kakaópor kromatogramja

Az alacsonyabb zsírtartalmú mintákhoz viszonyítva, szembetűnő illatgazdagság figyelhető meg a zsíros kakaópor kromatogramjának első harmadában (különösen 15-20 perc között). Ezek a vegyületek leginkább pirazinok, vagyis a pörkölés során keletkeznek (Afoakwa, 2010), de találunk köztük szénhidrogéneket (tetradekán, pentadekán, hexadekán) és aldehideket (nonanal, dekanal) is. Viszonylag nagy illékonyaságuk miatt ezek az aromaalkotók a zsírtartalom csökkentése során – amikor a kakaópor gyártása során a kakaómasszából a kívánt zsírtartalmú kakaópornak megfelelően különböző mennyiségű kakaóvaját távolítanak el préseléssel (ICCO, 2013b) – részben vagy teljesen eltávoznak a termékből, ez lehet az oka a zsírszegény minták gyengébb illatának. A zsírszegény kakaóporokhoz hasonlóan, területrészesedésük alapján a **zsírsavak** voltak a legjelentősebb vegyületcsoport (67,18 %), melyek közül ebben az esetben is a palmitinsav volt a legintenzívebb (45,03 %). Az **észterek** aránya is jelentős volt a zsíros kakaóporban (10,56 %), ebben a mintában nemcsak a nagyobb moltömegű, kevésbé illékony zsíros, kevésbé édes, enyhén virágos illatú (Burdock, 2010) észterek voltak jelen, hanem kisebb moltömegű, többnyire gyümölcsös, boros, édes illatú (Burdock, 2010) alacsonyabb moltömegű vegyületeket is azonosítottam. Hasonló területarányal (8,99 %) jelent meg a **benzolgyűrűs** illatkomponensek vegyületcsoportja. Igen nagy számban voltak jelen az illó frakcióban ezek a komponensek, legnagyobb arányban a keserűmandula illatú benzaldehid és a fenilacetaldehid, melynek tisztán jácintra emlékeztető illata van (Burdock, 2010). A zsírszegény mintákban is jelen levő, hőterhelésre utaló

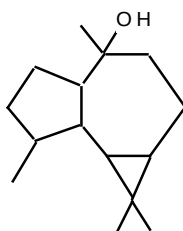
nitrogén- és oxigéntartalmú heterociklusos vegyületeket ebben a kakaóporban is azonosítottam. A N-heterociklusos illatkomponensek aránya kb. 6-szoros volt a zsírszegény mintához viszonyítva (7,59 % vs. 1,27 %), ebben a kakaóporban is a pirazinok vegyületcsoportja volt a legjellemzőbb. Az illataktív **terpénvegyületeket** a zsíros kakaóporban csak kis számban azonosítottam (0,37 %). Három olyan aromakomponenst találtam, melyek a zsírszegény mintákban nem voltak jelen: a δ -kadinén, a β -damaszcenon és a veridiflorol. Szerkezeti képletüket a 11. ábrán mutatom be.



δ -kadinén



β -damaszcenon

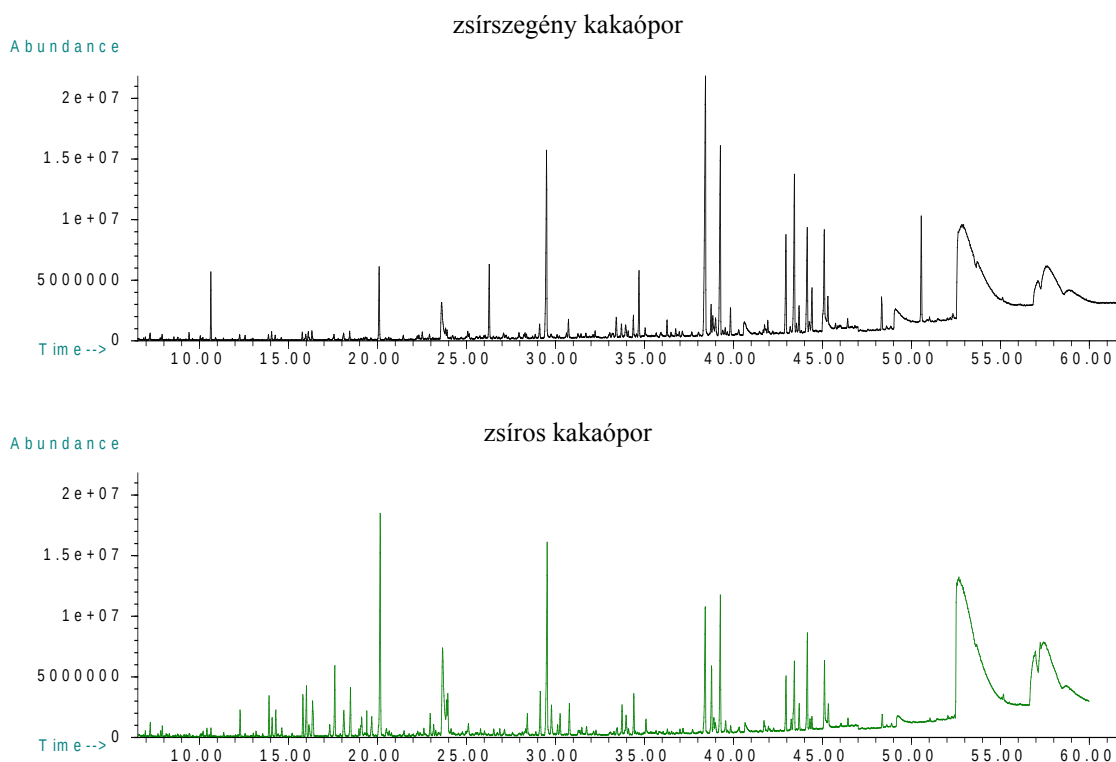


veridiflorol

11. ábra: A zsíros kakaópor egyedi terpén aromakomponensei

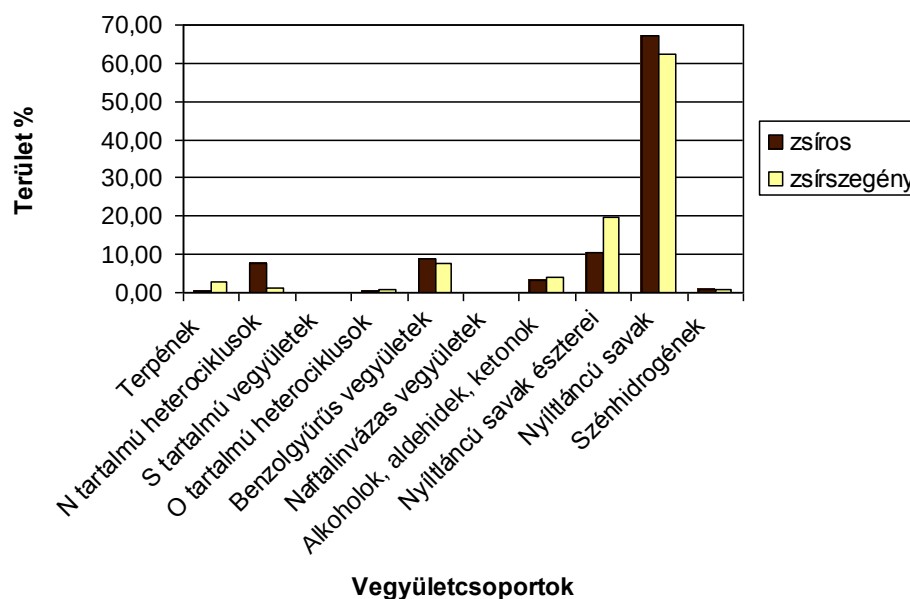
5.4. Az aromaösszetétel változása a zsírtalanítás során

Ugyanazon gyártó zsíros és a zsírszegény kakaóporainak felvételeit összehasonlítva (12. ábra) jelentős intenzitásbeli különbségeket láthatunk a kromatogram első harmadában (15-20 perc között), ahol a zsíros kakaópor jóval aromagazdagabbnak tűnik.



12. ábra: A zsíros és a zsírszegény kakaóporok kromatogramjai

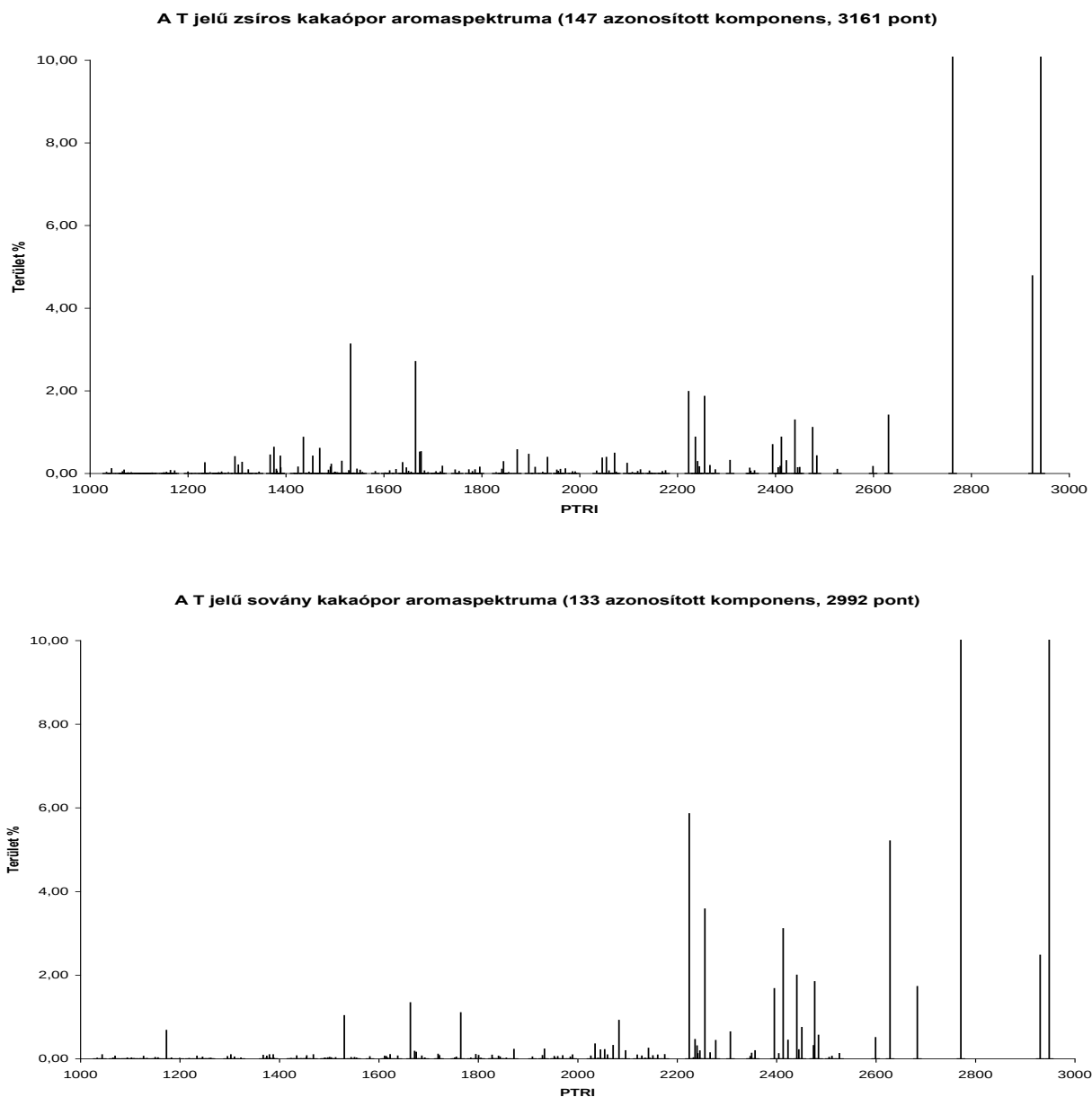
A kromatogram ezen szakaszán leginkább a hőkezelés folyamán keletkezett **pirazin** vegyületek jelentek meg, melyek a feldolgozás (zsírtartalom csökkentés) során eltávoztak a termékből - valószínűleg a kakaóvajjal együtt. A nagyobb zsírtartalmú kakaópor felvételén 30 perc körül is észrevehető különbség mutatkozik a másik mintához viszonyítva. Ezek az illatalkotók nyílt láncú észterek és a fenetil-alkohol voltak, melyek intenzitása a zsírszegény kakaóporban jóval alacsonyabb volt. A pirazinokhoz hasonlóan ezek az illatkomponensek is valószínűleg a kakaóvaj eltávolítása során távoztak - illetve csökkent az intenzitásuk. A 29,5 percnél jelentkező nagy csúcs mindkét esetben az általam a mintákhoz adagolt undekanol-1 belső standard. A mintákban azonosítottam olyan vegyületeket is, melyek aránya ellenkező módon változott: az alacsonyabb zsírtartalmú kakaóporban nagyobb csúcsokkal jelentek meg. Ezek a vegyületek kevésbé illékony, nagy moltömegű zsíros, édes illatú **észterek** (metil- és etil-palmitát, metil-sztearát, metil- és etil-oleát) voltak, és a kromatogramokon 38-46 perc között azonosítottam őket. Fontos különbségként jelentkezett a transz-9,17-oktadekadialnal hiánya a zsíros kakaóporban, és közel 2 %-os részesedése a zsírszegény termékben. A zsírtalanítás hatását az aroma összetételre néhány vegyületcsoport arányának megváltozása is jelzi, ezt a változást a 13. ábrán mutatom be.



13. ábra: Az egyes vegyületcsoportok arányának változása a zsírtartalom csökkentése során

Az igen illatos és illékony **terpénvegyületek** részesedése az alacsonyabb zsírtartalmú mintában nagyobb volt, mint a zsírosban. Ez meglepő eredménynek számított, mivel előzetesen azt feltételeztem, hogy a kakaóvajjal együtt az illékony terpének többsége is "távozik" a kakaóporból, ezáltal jóval aromaszegényebb lesz a minta. Ezzel szemben a zsíros kakaóporban jóval kevesebb számú terpén volt jelen, amire magyarázat lehet, hogy esetleg nem ugyanazt az alapanyagot használták a két termék előállításához. A zsírszegény mintában tapasztalt nagyobb területarányt okozhatja az egyes vegyületcsoportok arányának eltolódása is: a heterociklusos és a benzolgyűrűs vegyületek, valamint a zsírsavak arányának csökkenése a terpének területrészesedésének növekedését okozhatta. A zsíros kakaópor legnagyobb csúccsal megjelenő terpén komponensei a linalool és a limonén voltak, míg a másik mintában az l-karvon és a limonén. A zsírtartalom csökkentés jelentős hatással volt a **nitrogéntartalmú heterociklusos** vegyületekre: az arányuk drasztikus mértékben csökkent (7,59 %-ról 1,27 %-ra). Ennek köszönhetően a termék finom, pörkölt-diós-karamellás illata is gyengült. Az **észterek** aránya az össz-aromában közel kétszeres volt a zsírszegény termékben: az eltérés leginkább a nagy moltömegű, enyhe, viaszos illatú aromaalkotók esetén jelentkezett. Érdekes módon a **zsírsavak** esetén csak kismértékű volt a különbség a zsíros és a csökkentett zsírtartalmú minták között (67,18 % és 62,49 %). A legnagyobb arányban jelen levő palmitinsav, olajsav és észtereik zsírolékony vegyületek, így nagy valószínűséggel egy részük elvész az eltávolított kakaóvaj-hányaddal. A feldolgozás során végbemenő aromaösszetétel változást - különösen az alacsonyabb moltömegű, könnyen illó vegyületek

számának és arányának csökkenését - szemlélteti a 14. ábra. Ezen a minták aromaspektrumait mutatom be.



14. ábra: A kakaópor minták aromaspektrumai

Az aromaspektrumokon jól látható, hogy a kromatogramok elején megjelenő, a fenti ábrán kb. 1600-as PTRI indexig megjelenő, illékonyabb vegyületek intenzitása csökken a feldolgozás során, míg a kevésbé illékony (PTRI 2200-2500 között) aromakomponensek aránya nő. A zsírtartalom csökkentése során a kakaóvaj valószínűleg „magával visz” illatkomponenseket (leginkább pirazinokat) a mintából, így más vegyületek (egyes aldehidek, ketonok, észterek) aránya az össz-aromában megváltozik. Mindkét mintában két hosszú szénláncú zsírsav, a palmitinsav és az olajsav a legnagyobb mennyiségben megjelenő aromaalkotók. A termék

kakaóvaj tartalmának megváltoztatásával tehát az aromaösszetétel is változást szenved: az alacsonyabb zsírtartalmú kakaópor illata gyengébb, a jellegzetes karamellás-diós-pörkölt illatjelleg tompul.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A kakaó (*Theobroma cacao* L.) világszerte ismert, és évszázadok óta széles körben termesztett és fogyasztott kultúrnövény. A kakaóbabból készülő két legfontosabb köztes termék a kakaómassza és a kakaóvaj, melyek felhasználásával állítják elő a kakaóport és a csokoládét. A kakaótermékek, így a kakaópor minőségét is élvezeti értéke, vagyis az íze és az aromatulajdonságai határozzák meg. A kakaóbabban jelenlévő illatanyagok mennyiségét és minőségét alapvetően két dolog befolyásolja: a kakaófa fajtája (a három típus közül a criollo adja a legaromásabb kakaóbabot), illetve a feldolgozás folyamatának egyes lépései, különösen a fermentáció ideje és a pörkölés.

Dolgozatomban kakaóporok aromatulajdonságait vizsgáltam GC-MS módszerrel a zsírtartalom függvényében. Arra a kérdésre kerestem választ, hogy a zsírtartalom változása milyen hatással van az illatkomponensek összetételére, vagyis a zsírtalanítás hogyan befolyásolja a kakaópor illékony frakciójának összetételét. Munkám során egy zsíros (20-22 % kakaóvaj tartalmú) és két csökkentett zsírtartalmú (10-12 % kakaóvaj tartalom) kakaóport vizsgáltam.

A két zsírszegény kakaóport vizsgálva az illatkomponensek számában és az aroma-összpontszámában is mutatkozott eltérés: a T jelű mintában több illatalkotót azonosítottam (133 komponens, 2992 pont) és az aroma összpontszám is több mint 3-szoros volt a B kakaóporhoz (102 vegyület, 820 pont) képest. Területrészesedésük alapján mindkét mintában a zsírsavak vegyületcsoportja volt a legjelentősebb, legnagyobb csúcsterülettel a palmitinsav jelent meg mindkét kakaóporban. Jellegzetes aromakomponensekként jelentek meg a heterociklusos (nitrogén- és oxigéntartalmú) vegyületek, melyek hőkezelés során alakulnak ki. Ezek az illatalkotók leginkább a különböző pirazin vegyületek voltak, melyek csak az alapvázhoz kapcsolódó funkciós csoportokban különböznek egymástól. Megjelenésükre minden, hőkezeléssel előállított, redukáló cukrokat és aminosavakat tartalmazó élelmiszerben számítani lehet. Bár a kromatogramok alapján lényeges különbség mutatkozott a két zsírszegény kakaópor között, sok közös aromakomponenst azonosítottam. Néhány fontos illatkomponens megjelenése vagy hiánya fontos különbségnek számít a minták között: ezek a vegyületek a limonén, az l-karvon, a butil-fenilacetát és a fenetil-izobutirát voltak.

Az alacsonyabb zsírtartalmú mintákhoz viszonyítva, szembetűnő illatgazdagság figyelhető meg a zsíros kakaópor kromatogramjának első harmadában. Ezek a vegyületek leginkább a

pörkölés során keletkező pirazinok voltak, de találtam köztük szénhidrogéneket és aldehideket is. Viszonylag nagy illékonyosságuk miatt ezek az aromaalkotók a zsírtartalom csökkentése során részben vagy teljesen eltávoznak a termékből, ez lehet az oka a zsírszegény minták gyengébb illatának. A zsírszegény kakaóporokhoz hasonlóan, területrészesedésük alapján a zsírsavak voltak a legjelentősebb vegyületcsoport, melyek közül ebben az esetben is a palmitinsav volt a legintenzívebb. Illataktív terpénvegyületeket a zsíros kakaóporban csak kis számban azonosítottam. Három olyan aromakomponenst találtam, melyek a zsírszegény mintákban nem voltak jelen: a δ -kadinén, a β -damaszcenon és a veridiflorol.

A kakaóvaj tartalom csökkentése során tehát a kromatogramok elején megjelenő, illékonyabb vegyületek intenzitása csökken, míg a kevésbé illékony aromakomponensek aránya nő. A zsírtartalom csökkentése során a kakaóvaj valószínűleg "magával visz" illatkomponenseket (leginkább pirazinokat) a mintából, így más vegyületek (egyes aldehidek, ketonok, észterek) aránya az össz-aromában megváltozik. Mindkét mintában két hosszú szénláncú zsírsav, a palmitinsav és az olajsav a legnagyobb mennyiségben megjelenő aromaalkotók. A termék kakaóvaj tartalmának megváltoztatásával tehát az aromaösszetétel is változást szenved: az alacsonyabb zsírtartalmú kakaópor illata gyengébb, a jellegzetes karamelles-diós-pörkölt illatjelleg tompul. A kakaópor érzékszervi tulajdonságainak feldolgozás során történő megváltozása tehát műszeres vizsgálatokkal is nyomon követhető.

Irodalomjegyzék

- Afoakwa, E. O. (2010) *Chocolate, Science and Technology*. Wiley-Blackwell, West Sussex
- Awua, P. K. (2002). *Cocoa Processing and Chocolate Manufacture in Ghana*. David Jamieson and Associates Press Inc., Essex
- Balla J. (1997) *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*. Abigél Bt, Budapest
- Burdock, G. A. (2010) *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*. 6th edn. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Ranton
- Chocola Tao. www.chocolatao.com Hozzáférés: 2014. 10. 25.
- Cozier, A., Ashihara, H. and Tomás-Berberán, F. (2012) *Teas, Cocoa and Coffee – Plants Secondary Metabolites and Health*. Wiley-blackwell, West Sussex
- Csapó J., Csapóné K. Zs. (2003) *Élelmiszer-kémia*. Mezőgazda Kiadó, Budapest
- Diab J., Hertz-Schünemann R., Streibel T., Zimmermann R. (2014) Online measurement of volatile organic compounds released during roasting of cocoa beans. *Food Research International*. Volume 63, Part C, September 2014, Pages 344–352. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.04.047
- Ducki S., Miralles-Garcia J., Zumbé A., Tornero A., Storey, D.M., (2007) Evaluation of solid-phase micro-extraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry for the headspace analysis of volatile compounds in cocoa products. *Talanta* 74 (2008) 1166–1174
- Efraim P., Alves A. B., Jardim D.C.P. (2011) Polifenóis em cacau e derivados: teores, fatores de variação e efeitos na saúde. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v. 14, n. 3, p. 181-201, jul./set. 2011. DOI: 10.4260/BJFT2011140300023
- Gasztonyi K., Lásztity R. (1993) *Élelmiszer-kémia 1-2*. Mezőgazda Kiadó, Budapest
- Herényi É. (1993) *Édesipari műveletek és technológia*. 1., Dinasztia Tankönyvkiadó, Budapest
- International Cocoa Organization, ICCO (2013a) *Origins Of Cocoa And Its Spread Around The World*. <http://www.icco.org/about-cocoa/growing-cocoa.html> Hozzáférés: 2014. 10. 25.
- International Cocoa Organization, ICCO (2012) *Physical and chemical information on cocoa beans, butter, mass and powder*. <http://www.icco.org/faq/61-physical-and-chemical-information-on-cocoa/106-physical-and-chemical-information-on-cocoa-beans-butter-mass-and-powder.html> Hozzáférés: 2014. 10. 25.
- International Cocoa Organization, ICCO (2013b) *Summary of the process of transforming cocoa beans into chocolate*. <http://www.icco.org/about-cocoa/processing-cocoa.html> Hozzáférés: 2014. 10. 25.
- Kim, H., Keeney, P. G. (1984) Epicatechin content in fermented and unfermented cocoa beans. *Journal of Food Science*, 49, 1090–1092.

Korány K., Amtmann M. (2006) An experimentally supported, mathematical explanation of the gas chromatographic elution behaviour of the long-chain carbon members of the homologous series. *Journal of Food Composition and Analysis* 19 (2006) 813–821

Lásztity R., Törley D. (1987) *Élelmiszeranalitika I.*, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest

Leung, A.Y. and Foster, S. (1996) *Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs and Cosmetics*, 2nd edition. JohnWiley & Sons, Inc., New York.

Minifie, B. W. (1989). *Chocolate, Cocoa and Confectionery – Science and Technology*. Chapman & Hall, London

Mohos F. (1993) *Szakágazati technológia, Édesipar I.*, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest.

Páramo D., García-Alamilla P., Salgado-Cervantes M.A., Robles-Olvera V.J., Rodríguez-Jimenes G.C., García-Alvarado M.A. (2010) Mass transfer of water and volatile fatty acids in cocoa beans during drying. *Journal of Food Engineering* 99 (2010) 276–283.

Perego P., Fabiano B., Cavicchioli M., Del Borghi M. (2004) Cocoa quality and processing: A Study by Solid-phase Microextraction and Gas Chromatography Analysis of Methylpyrazines. *Food and Bioproducts Processing*, 84(C4): 291–297

Rodriguez-Campos J., Escalona-Buendía H.B., Contreras-Ramos S.M., Orozco-Avila I, Jaramillo-Flores E., Lugo-Cervantes E. (2012) Effect of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa. *Food Chemistry* 132 (2012) 277–288

Serra-Bonvehí, J. (2005) Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder. *European Food Research and Technology*, 221, 19–29.

Tóth L. (2007) *Gyógynövények – drogok – fitoterápia*. Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen.

Melléklet

A különböző zsírtartalmú kakaóporok azonosított aromakomponensei

PTRI	Aromakomponensek	Terület %		
		sovány T	sovány B	zsíros
	Terpének és rokon vegyületek	2,86	0,23	0,37
1033	α -pinén	0,03		0,04
1094	β -pinén	0,03		0,01
1103	szabinén	0,03		
1127	δ -3-karén	0,07		0,02
1134	β -mircén	0,02		0,02
1173	dl-limonén	0,69		0,08
1183	eukaliptol	0,03		
1219	γ -terpinén	0,02		
1259	α -terpinolén	0,02		
1444	cisz-limonén oxid	0,02		
1501	α -kopaén	0,05		
1544	linalool	0,04	0,23	0,12
1615	l-4-terpineol	0,07		
1623	transz-kariofillén	0,11		
1719	α -amorfén	0,12		
1756	α -muurolén	0,05		
1765	l-karvon	1,12		
1791	δ -kadinén			0,01
1795	γ -kadinén	0,11		
1801	fitán	0,09		
1805	α -kurkumén	0,03		
1855	β -damaszcenon			0,03
1953	α -kalakorén	0,07		
2107	veridiflorol			0,04
2233	1,4-dimetil-7-(1-metiletil)-azulén	0,04		
	N-tartalmú heterociklusos vegyületek	1,27	7,73	7,59
1115	1-metil-1H-pirrol			0,01
1159	trimetil-oxazol			0,01
1234	metil-pirazin	0,08	0,17	0,27
1296	2,5-dimetil-pirazin	0,07	0,31	0,42
1302	2,6-dimetil-pirazin	0,11	0,16	0,22
1310	etil-pirazin	0,06	0,11	0,28
1323	2,3-dimetil-pirazin	0,03	0,30	0,10
1332	2-izopropilpirazin			0,01
1367	2-etil-6-metil-pirazin	0,09	0,38	0,46
1375	2-etil-5-metil-pirazin	0,08	0,43	0,65
1388	trimetil-pirazin	0,11	0,82	0,43
1389	2-etil-3-metil-pirazin	0,03		0,15
1420	2,6-diethylpirazin	0,02	0,08	0,17
1435	3-etil-2,5-dimetil-pirazin	0,08	0,62	0,89
1447	2,3-diethylpirazin			0,04

1450	2,3-dimetil-5-etilpirazin		0,51	0,43
1454	2-etil-3,5-dimetil-pirazin	0,05		
1459	2-metil-6-propilpirazin			0,02
1468	tetrametil-pirazin	0,11	1,08	0,62
1473	2-metil-5-propilpirazin			0,02
1486	2,3-dietil-5-metil-pirazin		0,07	0,17
1488	3,5-dietil-2-metil-pirazin	0,03	0,10	0,24
1495	2-butil-3-metilpirazin		0,08	0,04
1505	1H-pirrol		0,07	
1513	2,3,5-trimetil-6-etilpirazin	0,04	0,38	0,31
1529	2,5-dimetil-3-(2-metilpropil)-pirazin			0,08
1538	2,3-dimetil-5-(2-metilpropil)-pirazin			0,02
1549	2-metil-1H-pirrole		0,10	
1599	2-(2-metilpropil)-3,5,6-trimetilpirazin		0,03	0,02
1618	2-acetilpiridin	0,03		
1620	1-etil-1H-pirrol-2-karboxaldehid		0,08	
1632	2-formil-1-metilpirrol		0,09	
1638	2-izoamil-6-metilpirazin	0,08	0,26	0,27
1641	2-izopentil-3-metilpirazin		0,12	0,15
1646	2,6-dimetil-3(2-metil-1-butil)-pirazin		0,06	
1650	2,5-dimetil-3-(2-metilbutil)-pirazin			0,06
1672	2,5-dimetil-3-(3-metilbutil)-pirazin	0,17	0,44	0,54
1683	2,3-dimetil-5-izopentilpirazin			0,07
1704	2,5-dimetil-3-n-butilpirazin			0,02
1707	1-(5-metil-2-pirazinil)-1-etanon			0,05
1715	2-acetil-3-metilpirazin			0,05
1733	2-metil 5H-6,7-dihidrociklopentapirazin			
1741	2,3,5-trimetil-6-propilpirazin		0,14	0,10
1990	2-acetilpirrol	0,10	0,37	0,05
2041	1H-pirrole-2-karboxaldehid	0,03		
2072	4-metilamino-5-azacinnolin		0,09	
2126	6,7-dihidro-1H-ciklooktapirazol		0,08	
2404	1H-indol	0,14	0,20	0,15
	S-tartalmú vegyületek	0,07	0,15	0,08
1065	dimetil-diszulfid	0,03	0,12	0,05
1244	metil-tiocianát	0,02		0,03
1373	dimetil-triszulfid	0,02	0,03	
	O-tartalmú heterociklusos vegyületek	0,97	0,53	0,39
1200	2-pentil-furán	0,02		0,05
1455	2-furánkarboxaldehid	0,09		
1504	2-acetilfurán	0,04	0,16	0,03
1582	5-metil-2-furánkarboxaldehid	0,06	0,10	0,06
1706	4,5-dimetil-2-formilfurán		0,05	
2161	γ-dekalakton			0,02
2240	(R)- 5,6-dihidro-6-pentil-2H-piran-2-on	0,32		
2351	γ-undekalakton		0,22	
2357	γ-dodekalakton	0,21		0,08
2445	(R)-3,4-dihidro-8-hidroxi-3-metil-1H-2-	0,23		0,15

	benzopiran-1-on			
	Benzolgyűrűs vegyületek	7,53	11,71	8,99
1044	toluol	0,11	0,34	0,13
1108	etilbenzol	0,02		0,02
1116	1,3-dimetilbenzol		0,04	
1120	1,4-dimetilbenzol	0,01		0,02
1160	1,2-dimetilbenzol			0,01
1230	sztirén			0,02
1246	1-metil-3-(1-metiletil)-benzol	0,05		
1259	1,2,4-trimetilbenzol			0,01
1417	N-etil-benzolamin			0,02
1490	2,4,6-trimetil-1,3-benzoldiamin	0,02		
1518	2,4,6-trimetil-1,3-feniléndiamin			0,02
1531	benzaldehid	1,04	5,10	3,15
1617	benzonitril		0,11	0,11
1641	benzoesav metil-észter			0,01
1664	fenilacetaldehid	1,35	2,71	2,72
1666	acetofenon	0,19	0,76	0,53
1690	benzoesav etil-észter			0,03
1692	esztragol	0,03		
1753	fenilaceton	0,03	0,11	0,06
1785	metil-fenilacetát	0,03	0,08	0,10
1844	feniletil-acetát	0,06	0,25	0,30
1857	anetol	0,03		
1933	fenetil-alkohol	0,25	0,85	0,40
1954	benzolacetonitril	0,03	0,16	0,06
1960	α -etilidén-benzolacetaldehid	0,07	0,12	0,11
1970	metil-fenil pentenal	0,09	0,12	0,12
2083	butil-fenilacetát	0,93		
2096	5-metil-2-fenil-2-hexenal	0,21	0,24	0,26
2129	2,3-dihidro-3,3,5,6-tetrametil-1H-inden-1-on		0,07	
2145	etil-cinnamát	0,02	0,12	0,02
2347	etil-ftalát	0,07	0,11	0,14
2484	butil 2-etilhexil-ftalát	0,58	0,39	0,44
2506	vanillin	0,05		
2599	izobutil-ftalát	0,52	0,03	0,18
2683	fenetil-izobutirát	1,74		
	Naftalinvázas vegyületek	0,03	-	0,08
1925	1-metil-naftalin			0,04
2075	8-(1-metiletil)-1-naftalenol			0,04
2136	1,6,7-trimetil-naftalin	0,03		
	Alkoholok, aldehidek, ketonok	3,91	3,49	3,02
1028	5-metil-2-hexanon		0,14	
1069	hexanal	0,07	0,10	0,09
1073	2,2-dimetil-1-propanol		0,05	
1076	(E)-2-metil-2-butenal		0,04	0,01
1084	2-pentanol	0,01	0,06	0,03
1099	(E)-3-penten-2-on		0,05	0,02

1110	4-metil-3-penten-2-on			0,01
1113	5-metil-2-hexanon		0,04	0,02
1152	2-heptanon	0,01	0,05	0,02
1156	heptanal	0,04	0,04	0,04
1160	izoamil-alkohol		0,08	
1165	3-metil-2-butenal		0,03	0,02
1211	5-metil-3-hexen-2-on		0,03	0,01
1221	3-metil-3-hexen-2-on		0,17	
1257	2-oktanon			0,01
1262	oktanal	0,03		0,03
1279	2-heptanol		0,07	0,03
1345	5-metil-2-izopropil-2-hexenal			0,04
1380	nonanal	0,11	0,12	0,11
1423	(E)-2-oktenal	0,02		
1490	2-dekanon		0,03	
1502	dekanal			0,04
1523	3,5-oktadien-2-on			0,02
1555	n-oktanol	0,03	0,06	0,04
1841	transz,transz-2,4-dekadienal	0,08		0,11
1897	2-(2,2-dimetilpropilidén)ciklopentán-1,3-dion		0,08	
2046	2-pentadekanon	0,22	0,28	0,39
2051	hexadekanal		0,34	0,40
2054	tetradekanal	0,23		
2142	hexahidrofarnesil-aceton	0,27		0,07
2151	pentadekanal	0,09		
2171	1-tetradekanol		0,15	
2236	2-heptadekanon	0,47		0,89
2245	oktadekanal			0,18
2262	13-tetradecenal		0,30	0,20
2266	(Z)-9-oktadecenal	0,15		
2350	1-hexadekanol	0,15		
2410	2-nonadekanon			0,19
2477	(Z)-9,17-oktadekadienal	1,86	1,18	
2511	1-oktadekanol	0,07		
	Nyílt láncú savak észterei	19,56	24,26	10,56
1060	2-pentil-acetát			0,02
1098	izoamil-acetát			0,01
1656	dekánsav etil-észter			0,04
1796	(Z)-9-tetradecen-1-ol, acetát			0,16
1829	dodeknsav metil-észter	0,02		0,03
1872	dodekánsav etil-észter	0,24	0,26	0,59
1896	2-metil-propánsav 2-etil-3-hidroxihexil-észter			0,48
1909	2-metil-propánsav 1-(1,1-dimietil)-2-metil-1,3-propándiil-észter	0,06	0,19	
2035	tetradekánsav metil-észter	0,37	0,14	0,07
2058	1-metiletil-tetradekanoát		0,10	
2060	tetradekánsav 1-metiletil-észter	0,11		0,07
2071	tetradekánsav etil-észter	0,33	0,60	0,50

2224	metil-palmitát	5,87	7,29	1,99
2242	hexadekánsav 1-metiletil-észter	0,14	0,63	
2246	(Z)-9-hexadecénsav metil-észter	0,20		
2256	etil-palmitát	3,59	2,72	1,88
2277	etil-9-hexadekanoát	0,45		0,10
2306	heptadekánsav metil-észter		0,09	
2395	metil-sztearát	1,69	3,93	0,71
2413	metil-oleát	3,12	4,30	0,89
2423	etil-sztearát	0,46	0,70	0,32
2441	etil-oleát	2,01	2,45	1,31
2451	metil-linoleát	0,76	0,68	0,16
2476	etil-linoleát			1,12
2523	metil-linolenát		0,18	0,11
2527	etil-linoleolát	0,14		
	Nyílt láncú savak	62,49	48,79	67,18
2129	oktánsav	0,08		0,10
2307	dekánsav	0,66		0,33
2474	laurinsav	0,33		
2628	mirisztinsav	5,22	0,19	1,42
2771	palmitinsav	42,90	30,55	45,03
2930	sztearinsav	2,49	5,32	4,80
2948	olajsav	10,81	12,73	15,50
	Szénhidrogének	0,90	0,82	0,78
1078	undekán			0,03
1164	dodekán			0,08
1269	tridekán			0,05
1381	tetradekán	0,03		0,07
1498	pentadekán	0,04		0,02
1551	(E)-9-oktadecén	0,04		
1552	1-pentadecén			0,09
1612	hexadekán	0,08		0,08
1687	2,6,10,14-tetrametil-pentadekán	0,08		
1710	adamantán		0,15	
1722	heptadekán	0,09		
1774	1-heptadecén			0,10
1828	oktadekán	0,10		
1929	nonadekán	0,09		
1985	ciklododekán	0,06		0,05
2026	eikozán	0,08		
2120	heneikozán	0,10	0,18	0,06
2175	ciklotetradekán	0,11		0,08
2293	trikozán		0,20	
2346	1-hexadecén		0,29	
2350	ciklohexadekán			0,07