DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

Levendula illóolaj előállítása – a funkcionális változások értékelése kemometriai módszerekkel

készítette:

Preiner Sára
Vegyészmérnöki-és Anyagtudományok Doktori Iskola

Témavezetők:
Dr. Pethő Dóra, PhD
egyetemi docens
Dr. habil Miskolczi Norbert, PhD
egyetemi tanár

DOI:10.18136/PE.2026.1012

Pannon Egyetem
MOL Ásványolaj-és Széntechnológiai Intézeti Tanszék



Veszprém

2026

Levendula illóolaj előállítása – a funkcionális változások értékelése kemometriai módszerekkel

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Bio-, környezet- és vegyészmérnöki tudományok tudományágban

Írta: Preiner Sára

Témavezetők: Dr. Pethő Dóra
Dr. habil Miskolczi Norbert

Elfogadásra javaslom: igen / nem.

…….
témavezető

…….
témavezető

Az értekezés bírálatra bocsátható.

…….
TDHT elnök

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján ……. %-ot ért el.

A bíráló Bizottság tagjai:

elnök:…….

bírálók:..……

tagok:…….

Veszprém,

…….
Bíráló Bizottság elnök

A doktori (PhD) oklevél minősítése:.....

Veszprém,

…….
EDHT elnök

Kivonat

Munkám célja a levendula illóolaj előállítása során bekövetkező változások feltárása és értékelése volt kemometriai módszerek felhasználásával, különös tekintettel a szuperkritikus fluidum extrakció és vízgőzdesztilláció alkalmazására. A levendula illóolaj széles körben alkalmazott termék, melynek minőségét számos tényező befolyásolja, többek között a kinyerési eljárás típusa, valamint a felhasznált levendula fajtája és származási helye.

A szuperkritikus extrakció alkalmazása során vizsgáltam a főbb műveleti paraméterek hatását a kihozatalra és az összetételre, valamint rangsoroltam azok jelentőségét az egyes vizsgált változók esetén. Megállapítottam, hogy a nyomás és az extrakciós hőmérséklet a legmeghatározóbb tényezők az illóolaj összetételének szempontjából, azonban a kihozatal esetében az oldószer térfogatárama is kiemelkedőnek bizonyult.

A vizsgálatokat kiterjesztettem az alapanyaghoz kötődő tényezőkre is. Fontos szempont volt az időjárási körülmények, termesztési hely és a szüretelés óta eltelt idő. Korrelációs elemzések és változófontossági módszerek alkalmazásával kimutattam, hogy az időjárási paraméterek jelentős hatással vannak az illóolaj minőségére. A vizsgálatok vízgőzdesztillációs módszerrel történő elvégzése megmutatta, hogy az alapanyaghoz köthető tényezők hatása az alkalmazott kinyerési technológiától is függ.

A nagy mennyiségben melléktermékként keletkező levendulavíz vizsgálatára UV-Vis spektroszkópia és kemometriai modellezés alkalmazásával egy gyors és költséghatékony analitikai módszert fejlesztettem ki. A kidolgozott módszer alkalmasnak bizonyult a levendulavíz összetételének spektrumok alapján történő becslésére.

Abstract

The aim of this work was to explore and evaluate the changes occurring during the production of lavender essential oil using chemometric methods with emphasis on the application of supercritical fluid extraction and steam distillation. Lavender essential oil is a widely used product of which quality is influenced by several factors, including the applied extraction method, as well as the variety and origin of the lavender used.

During the supercritical extraction measurements, the effects of the main operational parameters on yield and composition were investigated and their significance was ranked for each examined variable. It was established that pressure and extraction temperature are the most influential factors regarding the composition of the essential oil, however in case of the yield, the flow rate of the solvent is also proved to be significant.

The investigations were extended to factors related to the raw material. Important aspects were the weather conditions, place of cultivation and the time elapsed since harvesting. The effect of meteorological parameters on essential oil and quality was demonstrated using correlation analysis and variable importance methods. Investigations carried out using steam distillation showed that the effect of factors related to the raw material also depends on the applied extraction technology.

A rapid and cost-effective analytical method based on UV-Vis spectroscopy and chemometric modeling was developed for the analysis of lavender water generated in large amount as a by-product. The method was demonstrated to be suitable for estimating the lavender water composition from spectral data.

Abstrakt

Das Ziel dieser Arbeit war es, die während der Herstellung von Lavendelöl auftretenden Veränderungen zu untersuchen und zu bewerten, mit besonderem Schwerpunkt auf die Anwendung der überkritischen Fluidextraktion und der Wasserdampfdestillation unter Einsatz chemometrischer Methoden. Lavendelöl ist ein weit verbreitetes Produkt, dessen Qualität von zahlreichen Faktoren beeinflusst wird, darunter das angewandte Extraktionsverfahren sowie die Sorte und Herkunft des verwendeten Lavendels.

Im Rahmen der überkritischen Fluidextraktion wurden die Auswirkungen der wichtigsten Verfahrensparameter auf den Ertrag und die Zusammensetzung des Öls untersucht sowie deren Bedeutung für die einzelnen analysierten Variablen bewertet. Es wurde festgestellt, dass Druck und Extraktionstemperatur die maßgeblichen Einflussgrößen für die Zusammensetzung des Öls darstellen, während sich im Hinblick auf den Ertrag auch der Volumenstrom als bedeutender Parameter erwies.

Die Untersuchungen wurden auf rohstoffbezogene Faktoren ausgeweitet. Dabei wurden insbesondere Witterungsbedingungen, Anbauort sowie die seit der Ernte vergangene Zeit berücksichtigt. Durch die Anwendung von Korrelationsanalysen und Methoden zur Bestimmung der Variablenbedeutung konnte gezeigt werden, dass meteorologische Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Qualität des ätherischen Öls ausüben. Untersuchungen mittels Wasserdampfdestillation zeigten darüber hinaus, dass der Einfluss rohstoffbezogener Faktoren von der angewandten Extraktionstechnologie abhängt.

Für die Analyse des in großen Mengen als Nebenprodukt anfallenden Lavendelwassers wurde ein schnelles und kosteneffizientes analytisches Verfahren auf Basis der UV–Vis-Spektroskopie in Kombination mit chemometrischer Modellierung entwickelt. Das entwickelte Verfahren erwies sich als geeignet, die Zusammensetzung des Lavendelwassers anhand spektraler Daten abzuschätzen.

Tartalomjegyzék

Kivonat i

Abstract ii

Abstrakt iii

Ábrajegyzék vi

Táblázatjegyzék ix

Rövidítésjegyzék x

Jelölésjegyzék xi

1. Bevezetés 1

2. Irodalmi áttekintés 3
2.1. Az illóolajok jelentősége . . . 3
2.1.1. A levendula illóolaj . . . 6
2.1.2. A levendula illóolaj Magyarországon . . . 9
2.1.3. A levendula szüretelése . . . 10
2.1.4. Környezeti hatások . . . 12
2.2. Illóolaj kinyerési módszerek . . . 13
2.2.1. Hidrodesztilláció . . . 13
2.2.2. Vízgőzdesztilláció . . . 15
2.2.2.1. A desztillációs idő hatása . . . 17
2.2.3. Szuperkritikus fluidum extrakció . . . 18
2.2.3.1. Az extrakciós paraméterek hatása levendula illóolaj kinyerésére 21
2.2.4. Egyéb kinyerési módszerek . . . 24
2.2.5. Az előkezelés hatása a kinyerésre . . . 25
2.3. Az illóolajok vizsgálata gépi tanulás módszerekkel . . . 26

3. Anyagok és módszerek 30
3.1. Felhasznált anyagok . . . 30
3.2. Levendula illóolaj kinyeréséhez használt eljárások . . . 31
3.2.1. Vízgőzdesztilláció . . . 32
3.2.2. Szuperkritikus extrakció . . . 33
3.3. Analitikai módszerek . . . 35
3.3.1. Gázkromatográfia . . . 35
3.3.2. Vékonyréteg kromatográfia . . . 36

3.3.3. UV-Vis spektrofotometria 38
3.4. Az adatelemzéshez alkalmazott módszerek 38
3.4.1. Pearson korreláció 39
3.4.2. Spearman-féle rangkorreláció 39
3.4.3. Lineáris regresszió 40
3.4.4. LMG index 41
3.4.5. LASSO regresszió 42
3.4.6. Parciális legkisebb négyzetek módszere 42

4. Eredmények kiértékelése **44**
4.1. Szuperkritikus extrakció 44
4.1.1. A műveleti paraméterek hatása 45
4.1.1.1. A műveleti paraméterek rangsorolása 55
4.1.2. A műveleti paraméterek és meteorológiai indikátorok szerepe 61
4.1.2.1. A műveleti paraméterek és a meteorológiai indikátorok rangsorolása 73
4.2. Vízgőzdesztilláció 80
4.2.1. Az eltelt idő és a meteorológiai indikátorok szerepe 81
4.2.1.1. Laboratóriumi vízgőzdesztillációs mérések 81
4.2.1.2. Tihanyban végzett vízgőzdesztillációs kísérletek 90
4.2.2. A levendulavíz vizsgálata 95
4.3. A vízgőzdesztilláció és a szuperkritikus extrakció összehasonlítása 105

5. Összefoglalás **115**

6. Tézispontok **117**

7. Theses points **120**

8. Publikációk **124**

Köszönetnyilvánítás **126**

Irodalomjegyzék **127**

Mellékletek **139**

Ábrák jegyzéke

2.1. Az illóolajok különböző hatásai [1] 5
2.2. Tihanyi levendulamező [2] 10
2.3. Laboratóriumi hidrodesztillációs és mikrohullámmal segített hidrodesztillációs berendezés Clevenger feltéttel [3] 14
2.4. Vízgődesztilláló berendezés sematikus ábrája [4] 16
2.5. Az anyagok fázisdiagramja [5] 18
2.6. A szén-dioxid sűrűség-nyomás izotermái [6] 20
2.7. Egy egyszerű szuperkritikus extraktor sematikus ábrája 1: CO_2 palack, 2: CO_2 szivattyú, 3: Hűtő, 4: Segédoldószer tartály, 5: Segédoldószer szivattyú, 6: Termosztát, 7: Statikus keverő, 8: Extraktor, 9: Nyomásszabályozó szelep, 10: Mintatartó [6] 21

3.1. A laboratóriumban használt vízgőzdesztillációs berendezés sematikus ábrája: 1: Vezetékes víz, 2: Vízlágyító, 3: Lágy víz, 4: Gőzkazán, 5: Vízgőz, 6: Desztilláló üst, 7: Hőmérő, 8: Illóolaj és vízgőz, 9: Kondenzátor, 10: Illóolaj és virágvíz . . . 32
3.2. Az alkalmazott szuperkritikus extrakciós berendezés: 1: CO_2 palack, 2: EtOH tartály, 3: Légtelenítő, 4: CO_2 szállítószivattyú, 5: Segédoldószer-szivattyú, 6: Dinamikus keverő, 7: Termosztát, 8: Extrakciós edény, 9: Hátsónyomás-szabályozó, 10: Mintagyűjtő edény 34
3.3. A levendula illóolaj kromatogramja 35
3.4. A VRK-val beazonosítható komponensek levendula illóolaj esetén [7] 37

4.1. Az első mérési sorozat során kapott kihozatali adatok hisztogramon ábrázolva . 46
4.2. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a nyomás (felül), illetve az extrakciós hőmérséklet (alul) szerint színezve 47
4.3. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a térfogatáram (felül), illetve a koszolvens mennyiség (alul) szerint színezve 49
4.4. Az egyes változók Pearson korrelációs együtthatóinak színtérképe a műveleti paraméterek vizsgálata során 50
4.5. Az egyes Pearson korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva a műveleti paraméterek vizsgálata esetén 51
4.6. Az egyes változók Spearman-féle korrelációs együtthatóinak színtérképe a műveleti paraméterek vizsgálata során 52
4.7. Az egyes Spearman korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva a műveleti paraméterek vizsgálata esetén 53
4.8. A Pearson és Spearman korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbsége színtérképen ábrázolva a műveleti paraméterek vizsgálata esetén 54

4.9. A lineáris regressziós modell paramétereinek 95%-os konfidenciaintervallumai a kihozatal, linalool, linalil-acetát és 4-terpineol esetében a műveleti paraméterek vizsgálatánál 56
4.10. Az egyes paraméterekhez tartozó LMG index értékek színtérképen ábrázolva a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál 57
4.11. A becslő paraméterek standardizált együtthatóinak változása a LASSO paraméter változásának függvényében a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál 58
4.12. A LASSO regressziós modell becslő képessége az optimális LASSO paraméterek felhasználásával a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál 60
4.13. A legfontosabb változók esetében számított LMG indexek (balra) és LASSO regresszió során számított β együtthatók értékei (jobbra) a műveleti paraméterek vizsgálata esetén pókhálóábrán feltüntetve 61
4.14. A második mérési sorozat során kapott kihozatali adatok hisztogramon ábrázolva 62
4.15. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a nyomás (felül), illetve az extrakciós hőmérséklet (alul) szerint színezve 63
4.16. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a származás helye (felül), illetve az állási idő (alul) szerint színezve 64
4.17. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a szüretelés éve szerint színezve 66
4.18. Az egyes változók Pearson korrelációs együtthatóinak színtérképe a második mérési sorozat esetén 67
4.19. Az egyes változók Pearson korrelációs együtthatóihoz tartozó p-értékek színtérképe a második mérési sorozat vizsgálata esetén 69
4.20. Az egyes változók Spearman korrelációs együtthatóinak színtérképe a második mérési sorozat vizsgálata esetén 70
4.21. Az egyes változók Spearman-korrelációs együtthatóinak p-értéke színtérképen ábrázolva a második mérési sorozat vizsgálata esetén 71
4.22. A Spearman-féle és Pearson korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbsége színtérképen ábrázolva a második mérési sorozat vizsgálata esetén . . 72
4.23. A lineáris regressziós modell paramétereinek 95%-os konfidenciaintervallumai a kihozatal, linalool, linalil-acetát és 4-terpineol esetében a második mérési sorozat esetén 75
4.24. A becslő paraméterek LMG indexei színtérképen ábrázolva az egyes becsült paraméterek esetén 76
4.25. A becslő paraméterek standardizált együtthatóinak változása a LASSO paraméter változásának függvényében 77
4.26. A LASSO regressziós modell becslő képessége az optimális LASSO paraméterek alkalmazásával 79
4.27. A legfontosabb változók esetében számított LMG indexek (balra) és LASSO regresszió során számított β együtthatók értékei (jobbra) pókhálóábrán feltüntetve 80
4.28. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs mérések kihozatali eredményei hisztogramon ábrázolva 82
4.29. A minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a különböző években 83
4.30. A minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva különböző állási idők esetén 84

4.31. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Pearson korrelációs együtthatók eredményei színtérképen ábrázolva 85
4.32. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Pearson korrelációs együtthatók eredményeihez tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva 87
4.33. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Spearman korrelációs együtthatók eredményei színtérképen ábrázolva 88
4.34. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Spearman korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva 89
4.35. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Spearman és Pearson korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbsége színtérképen ábrázolva 89
4.36. A lepárlás során folyamatosan gyújtött mintákból számított átlagos kihozatali értékek és szórások 91
4.37. A lepárlás során folyamatosan gyújtött minták összetétele 92
4.38. A különböző években elért kihozatali értékek a tihanyi lepárlóban a Tihanyban és Tamásiban betakarított minták esetében 93
4.39. A Tihanyban (felül) és Tamásiban (alul) termesztett levendulából kinyert illóolajok átlagos összetétele a különböző években 94
4.40. Az extraktumok, a levendulaolaj és a levendulavizek futtatása 96
4.41. A desztillált víz és néhány levendulavíz spektruma 97
4.42. A heptános extraktumok spektrumai minden fokozat után 98
4.43. Az eredeti levendulavíz és a raffinátumok spektrumai minden fokozat után . . 98
4.44. A PLS modell átlagos RMSPE értéke a tanító- és tesztadatokra a PLS-komponensek számának függvényében, ötszörös keresztvalidációt alkalmazva 102
4.45. Az egyes illóolaj-komponensekre vonatkozó átlagos R^2 értékek ötszörös keresztvalidációt alkalmazva 102
4.46. Különböző UV-Vis hullámhossz értékek változófontosságának meghatározása a vízben lévő illóolaj komponensek tömegváltozásának meghatározásához . . . 103
4.47. Az optimalizált PLS modell illeszkedése a tesztadatokra ötszörös keresztvalidációt alkalmazva 104
4.48. A PLS modell hibáinak eloszlása az ötszörös keresztvalidációs folyamat során . 105
4.49. A minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva az állási idő (felül) és a kinyerési módszer (alul) szerint színezve 106
4.50. A minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a csapadékmennyiség (felül) és az átlagos hőmérséklet (alul) szerint színezve 108
4.51. A kinyerési módszerek összehasonlítása során vizsgált változók Pearson korrelációs együtthatóinak értékei színtérképen ábrázolva 109
4.52. A kinyerés módjának vizsgálata során kapott korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva 110
4.53. A kinyerési módszerek összehasonlítása során vizsgált változók Spearman korrelációs együtthatóinak értékei színtérképen ábrázolva 111
4.54. A kinyerés módjának vizsgálata során kapott Spearman korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva 112
4.55. A Spearman- és Pearson-korrelációs együtthatók abszolút értékeinek a különbsége a kinyerési mód vizsgálata esetén színtérképen ábrázolva 112

Táblázatok jegyzéke

2.1. Néhány gyógynövényből kinyerhető illóolaj főbb összetevői [8] 4
2.2. A különböző levendulaolajok ISO szabvány és Európai gyógyszerkönyv (Eur. Ph.) tömegszázalék [m/m%] szerinti összetétele [9] 8
2.3. Szuperkritikus fluidumként leggyakrabban alkalmazott anyagok [6] 19
2.4. Gépi tanulás alkalmazása különböző növények illóolaj-hozamának- és összetételének előrejelzésére 28

3.1. Időjárási körülmények a növény érési időszakában (március-július) a vizsgált években 30
3.2. A kísérletekhez felhasznált oldószerek 31
3.3. A Tihanyban épült levendula lepárló üzem előzetes specifikációi 33
3.4. A levendula illóolaj GC kromatogramján beazonosított komponensek és retenciós idejük 36

4.1. A lineáris regresszió átlagos R^2 értékei az egyes becsült változók esetén a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál 55
4.2. Az egyes becsült paramétereknél meghatározott LASSO koefficiensek értékei a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál 59
4.3. A LASSO regresszió átlagos R^2 értékei az egyes becsült változók esetén a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál 59
4.4. A lineáris regresszió átlagos R^2 értékei az egyes becsült változók esetén 74
4.5. Az egyes becsült paramétereknél meghatározott LASSO paraméterek értékei . . 78
4.6. A LASSO regresszió átlagos R^2 értékei az egyes becsült változók esetén 78
4.7. Azonos levendulavízből kivont illóolaj összetétele különböző extrahálószerek esetén (S16, S12, S18) 99
4.8. Azonos levendulavíz extrahálásakor kapott extraktumok összetétele különböző extrahálószerek esetén (S16, S12, S18) 100
4.9. Az illóolaj komponensek tömegének változása a levendulavízben különböző oldószerek alkalmazása esetén 101
4.10. A szakirodalmi és saját eredmények összehasonlítása tömegszázalékban [m/m%] megadva 114

1. Az első mérési sorozatnál alkalmazott mérési mátrix 139
2. A második mérési sorozatnál alkalmazott mérési mátrix 140

Rövidítésjegyzék

ISO	International Organization for Standardization (Nemzetközi Szabványügyi Szervezet)
Eur. Ph.	European Pharmacopoeia (Európai Gyógyszerkönyv)
GC	Gázkromatográfia
HPLC	Nagy teljesítményű folyadékkromatográfia
SFE	Szuperkritikus fluidum extrakció
VGD	Vízgőzdesztilláció
HD	Hidrodesztilláció
$\mathbf{T}_c$	Kritikus hőmérséklet
$\mathbf{p}_c$	Kritikus nyomás
ANN	Artificial Neural Network (Mesterséges neurális háló)
CNN	Convolutional Neural Network (Konvolúciós neurális háló)
MNN	Multiclass Neural Network (Többosztályos neurális háló)
FANN	Fast Artificial Neural Network (Gyors mesterséges neurális háló)
MLR	Multiple Linear Regression (Többszörös Lineáris regresszió)
DKM	Diklór-metán
VRK	Vékonyréteg kromatográfia
GC-MS	Gázkromatográfia-tömegspektrometria
LMG	Lindeman-Merenda-Gold index
LASSO	Least Absolute Shrinkage and Selection Operator
PLS	Partial Least Squares regresszió (Parciális legkisebb négyzetek módszere regresszió)
DPPH	1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
SHAP	Shapley Additive Explanation
EO	Essential oil (Illóolaj)

Jelölésjegyzék

A_i	az A adatsor i-edik eleme
β	koefficiensvektor
ϵ	modellezési hibatag
LMG_j	a j-edik változó LMG-indexe
λ	LASSO-koefficiens
μ	átlag
N	minták darabszáma
p	prediktor változók száma
R^2	determinációs együttható
σ	szórás
$\mathbf{T}, \mathbf{U}$	látens változók score mátrixai
$\mathbf{X}$	prediktormátrix
y	predikált változó
r_s	Spearman-féle rangkorrelációs együttható
d_i	i-edik mintához tartozó rangkülönbség

1. fejezet

Bevezetés

Az illóolajok a növényi eredetű termékek egyik legfontosabb csoportját alkotják, melyeket széles körben alkalmaz az élelmiszeripar, a kozmetikai ipar, a gyógyszeripar, valamint az aromaterápia. Az illóolajok iránti érdeklődés egyre inkább növekszik természetes eredetüknek, valamint kedvező biológiai hatásaiknak köszönhetően. Alkalmazástechnikai szempontból kiemelt jelentőséggel bír az illóolajok minősége, melyet kémiai összetételük határoz meg.

A levendula (*Lavandula Angustifolia*) illóolaja az egyik legismertebb és legszélesebb körben alkalmazott illóolaj jellegzetes illata és sokrétű felhasználhatósága révén. Összetételét elsősorban monoterpének és oxigéntartalmú származékaik alkotják, melyek aránya jelentős mértékben befolyásolja az illóolaj minőségét és felhasználhatóságát. Az illóolaj kémiai profilja nem tekinthető állandónak, mivel az összetételt számos tényező befolyásolja, többek között a növény fajtája, termesztési körülményei, az éghajlati jellemzők, a betakarítás időpontja, valamint a feldolgozás és a kinyerés módja is.

Az illóolajok kinyerésére hagyományosan alkalmazott módszer a vízgőzdesztilláció, mely egyszerűsége és ipari elterjedtsége miatt ma is széles körben alkalmazott eljárás. Emellett a módszer korlátai egyre inkább előtérbe helyezik az alternatív kinyerési technológiák kutatását. A kutatott technológiák közül kiemelkedő a szuperkritikus fluidum extrakció, amely szén-dioxidot alkalmazva szuperkritikus fluidumként alacsony hőmérsékleten, szabályozható oldóképességgel teszi lehetővé az illóolajok kinyerését, új lehetőségeket nyújtva így az összetétel célzott befolyásolására.

A szuperkritikus extrakció során alkalmazott műveleti paraméterek, valamint az alapanyaghoz kötődő tényezők, mint az éghajlati viszonyok, termőhely és a szüretelés óta eltelt idő,

összetett módon hatnak a kinyerés eredményességére és az illóolaj összetételére. A tényezők együttes vizsgálata komplex megközelítést igényel, melyhez hatékony eszközt biztosítanak a kemometriai módszerek.

Ezek a módszerek lehetőséget nyújtanak az egyes befolyásoló tényezők szerepének feltárására és rangsorolására. A korrelációs elemzések, változófontossági módszerek és regressziós technikák használatával nemcsak az egyes paraméterek hatása vizsgálható, hanem azok együttes hatása is értelmezhető.

A levendula illóolaj vízgőzdesztillációval történő előállítása során nagy mennyiségben keletkezik levendulavíz, melynek felhasználása szempontjából elengedhetetlen egy iparilag is könnyen alkalmazható minőségellenőrző módszer.

Jelen doktori értekezés célja, hogy a levendula illóolaj előállítása során bekövetkező funkcionális változásokat szuperkritikus fluidum extrakció és vízgőzdesztilláció alkalmazása mellett, kemometriai módszerek alkalmazásával átfogó módon feltárja és értékelje. A kutatás eredményei segítséget nyújtanak a technológiai paraméterek célorientált megválasztásához, valamint lehetőséget adnak az alapanyagot jellemző tényezők hatásának becslésére és értelmezésére.

2. fejezet

Irodalmi áttekintés

2.1. Az illóolajok jelentősége

Az illóolajok olyan természetes anyagok, melyeket számos illékony vegyület alkot. A Nemzetközi Szabványügyi Szervezet (ISO), valamint az Európai Gyógyszerkönyv olyan termékként definiálja az illóolajat, melyet növényi nyersanyagból nyernek ki hidrodesztillációval, vízgőzdesztillációval, száraz desztillációval vagy mechanikai eljárással [10]. Az aromás növényeket elsősorban illatuk és ízük miatt alkalmazzák. Számos növénycsaládban találhatók meg illóolajat termelő fajok: *Apiaceae, Asteraceae, Cupressaceae, Hypericaceae, Lamiaceae, Lauraceae, Myrtaceae, Pinaceae, Piperaceae, Rutaceae, Santalaceae, Zingiberaceae* és *Zygophyllaceae*. Ezekben az aromás növényekben az illóolajok az olajsejtekben, kiválasztó csatornákban vagy üregekben, illetve mirigyszövetekben találhatók meg. Azon növények közül, melyek aromás anyagokat termelnek a legtöbben a *Lauraceae*, *Umbelliferae*, *Myrtaceae* és *Labiatae* családokba tartoznak [11, 12].

Az illóolajok összetett keverékek, melyekben akár több, mint 200 komponens található. A növényi illóolajok összetevői két fő kémiai osztályba sorolhatók: terpenoidok és fenilpropanoidok. Az illóolajokban nagy mennyiségben előforduló terpének több osztályba sorolhatók az izoprén egységek számának megfelelően, melyek közül a monoterpének és szeszkviterpének vannak főként jelen. Különböző származékaikat terpenoidoknak nevezik, melyek közül szintén nagy mennyiség megtalálható az illóolajok összetevői között. A terpenoidok közé

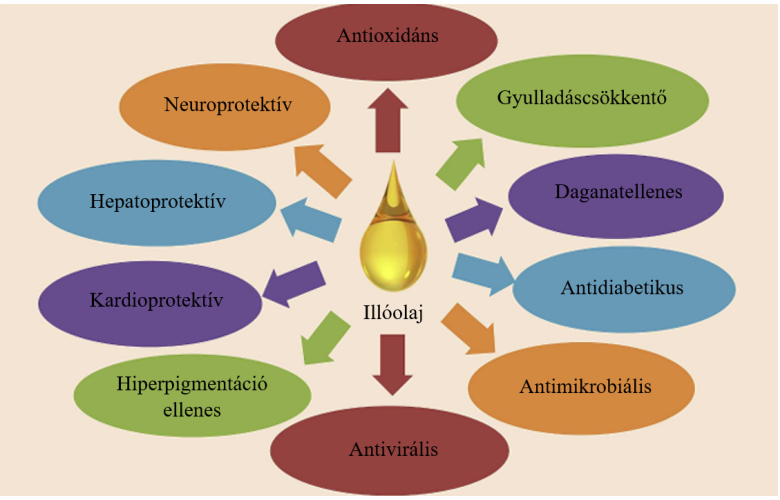
sorolhatók az alkoholok, észterek, aldehidek, ketonok, éterek, peroxidok és fenolok. A fenilpropanoidok egy vagy több C3-C6 fragmentumot tartalmaznak és főként az *Apiaceae, Lamiaceae, Myrtaceae* és *Rutaceae* családok fajtáiban találhatók meg. Az illóolaj illékony frakciója a teljes olajtömeg 90-95%-át teszi ki és főként monoterpénekből és azok oxigéntartalmú származékaiból (monoterpenoidokból) áll. A nem illékony vagy kevésbé illékony frakció a tömeg 5-10%-a, mely zsírsavakból, szénhidrogénekből, szterolokból, viaszokból, flavonoidokból, illetve karotinoidokból állhat [10, 13]. Néhány illóolaj főbb komponenseit a 2.1. táblázat tartalmazza. A táblázatban jól látható, hogy számos gyógynövény főbb összetevői nagyon hasonlóak, leggyakoribb összetevők az 1,8-cineol, kámfor, linalool és a 4-terpineol.

2.1. TÁBLÁZAT. Néhány gyógynövényből kinyerhető illóolaj főbb összetevői [8]

Növény	Botanikai név	Fő összetevők
Artemisia	*Artemisia sieberi*	kámfén, 1,8-cineol, γ-terpinén, kámfor
Szegfűszeg	*Eugenia caryophyllata Thunb*	eugenol, kariofillén, eugenol-acetát
Koriander	*Coriandrum sativum*	linalool, γ-terpinén, kámfor, geranil-acetát, geraniol, limonén
Eukaliptusz	*Eucalyptus camaldulensis Dehnh.*	1,8-cineol, α-pinén, β-pinén, 4-terpineol
Levendula	*Lavandula angustifolia*	linalool, kámfor, borneol, 4-terpineol, linalil-acetát
Oregánó	*Origanum vulgare*	karvakrol, timol, szabinén-hidrát, p-cimén, linalool
Rozmaring	*Rosemary officinalis*	kámfor, 1,8-cineol, borneol, linalool
Kakukkfű	*Thymus vulgaris*	timol, karvakrol, kámfor, linalool

Az illóolajok főbb felhasználása a kozmetikai- és élelmiszeriparban történik, jellegzetes illatuknak köszönhetően, mely főleg a bennük található aromás vegyületeknek, illetve alkoholoknak köszönhető [14]. A különböző fajta illóolajok mind más-más hatásokkal bírnak, így különböző célokra, széles körben használják fel őket. A gyógyászat területén régóta elterjedtek, használatuk bőrön keresztül vagy párologtatva történhet. A kozmetikában is használják

azokat illatanyagként, például parfümökben vagy testápoló szerekben. A élelmiszeriparban ízesítőként is alkalmazhatóak különböző pékárukban, cukorkákban, üdítőitalokban, de akár húsokban is [15, 16]. Az különböző illóolajokhoz biológiai aktivitás is társulhat. Ide értendők az antibakteriális, antioxidáns és rovarölő hatások is. Az antimikrobiális és antioxidáns tulajdonságoknak köszönhetően alkalmazhatók egyes illóolajok élelmiszerek tárolására, természetes terápiás vagy alternatív gyógyászatban történő alkalmazásra [17]. Az illóolajok biológiai és farmakológiai hatásai szoros összefüggésben állnak azok kémiai összetételével. Egy adott illóolaj számos különböző vegyületet tartalmazhat, melyek közül rendszerint néhány fő komponens dominál, azonban kisebb koncentrációban jelen lévő komponensek is hozzájárulhatnak a teljes biológiai hatáshoz. Ezek képesek a fő komponensek hatását erősíteni vagy akár módosítani különböző kölcsönhatások révén. Az illóolajok hatása tehát nem vezethető vissza kizárólag egyetlen vegyület jelenlétére, hanem az összetétel és a komponensek aránya határozza azt meg [18]. Kimutatták, hogy az egyes komponensek kombinációja additív, szinergista vagy antagonista hatásokat eredményezhet, illetve sok esetben a teljes illóolaj nagyobb biológiai aktivitást mutat, mint az izolált fő komponensek keveréke. Az antimikrobiális és antioxidáns hatásokban különösen a fenolos és oxigéntartalmú terpenoidok játszanak kulcsszerepet, azonban hatékonyságukat más komponensek jelenléte befolyásolhatja. Az illóolajok hatásának értelmezése szempontjából tehát elengedhetetlen a részletes kémiai karakterizálás, valamint az összetétel figyelembe vétele és módosítási lehetősége [19]. Az illóolajok különböző hatásait a 2.1. ábra foglalja össze.



2.1. ÁBRA. Az illóolajok különböző hatásai [1]

Az aromaterápiában való alkalmazásuk történhet belélegzéssel, bőrön keresztüli felszívódással vagy szájon át történő alkalmazással. Az inhalálással történő aromaterápiás alkalmazás

jótékonyan hat a mentális állapotra, csökkenti a szorongást, depressziót és a stresszt, valamint segít a gyomor- és érrendszeri problémák, allergiák, ízületi gyulladások és bőrbetegségek kezelésében. A kozmetikai aromaterápia keretein belül az illóolajok a bőr és haj ápolását szolgálják. Az aromaterápiában alkalmazandó illóolajokat illatuk szerint az alábbiak szerint csoportosíthatjuk: citrusos, gyógynövényes, kámforos, virágos, fás, földes, mentás valamint fűszeres [20].

Az illóolajok előállítása szinte bárhol lehetséges, az illóolaj-termelő országok minden kontinensen megtalálhatók. Afrika egyik fő exportforrása az illóolajok, melyeket Marokkóban, Tunéziában és Egyiptomban termelnek, míg az amerikai kontinensen az Egyesült Államok, Kanada, Mexikó, Brazília és Argentína kiemelkedő. A legfontosabb termelő régió Ázsia, azon belül is Kína és India, azonban Indonézia, Srí Lanka és Vietnám sem elhanyagolható illóolaj-termelés szempontjából. Az európai termelés nagy részét Olaszország, Spanyolország, Portugália, Franciaország, Horvátország, Albánia és Görögország adja [21]. Az illóolaj-termelés körülbelül kétharmadát a citrus illóolajok (narancs, bergamott, citrom) teszik ki. A leggyakrabban használt fajták közé sorolható még a levendula, eukaliptusz, rozmaring, borsmenta, teafa, szegfűszeg és fenyő [22]. 2024-ben a világ illóolaj-piaca 12,5 milliárd USD volt, amely 2032-re 27,8 milliárd USD-re növekszik az előrejelzések szerint. A felhasználást alapul véve a legnagyobb szegmenst az élelmiszerek és italok jelentik, melyet a kozmetikumok követnek [23, 24].

2.1.1. A levendula illóolaj

A levendula növény és a belőle kinyerhető illóolaj számos országban ismert és közkedvelt. A szakirodalomban összesen 32 különböző *Lavandula* fajt különböztetnek meg, melyeken kívül számos hibrid faj is létezik. A kereskedelmi forgalomban ismert növényeket két fő csoportba lehet sorolni: *Stoechas* és *Spica* [25]. Minden *Lavandula* faj és hibrid erősen aromás növény, azonban az illóolaj kereskedelmi célú előállításában három fő taxon játszik szerepet. Ezek a *Lavandula angustifolia*, *Lavandula latifolia*, melyek a levendulaolajat és a széles levelű levendula olajat termelik. Ezeken kívül a *Lavandula hybrida*, mely a *Lavandula angustifolia* és a *Lavandula latifolia* hibridje, a lavandin illóolaj termeléséért felelős. A növények termelékenységét nemesítéssel növelték, azonban a kinyerhető olajok összetétele nagyban eltérhet [26].

Az illóolaj egy koncentrált hidrofób folyadék, amely illékony és sárgás vagy átlátszó színe van. Általánosságban a levendula illóolajok összetételét az oxigéntartalmú monoterpenoidok (linalool, borneol, linalil-acetát, kámfor, 1,8-cineol) és szabálytalan terpenoidok (lavandulol, lavandulil-acetát) magas aránya jellemzi. Emellett kisebb mértékben megtalálható bennük monoterpén-szénhidrogének, szeszkviterpén-szénhidrogének és oxigéntartalmú szeszkviterpének. A benne megtalálható komponensek közül a linalool, valamint a linalil-acetát dominál. A levendulaolaj több, mint 100 vegyületet tartalmaz, azonban ezek többsége elhanyagolhatóan kis mennyiségben van jelen az olajban [27, 28].

A levendulában megtalálható vegyületek közül egyesek állandóan jelen vannak, azonban számos komponens a környezeti hatásoknak köszönhetően szabadul fel. A gazdaságilag értékes levendula illóolaj a növény száraz tömegének 1-3%-át teszi ki. A különböző levendula fajtákból előállított illóolajok összetétele a komponensek szempontjából ugyanaz, eltérés azok mennyiségében figyelhető meg [29]. A levendula illóolaj kémiai profilja gázkromatográfiával (GC) vagy nagy teljesítményű folyadékkromatográfiával (HPLC) elemezhető. A kereskedelmi célra használt levendula olajok jellemzői jól ismertek, a különböző olajok minőségének meghatározására használhatók az ISO szabványok. A különböző levendula típusokból kinyert illóolaj minőségére vonatkozó ISO szabványokat és megengedett értékeket a 2.2. táblázat tartalmazza [9, 30].

2.2. TÁBLÁZAT. A különböző levendulaolajok ISO szabvány és Európai gyógyszerkönyv (Eur. Ph.) tömegszázalék [m/m%] szerinti összetétele [9]

Komponens	ISO 3515:2002 *L. angustifolia*	ISO 8902:2009 *Lavandin Grosso*	ISO 3054:2001 *Lavandin Abrial*	ISO 4719:2012 *L. latifolia*	European Pharmacopoeia *L.angustifolia*
Linalool	25-38	24-35	26-38	34-50	20-45
Linalil-acetát	25-45	28-38	20-29	<1,6	25-46
1,8-cineol	1-2	4-7	6-11	16-19	<2,5
Kámfor	0,5-1	6-8	7-11	10-20	<1,2
Limonén	<1	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-3	<1
β-ocimén	2,5-6	0,5-1,5	1,5-7	-	-
4-terpineol	2-6	1,5-5	0,3-1	-	0,1-0,6
Lavandulil-acetát	3,4-6,2	1,5-3	1-2	-	>0,2
Lavandulol	>0,1	0,2-0,8	0,4-1,2	-	<2
Borneol	-	1,5-3	1,5-3,5	-	-

A levendulaolaj érzékszervi sajátosságait tekintve jellegzetes, erőteljes illattal rendelkezik, melyért főként a linalool és linalil-acetát komponensek a felelősek. Ezek virágos, gyümölcsös illatot nyújtanak az olajnak, azonban a teljes aromához hozzájárul a kámfor, a fás, fűszeres illatjegyekkel rendelkező kariofillén és germacrene D, valamint az édes illattal rendelkező geranil-acetát, hexil-butirát vagy α-pinén [31].

A leggyakrabban alkalmazott faj illóolaj kinyerésre a *Lavandula angustifolia*, más néven hagyományos vagy francia levendula. A belőle kinyert illóolaj számos jótékony hatással rendelkezik. Nyugtató hatása miatt alkalmazzák az aromaterápiában a szorongás és a stressz kezelésére [32, 33]. A levendula illóolaj sokoldalúsága lehetővé teszi, hogy számos különböző termékben és területen felhasználják. Ezek közé sorolható a gasztronómia, háztartási cikkek, bőrápolás és a gyógyszeripar is. A levendula illóolaját és vizes oldatait széles körben alkalmazzák kozmetikai készítményekben, például testápolókban, szappanokban, arctisztítókban és egyéb krémekben. Leginkább illatanyagként való alkalmazása ismert, azonban régóta alkalmazzák gyógyászati célokra is főként az aromaterápiában, illetve egyes gyógyszerek természetes alternatívájaként. A levendula illóolaj egyéb tulajdonságai közé sorolható az

antimikrobiális és antioxidáns tulajdonság, emellett gyulladáscsökkentő és akár a rovarirtásban is alkalmazható [34, 35, 36].

A levendula illóolaj globális piaca a következő években előreláthatólag 6,3-6,8%-os emelkedést mutat. Jelenleg a piac értéke 138 millió USD, mely 2034-re várhatóan 267 millióra nő. A piac növekedése, valamint a széles körű felhasználás indokolja a kereskedelmi forgalomban kapható levendula olajok ellenőrzését, mivel nagy mértékben ki van téve a hamisítás veszélyének. A hamisítás legfőbb formái a levendula esetében az olcsóbb, lavandin olajjal való hígítás, illetve a szintetikus anyagok alkalmazása az olajban. Rashed és munkatársai vizsgálták a különböző analitikai módszereket az illóolaj megfelelő minőségének ellenőrzése céljából. A vizsgált analitikai eszközök közül a kromatográfiás és spektrális alapú elemzések költséges vizsgálatok, azonban ezekkel lehet megfelelően biztosítani az illóolaj minőségét [37]. A kereskedelmi forgalomban kapható levendula illóolajok vizsgálatát tanulmányozták az ár-érték arányok feltérképezésére. Összesen 55 különböző olajat vizsgáltak meg a hamisítási lehetőségekre koncentrálva. A vizsgált minták esetében 51% volt valódi levendula olaj, míg 6% az olcsóbb lavandin olaj volt, 14% volt dúsítva szintetikus vegyületekkel, valamint a minták 29%-a volt hamisítva lavandin olajjal és szintetikus anyagokkal egyaránt. A hamisított termékek ára általában olcsóbb volt, azonban a drágább árkategóriás termékek között is megtalálhatók. A kereskedelmi forgalomban tehát nagy mértékben jelen vannak a hamisított levendula illóolajok, ami komoly problémát jelent, mivel vásárlói szempontból sokszor olcsóbban elérhetők, míg az illatuk nem egyezik meg az eredeti levendula illóolajéval, hamis képet kialakítva így a vásárlókban, ami ronthat a valódi levendula illóolaj piacát [38].

2.1.2. A levendula illóolaj Magyarországon

Magyarországra a levendulát az 1920-as években telepítette elsőként Bittera Gyula, aki Franciaországból hozott palántákat és az ottani mintára kezdte meg a levendulatermesztést a Tihanyi-félszigeten. A levendula szüretelésének megkönnyítése érdekében a palántákat sorokban ültetik egymástól 0,5-1 méteres távolságra, melyet a 2.2. ábra is jól szemléltet, mely egy tihanyi levendulamezőt ábrázol. A félsziget éghajlati adottságait tekintve kiemelkedő, hiszen magas a napsütéses órák száma, a csapadékmennyiség pedig alacsony, ami kedvező feltételeket biztosít a levendula növény termesztésének [2]. Azóta már Magyarország több

területén is folyik a levendula termesztése, illetve lepárlása. A Magyarországon termelt levendulák esetén számos különböző helyről gyűjtött mintát vizsgáltak, melyek sok esetben különböző fajú levendulák is voltak. Elmondható, hogy a termőhely erősen befolyásolja a kinyert levendula illóolajok összetételét, amely számos esetben eltér az Európai Gyógyszerkönyv által definiált összetételtől. Ezt az eltérést a termesztés helye mellett az évjárat is jelentősen befolyásolja [39, 40, 41].



2.2. ÁBRA. Tihanyi levendulamező [2]

Fontos azonban kiemelni, hogy Magyarországon a legnagyobb és legrégebbi levendulatermesztő régió a Tihanyi-félsziget, így az ott termesztett levendula, valamint az éghajlati paraméterek befolyásának vizsgálata az illóolaj minőségére elengedhetetlen.

2.1.3. A levendula szüretelése

Átlagos nyári szüret esetén akkor mondható a növény érettnek, mikor a virágfejen a szirmok fele már elhervadt. A korábban leszedett növények esetén szükséges lehet fonnyasztásra vagy szárításra a nagy nedvességtartalom miatt. A lepárlás során a virág fején túl kb. 6-10 cm hosszan annak szárát is célszerű levágni, ez segíti a vízgőz eloszlatását a lepárlóüstben. A növény kézi szüretelése sarlóval történik, azonban a modern megoldások közé tartoznak azok a betakarítógépek, melyek a virágokat egy olyan szállítókocsiba gyűjtik, amely lepárló üstként szolgál. Ilyen módon a szüret után nem kell már a virág betöltésével külön foglalkozni [26].

A levendula illóolaj szempontjából fontos paraméter a szüretelés ideje, ide értve a virág érettségét, valamint a napszakot, amikor a növényt leszedik. Ezen kívül számos tanulmány szól a friss és száraz levendula feldolgozásáról. Yalcin és munkatársai vizsgálták a növény szüretelési idejének a hatását, ehhez a reggeli órákban, délben, valamint este szüretelt levendula virágot használtak. Vizsgálták a teljes fenol tartalmat, valamint az illóolaj összetételét a három napszakra vonatkozóan a virág különböző részeiben vizes és metanolos extrakcióval. A virágok vizsgálata estetén a reggeli és esti betakarítás esetén több bioaktív komponenst tartalmazott az olaj, a levelek felhasználása esetében a dél környéki szüretelés javasolt [42]. A növény érettségére vonatkozóan is végeztek vizsgálatokat, melyekben meghatároztak egy korai, közép időben történő, valamint egy késői szüretelési időszakot. Az olaj hozamot tekintve a korai és közepes virágzási szakasz között emelkedés volt megfigyelhető, míg a késői szüretelési szakaszban, mikor a virágok nagy része már levált, csökkent a kihozatal. *Lavandula angustifolia* típusú levendula esetén a virágzás vége, míg Lavandin esetén az összetételi és kihozatali adatok figyelembe vételével az optimális betakarítási időszak a virágzás közepére tehető [43, 44].

A növény szárítása vagy frissen felhasználása is egy fontos szempont az olajhozam és az összetétel szempontjából. Általánosan elmondható, hogy a szárított levendulák esetén nagyobb olajhozam érhető el. Az összetétel szempontjából az olaj linalool tartalma csökken, míg a linalil-acetát tartalom nő [45, 46]. Ezek a szárítási időszakok mind rövid, maximum egy hetes szárítási időszakra vonatkoznak, míg a növény hosszabb távú tárolási vizsgálata kevésbé ismert. Dusková és munkatársai 310 napig tartó vizsgálatot végeztek a levendula növényre vonatkozóan különböző évekből. A növényben lévő illóolaj mennyisége a hosszú távú tárolás során évente körülbelül 2,56%-kal csökken [47].

A levendula tárolásának és a tárolási idő illóolajra gyakorolt hatásának vizsgálatához azonos évben betakarított növényi mintákat szükséges különböző ideig tárolni. A különböző években szüretelt növények esetén fontos szempont a környezeti paraméterek, mind az átlagos hőmérséklet, valamint a teljes csapadékmennyiség szerepének meghatározása az olaj hozamra és összetételére.

2.1.4. Környezeti hatások

A levendulatermesztés szempontjából nagy szerepe van a környezeti hatásoknak, például a termőföld minőségének és az időjárási körülményeknek. Fernández-Sestelo és munkatársai Spanyolország különböző területein termő tüskés levendula (*Lavandula latifolia*) esetén vizsgálták ezen paraméterek hatásait. Megállapították, hogy nagyobb csapadékmennyiség esetén magasabb illóolaj hozamot, valamint jobb minőséget lehetett elérni minden területet figyelembe véve. A talaj összetételét tekintve a hozam szempontjából pozitív a szerves- és ásványi anyagokban gazdag táptalaj, míg a minőségre nincs jó hatással [48].

Acimovic és társai *Lavandula x intermedia* típusú levendula esetén vizsgálták a környezet hatását. A csapadékmennyiség szintén pozitívan hatott az olajhozamra, azonban számos komponensre negatív hatással volt, kivéve a linalool, 1,8-cineol és borneol vegyületeket. Ezzel szemben a hőmérséklet pozitív korrelációt mutatott minden komponenssel [49]. A csapadék hatásának a vizsgálatára végeztek öntözési kísérletet *Lavandula angustifolia* típusú levendulákon. Az öntözés hatására nagyobb olajhozamot lehet elérni, illetve a linalool tartalma a növényeknek szintén nőtt az öntözéssel. Ezzel szemben a másik fő komponens, a linalil-acetát aránya az öntözés nélküli növény esetén magasabb [50].

Hassiotis és társai vizsgálták egy szezonban a környezeti és növény érettségének hatását *Lavandula angustifolia* növényre. Az előzőekkel ellentétben a virágzás alatti csapadék negatívan hatott az illóolaj hozamra, míg a hőmérséklet és a növény érettsége pozitívan befolyásolta. A linalool-tartalomra a növény érettsége pozitív hatással volt, míg a virágzás alatti csapadék negatívan hatott annak arányára az olajban, míg az α-terpineol, borneol és lavandulil-acetát tartalmak ezzel ellentétesen változtak. A linalil-acetát esetében a környezeti paraméterek hatása nem figyelhető meg egyértelműen [51].

A környezeti paraméterek hatása tehát nem egyértelmű, a különbségek a térség sajátságaiból is adódhatnak, így Magyarországon is szükséges ilyen vizsgálat. A hosszútávú vizsgálatok 3 különböző év éghajlati hatásait is feldolgozták, azonban *Lavandula angustifolia* típusú levendulára nem volt hosszútávú megfigyelés. Ezen kívül az illóolaj kinyerését minden esetben valamilyen desztillációs művelettel hajtották végre. Fontos szempont lenne más kinyerési módszerrel is vizsgálni az illóolaj kinyerést, valamint megvizsgálni, hogy az egyes paramétereknek milyen hatása van és ezek a hatások hogyan viszonyulnak egymáshoz, melyiknek van a legnagyobb súlya az illóolaj mennyiségének és minőségének szempontjából.

2.2. Illóolaj kinyerési módszerek

Mivel az illóolajokat, köztük a levendula olajat is, széles körben alkalmazzák számos területen, ezért fontos, hogy a kivonás során megmaradjon az összetevők aránya. Az illóolajok kinyerésére különféle módszereket lehet alkalmazni, mely nagy mértékben befolyásolja a kinyerhető illóolaj minőségét valamint mennyiségét is. A módszerek tekintetében a hagyományos eljárások számos hátránnyal rendelkeznek és sok esetben nagy az energiaigényük, azonban az iparban még mindig ezeket az eljárásokat részesítik előnyben. Energiahatékonysági és környezetvédelmi szempontok figyelembevételével napjainkban már számos új, alternatív technológia áll rendelkezésre illóolajok kinyerésére [52].

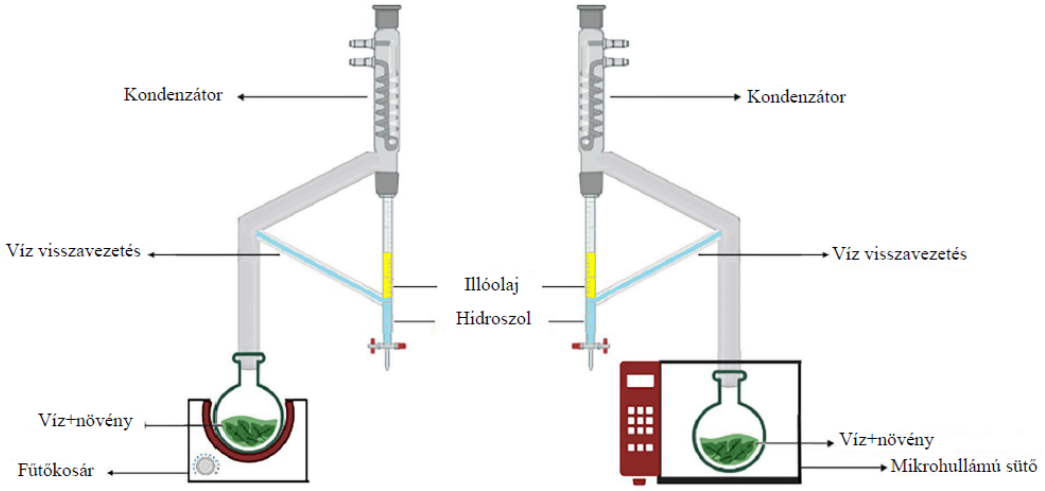
A desztillációs eljárások előnye, hogy működésükkor nincs szükség szerves oldószerek alkalmazására, valamint, hogy az alkalmazott berendezések beruházási költségei sokkal alacsonyabbak, mint az extrakciós eljárások esetén. A desztillációs folyamat során az alapanyagot forró vízzel vagy vízgőzzel érintkeztetik, elősegítve így az illékony vegyületek távozását a növényből [53].

A víz, mint oldószer azon kívül, hogy egy környezetbarát alternatíva, elősegíti a kivont illóolaj könnyű szeparációját is. Az illóolaj és a víz sűrűségkülönbsége, valamint az illóolaj komponenseinek korlátozott oldódása a vízben lehetővé teszi a fázisok könnyű elválasztását szobahőmérsékleten. A hagyományos desztillációs eljárásokkal 0,05-10 m/m% közötti illóolajat lehet kinyerni a növényből. A kihozatalt számos tényező befolyásolja, úgy mint a hőmérséklet, nyomás, a desztilláció időtartama, valamint a felhasznált alapanyag is. Megemlítendő, hogy a desztilláció egy hosszú folyamat, amely néhány hőérzékeny vegyület degradálódását okozhatja, rontva így a kivont illóolaj minőségét [54, 55].

2.2.1. Hidrodesztilláció

Hidrodesztilláció alkalmazása esetén a növényt megfelelően előkezelik (szárítják és őrlik), majd a berendezésbe helyezve annyi vizet adnak a rendszerhez, ami teljesen ellepi a növényt. A berendezést ezt követően lassan elkezdik felfűteni, a kezdeti gőz kondenzáltatásával tiszta desztillátumot kapnak. A további fűtés során az illóolaj elkezd a gőzzel együtt távozni a rendszerből, majd a kondenzáltatást követően egy olajos és egy vizes fázis jön létre a kondenzátumban. A két fázis sűrűségkülönbségük miatt könnyen elválaszthatók egymástól. A folyamatot minden esetben addig végzik, míg a desztillátum ismét teljesen tiszta, már nem

nyerhető ki több illóolaj a növényből. A technika egyik legnagyobb hátránya, hogy nagyon lassú, illetve folyamatos emberi felügyeletet igényel. Laboratóriumban a hidrodesztillációt leggyakrabban Clevenger típusú berendezésben végzik, melyet a 2.3. ábra mutat [56].



2.3. ÁBRA. Laboratóriumi hidrodesztillációs és mikrohullámmal segített hidrodesztillációs berendezés Clevenger feltéttel [3]

A hagyományos hidrodesztilláció mellett egy új technika a mikrohullámmal kísért hidrodesztilláció. A folyamat során a növényi anyag és víz felmelegítésére mikrohullámot alkalmaznak. A kivonás során a mikrohullámmal történő felmelegítés hatékonyabb, mivel a mikrohullám az oldószeren kívül a növény részeiben lévő vizet is melegíti. Ez gyors hőmérséklet emelkedéshez vezet, elősegíti a sejtfalak roncsolását és az illóolaj felszabadulását az oldószerbe. Az illóolajok kinyerése során háromféle termék keletkezik. Az értékes illóolaj, a melléktermékként maradt víz, más néven aromavíz vagy hidroszol, illetve a szilárd növényi maradék. A melléktermékek nagy része hulladékként kidobásra vagy kezelés nélkül a környezetbe kerül [3].

Szintén egy innovatív megoldás a hidrodesztilláció fejlesztésére az ultrahanggal kísért hidrodesztilláció. Ez esetben a hagyományos eljárást ultrahangok alkalmazásával ötvözik, így fokozva az illóolajok kinyerését a növényi szerkezetből. Működési elve az ultrahang hullámok, a növényi anyag és a víz kölcsönhatásán alapul. Az ultrahanghullámok kavitációt hoznak létre a rendszerben. A folyadékban így mikroszkopikus buborékok keletkeznek és roppannak

össze olyan gyorsan, hogy lokálisan magas hőmérsékletet és nyomást hoznak létre. A sejtfalhoz közel lejátszódó jelenség roncsolja a sejteket, elősegíti a víz bejutását a növény szöveteibe, valamint az illékony vegyületek felszabadulását. Az ultrahang alkalmazásának számos előnye van, melyek közé sorolható az alacsony energiafogyasztás, rövidebb desztillációs idő, kevés oldószerhasználat és a magasabb illóolaj hozam. Az ultrahang alkalmazásának hátránya azonban, hogy a kivonáshoz szükséges hőmérsékletet csupán ultrahanggal nehezen lehet elérni, így szükséges mikrohullám vagy külső fűtés alkalmazása a 100°C körüli hőmérséklet eléréséhez [57].

2.2.2. Vízgőzdesztilláció

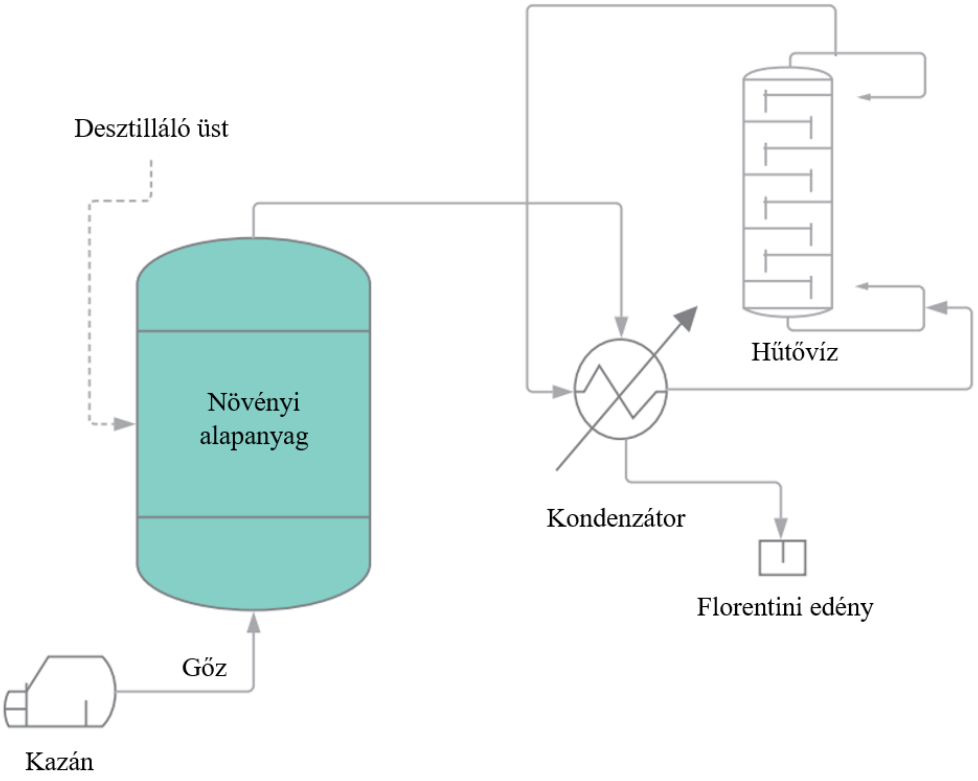
A kereskedelmi célú illóolaj előállításban a legelterjedtebb technológia a vízgőzdesztilláció. A növény feldolgozása során sok esetben a növényi részeket feldarabolják, majd ezt követően a lepárló üstbe helyezik. A lepárló üstbe vezetik a vízgőzt, mely roncsolja a növény szerkezetét, kioldja az illóolajat és magával ragadja, majd a kondenzátorban lehűl az illóolaj és gőz keveréke, melyet ezt követően könnyen el lehet választani egy fázisszeparátorban [58].

Az illóolajok desztillációjának az alapját az adja, hogy minden folyadék párolog már a forráspontja alatt is, ami megadja a folyadéknak a tenzióját. Amikor a rendszerben két egymással nem elegyedő folyadék van jelen a tiszta komponensek gőztenziója összeadódik, mely kiadja az össznyomást, így a forrás akkor kezdődik el, mikor a komponensek gőznyomásának az összege megegyezik a külső nyomással. Ez azt eredményezi, hogy a két folyadék elegye alacsonyabb hőmérsékleten fog forrni, mint bármelyik tiszta komponens forráspontja. Növények vízgőzdesztillációja esetén a két jelen lévő folyadék az illóolaj és a feleslegben lévő víz [59].

A folyamat kezdetén a vízgőz és az illóolaj-mirigy érintkezése során azok felrepednek és így sok homogén olajfolt keletkezik a felületen. A olajfoltok peremén olaj-víz határfelület jön létre, ahol az olaj érintkezik azzal a vízzel, ami lekondenzálódott a növényre, hogy felmelegítse azt. A lepárlóüstben a gőzrészecskék kondenzálódnak a növény felületén és az átadott látens hőjükkel elpárologtatják a közvetlenül mellettük lévő olajat. Mivel az olaj és a víz nem elegyednek, így a gőz nem tud közvetlenül a homogén olajfoltokra kondenzálódni. Az olaj-víz határfelületek mentén azonban könnyen lecsapódik a gőz, ahonnan ezt követően elpárolog az olaj. A porózus levendula növény lehetővé teszi, hogy nagy legyen az a határfelület, ahova a gőz tud kondenzálni, így biztosítva van, hogy a lehető legtöbb gőz folyamatosan hőt adjon le

az elpárologtatáshoz. Annak érdekében, hogy a folyamat a leghatékonyabban menjen végbe nagyon fontos az alkalmazott vízgőz tulajdonsága is. A nedvdús levendulák esetén a bennük lévő víz hozzáadódik a gőz kondenzációjakor keletkező vízhez, kitöltve az anyag nedvszívó kapacitását és így csökken az a terület, ahova a gőzrészecskék hatékonyan kondenzálhatnak [60].

A 2.4. ábra egy vízgőzdesztilláló berendezés sematikus ábráját mutatja be. A folyamat során a desztilláló üstbe helyezett növényt a gőzzel felmelegítik. A növényt átjárva a vízgőz kivonja az illóolajat, mely elpárologva a gőzfázisba jut. Az így elvezetett gőzöket kondenzálás után florentini edénybe vezetik, ahol megtörténik a két folyadék sűrűségkülönbség szerinti szétválasztása. A szétválasztást követően az illóolajat nátrium-szulfát agy magnézium-szulfát segítségével megtisztítják a maradék víztől, illetve szűréssel eltávolítják a kisebb szennyeződéseket [4].



2.4. ÁBRA. Vízgődesztilláló berendezés sematikus ábrája [4]

A vízgőzdesztilláció melléktermékeként nagy mennyiségben keletkezik hidrolátum, más néven hidroszol vagy virágvíz. A hidroszol illatos desztillált víz, amely a hidro-vagy vízgőzdesztilláció során a kondenzált illóolajtól történő elválasztás után visszamarad. Ezek kolloid szuszpenziók, melyek illóolaj-cseppekből, valamint vízoldékony összetevőkből állnak [61]. A

hidroszolok sokkal lágyabb illattal rendelkeznek, mint a hozzájuk köthető illóolajok, azonban számos vegyület jelenlétének köszönhetően értékes kozmetikai terméknek tekinthetők. Főként arctonikokban, testpermetekben valamint testápolókban alkalmazzák. Az illóolaj alkotó komponensek meghatározásához a hidroszolban leggyakrabban folyadék-folyadék extrakciót majd az extraktum elemzését alkalmazzák. A vízben legnagyobb mennyiségben jelen lévő vegyületek közé sorolható az 1,8-cineol, linalool, borneol, α-terpineol és a kámfor [62, 63, 64].

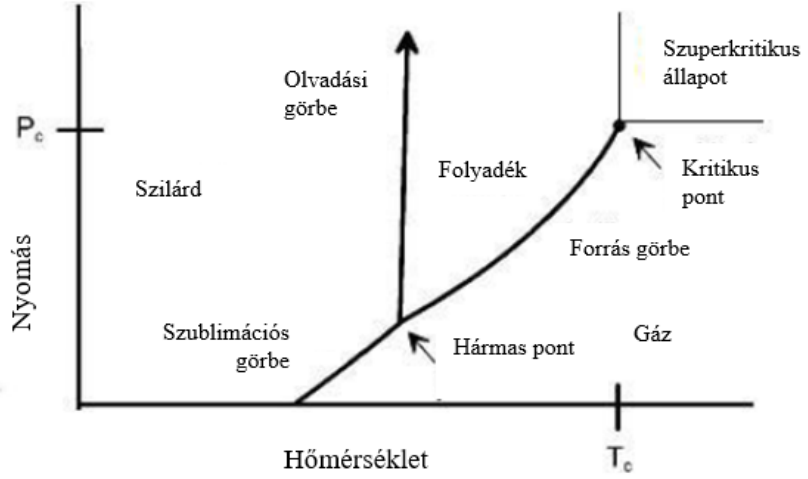
2.2.2.1. A desztillációs idő hatása

A desztillációs idő hatása a levendula illóolajra az egyik legfontosabb paraméter. Mind *Lavandula angustifolia*, mind pedig *Lavandula x intermedia* típusú levendulák esetén vizsgálták a desztillációs idő hatását hidrodesztilláció esetén Clevenger típusú feltét alkalmazásával. A desztillációs időket 30 perctől 300 percig változtatták és figyelték az olajhozamot, valamint az összetételt. Általánosan elmondható, hogy a levendulaolaj hozama növekedett a desztillációs idő növelésével mindegyik típusú növény alkalmazása esetén. Friss levendula virág alapanyagból 1-3,25% olajhozamot, míg szárított levendulák esetén a 6-7%-ot is elérték. Az összetétel szempontjából a hosszú desztillációs idő alkalmazása nem célszerű. Az eredmények alapján a desztillációs idő növelése az illóolaj relatív összetételének átrendeződését eredményezi. A linalool, mint egyik fő illóolaj alkotó komponens aránya a desztillációs idő növekedésével csökken. Emellett számos komponens, mint a szintén nagy mennyiségben jelen lévő linalil-acetát, illetve emellett az 1,8-cineol, 4-terpineol, lavadulil-acetát és lavandulol komponensek aránya nem változik szignifikánsan a desztillációs idő hatására. Az ideális desztillációs idő hidrodesztillációnál 60-90 perc közé tehető az alapanyagtól függően [65, 66, 67, 68].

Vízgőzdesztilláció alkalmazása esetén szintén kulcsfontosságú a megfelelő desztillációs idő kiválasztása. *Lavandula angustifolia* típusú levendulák esetén vizsgálták a desztillációs idő hatását 1,5 perctől 240 percig. A kihozatali értékek 0,5-6,7 % között változtak, illetve ez esetben is nőtt a hozam a desztillációs idő növelésével. Az összetétel szempontjából a linalool tartalom a hatvanadik perctől csökkenő tendenciát mutat, míg az egyéb komponensek aránya stagnál vagy kis mértékű csökkenés figyelhető meg [69, 70].

2.2.3. Szuperkritikus fluidum extrakció

A szuperkritikus fluidum extrakció (SFE) lehetővé teszi, hogy a folyamat alacsony hőmérsékleten menjen végbe csökkentve így a hődegradációt, valamint elkerülve az ártalmas toxikus oldószerek alkalmazását. A technika oldószerként szuperkritikus fluidumot használ, mely magában foglalja a folyadék oldószer tulajdonságait (oldószer erősség, elhanyagolható felületi tenzió) csakúgy, mint a gáz fázisú oldószer tulajdonságait (fokozott diffúziós képesség, alacsony viszkozitás) [71]. A szuperkritikus fluidumok olyan fontos tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az összenyomhatóság, homogenitás és a tulajdonságok folyamatos változása. Egy anyag halmazállapotát adott körülmények között a fázisdiagramja tartalmazza. Egy ilyen fázisdiagramot mutat be a 2.5. ábra. Egy anyag akkor van szuperkritikus állapotban, ha nyomása és hőmérséklete meghaladja a kritikus nyomását és hőmérsékletét. A leggyakrabban alkalmazott szuperkritikus fluidum a szén-dioxid, melynek kritikus hőmérséklete 31,1 °C, míg kritikus nyomása 73,8 bar. A szén-dioxid nem toxikus, nem gyúlékony, stabil, olcsó, valamint alacsony a kritikus hőmérséklete és nyomása, így hőérzékeny anyagok esetén is alkalmazható [5].



2.5. ÁBRA. Az anyagok fázisdiagramja [5]

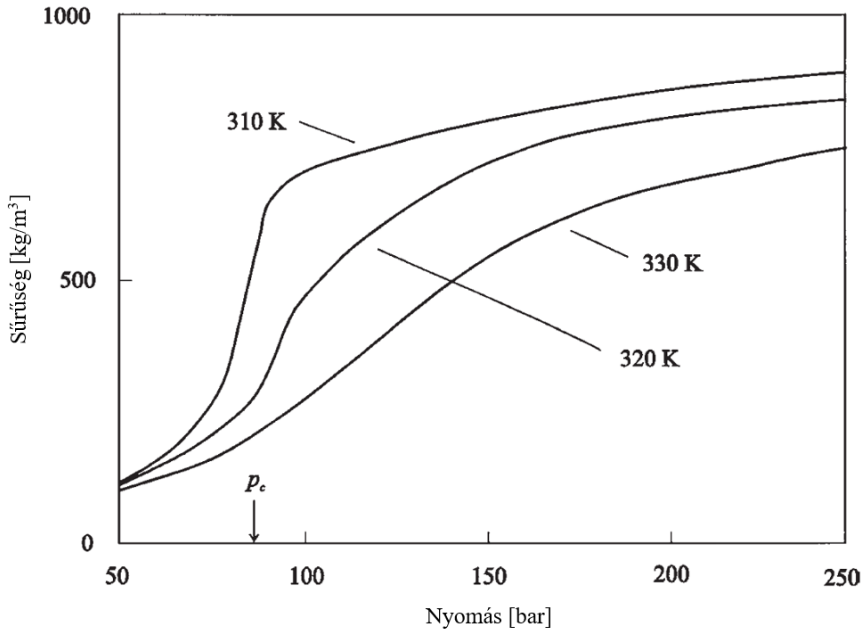
A szuperkritikus fluidumokkal történő extrakció magába foglalja a kinyerendő komponenst/-komponensek kioldását a mintából szabályozott körülmények között (nyomás, hőmérséklet). Ezt egy szeparációs lépés követ, mely során a kinyert anyagot elválasztják a szuperkritikus oldószertől nyomáscsökkentés által. Az illóolajok kinyeréséhez alkalmazott szuperkritikus extrakciós paraméterek általában 90-100 bar és 40-50°C, mivel ezen körülmények között majdnem minden komponenst kioldódik a folyamat során. Például a linalool, mely a levendula illóolaj egyik fő komponense 40 °C hőmérsékleten és 85 bar nyomáson már teljes mértékben elegyedik a fluidummal [5]. A 2.3. táblázat néhány szuperkritikus fluidumként alkalmazható anyag kritikus hőmérsékletét és nyomását tartalmazza.

2.3. TÁBLÁZAT. Szuperkritikus fluidumként leggyakrabban alkalmazott anyagok [6]

Anyag	Kritikus hőmérséklet (T_c) [K]	Kritikus nyomás (p_c) [bar]
Szén-dioxid	304	74
Víz	647	221
Etán	305	49
Etén	282	50
Propán	370	43
Xenon	290	58
Ammónia	406	114
Dinitrogén-oxid	310	72
Fluoroform	299	49

A szuperkritikus fluidumok egyik legnagyobb előnye, hogy oldási képességük befolyásolható. Az oldóképesség nagy mértékben függ a nyomástól és hőmérséklettől, tehát a fluidum sűrűségétől. Az oldhatóság azonban nem csak a szuperkritikus fluidumtól, hanem a kioldandó komponensek tulajdonságaitól is függ. Általában a sűrűség növelésével nő a komponensek oldhatósága a fluidumban, azonban szintén befolyásoló tényező a komponensek polaritása és molekulatömege. A két fő paraméter hatását tekintve elmondható, hogy állandó nyomáson a hőmérséklet növelése csökkenti a sűrűséget és így az oldóképességet is, azonban növeli az oldott anyagok gőznyomását, így a komponensek könnyebben jutnak át a fluidum fázisba. A hőmérséklet hatásának mértéke nagyban függ attól, mekkora nyomáson történik az extrakció. A kritikus nyomás körüli érték esetén a hőmérséklet emelése jelentős sűrűségcsökkentést

eredményez. Ezzel szemben magasabb nyomásértéken a gőznyomás növekedése a meghatározó tényező [72]. Ez a hatás látható a 2.6. ábrán, ahol a sűrűség nagy mértékben csökken a kritikus nyomás környékén a hőmérséklet növelésével.

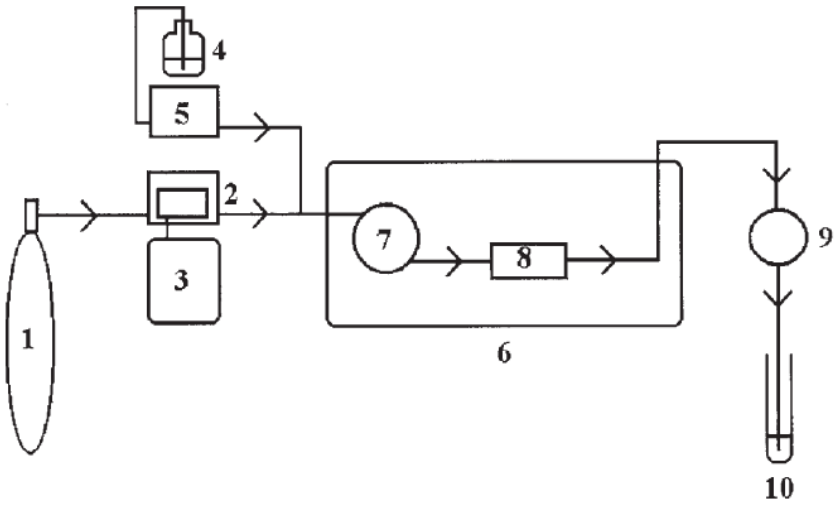


2.6. ÁBRA. A szén-dioxid sűrűség-nyomás izotermái [6]

Az egyes komponensek oldhatóságának javítására gyakran alkalmaznak segédoldószereket (koszolvens). A szén-dioxid, mint leggyakrabban alkalmazott oldószer alacsony polaritású, így a hozzá adott segédoldószerek növelik a poláris anyagok oldhatóságát. A leggyakrabban használt segédoldószerek a metanol, etanol és a víz, melyek mennyisége a fluidumban nem lehet több 10-15%-nál. Alkalmazásuk hátránya, hogy a kritikus pontját a tiszta oldószereknek eltolják, illetve az extraktumban és a visszamaradó anyagban is jelen maradnak, szennyezve így a terméket [72].

A szuperkritikus extrakciós berendezések komplexitásuktól függetlenül ugyanazokkal az alap berendezésekkel rendelkeznek: oldószer tartály/palack, szivattyúk, extraktor, termosztát, nyomásszabályozó, mintagyűjtő. A rendszer tartalmaz egy szivattyút a folyékony szén-dioxid szállítására, míg opcionálisan egy másik szivattyút a segédoldószer adagolásához. A termosztát biztosítja a megfelelő hőmérsékletet, míg a benne elhelyezett extraktor tartalmazza az extrahálandó mintát. A nyomás szabályozására egy úgynevezett utónyomás-szabályozót alkalmaznak, mely általában egy nyomáscsökkentő tűszelep. A szelepet követi a mintatartó,

mely a kiextrahált anyagot gyűjti. A berendezést ki lehet egészíteni akár több különböző nyomáson működő mintatartóval, így lehet szeparálni a kiextrahált anyagot [6]. Az 2.7 ábrán egy egyszerű szuperkritikus extraktor felépítése látható.



2.7. ÁBRA. Egy egyszerű szuperkritikus extraktor sematikus ábrája 1: CO_2 palack, 2: CO_2 szivattyú, 3: Hűtő, 4: Segédoldószer tartály, 5: Segédoldószer szivattyú, 6: Termosztát, 7: Statikus keverő, 8: Extraktor, 9: Nyomásszabályozó szelep, 10: Mintatartó [6]

A folyamat során az oldószer egy adott áramlási sebességgel halad át a mintát tartalmazó extraktoron. Eközben a mintában oldható komponensek feloldódnak a szuperkritikus fluidumban, majd a nyomáscsökkentő szelepen keresztül kerülnek a mintatartóba. Attól függően, hogy történt-e segédoldószer alkalmazás a minta tartalmazhat kis mennyiségű szerves oldószert. Az extrakciónak két fő típusát lehet megkülönböztetni. Dinamikus SFE esetén a fluidum folyamatosan áramlik a mintát tartalmazó cellán keresztül. Statikus SFE esetén nincs folyamatos áramlás, ekkor a minta egy adott ideig áztatva van a szuperkritikus állapotú oldószerben [6].

2.2.3.1. Az extrakciós paraméterek hatása levendula illóolaj kinyerésére

Illóolajok kinyerésénél szuperkritikus extrakcióval elengedhetetlen a paraméterek optimalizálása. Ennek érdekében szükséges vizsgálni a különböző paraméterváltoztatások hatását a hozamra, valamint az illóolaj összetételére. A legfontosabb paraméterek közé sorolható a nyomás, hőmérséklet és az extrakciós idő azonban fontos szempont lehet a szemcseméret, segédoldószer alkalmazása és az oldószer áramlási sebessége is. A hőmérséklet hatását nehéz előre jósolni az illóolajok esetén, mivel a hőmérséklet növekedése csökkenti a sűrűséget,

azonban növeli a komponensek gőznyomását. A hőmérséklet növelése általában pozitívan hat a hozamra, azonban csak bizonyos mértékig és a komponensek degradációjához vezethet. Célszerű a kritikus hőmérséklethez közeli, minél alacsonyabb tartományban végezni az extrakciót, hogy a komponensek degradációját el lehessen kerülni. SFE esetén már viszonylag alacsony nyomástartományban (90-120 bar) is magas hozamot lehet elérni. Gyakran azonban magas nyomást alkalmaznak (200-400 bar), kihasználva így a nyomás növényre gyakorolt hatását javítva a komponensek átadását a fluidumba. A magas nyomás azonban más vegyületeket is extrahál a növényből, így csökken az extrakció szelektivitása, ami több szeparátor alkalmazását teszi indokolttá. A szemcseméret szintén fontos paraméter. A részecskeméret csökkentésével nő az átadási felület, így az extrakció hatékonysága nő. A túl apró szemcsehalmaz azonban nagyon nagy nyomásesést eredményezhet az extrakció során. Segédoldószerek alkalmazásával általában növelhető az extrakció hozama, illetve több komponens kivonását eredményezi, azonban azok elválasztása a végterméktől egy újabb lépés beiktatását teszi szükségessé. Az áramlási sebesség növelésével növelhető az extrakciós hozam, ami a legtöbb esetben elér egy maximumot [73].

Cruz-Sánchez és munkatársai levendula illóolaj szuperkritikus extrakcióját végezték 180-300 bar nyomásértékek és 40-60°C hőmérsékletek között. A hőmérséklet emelésével állandó nyomáson azt a hatást figyelték meg, hogy az olaj hozama nőtt, mely a megnövekedett gőznyomásnak köszönhető. A nyomás esetén hasonló hatás figyelhető meg állandó hőmérséklet esetén. Ez a jelenség annak köszönhető, hogy a nyomás növelésével nő a szuperkritikus fluidum sűrűsége is. Vizsgálták az etanol segédoldószer alkalmazását 0,2%-ban, mely alapján megállapították, hogy már kis mennyiségű koszolvens alkalmazásával nagy mértékben lehetett növelni a hozamot. Az összetételt tekintve a legnagyobb arányban a két fő komponens volt jelen a mintákban, azonban ezek aránya nagy mértékben csökkent a segédoldószer hozzáadásával [74].

Dahn és munkatársai szintén vizsgálták a nyomás és hőmérséklet hatását az extrakciós idő mellett. A kísérlettervezésnél a működési paraméterek vizsgálatát a nyomás kivételével 5 szinten tervezték meg a következőképpen: A nyomást 100, 140, 180 és 207,3 bar nyomáson, a hőmérsékletet 36,6, 40, 45, 50 és 53,4 °C-on, az időt pedig 6,4, 20, 40, 60 és 73,6 perc között változtatták. Általánosan megállapították, hogy a nyomás növelése az olajhozam növekedését eredményezte, különösen magas hőmérséklet alkalmazása esetén. A hozam 40 °C esetén 8,4%-ról 9%-ra növekedett a nyomás 100 barról 180 barra történő növelésével. Ez a nyomásnövelés 50 °C-on azonban 4%-os növekedést eredményezett. A hozam növekedés mértéke a

nyomás és hőmérséklet együttes hatásának volt köszönhető. Az extrakciós idő jelentős hatással volt a hozamra, azonban az 50. perc után ez a jelenség minden esetben elhanyagolható volt. A minták összetétele a paraméterváltoztatás hatására nem változott nagy mértékben, ami az apoláris szuperkritikus oldószer (CO_2)alkalmazásának tudható be [75].

Tyskiewicz és munkatársai szintén ugyanezen paraméterek vizsgálatát végezték el. A nyomást 200-300 bar, a hőmérsékletet 40-60°C, míg az extrakciós időt 15-45 perc között változtatták és a hozam mellett a minták teljes fenolos vegyülettartalmát vizsgálták. A hozamok 4,3-9,2% között változtak, a legjobb eredményt 250 bar és 60°C alkalmazásával érték el 45 perces extrakciót követően. Emellett az összes polifenol tartalom is ezzel a paraméterkombinációval volt elérhető. Alacsonyabb hőmérsékleten a nyomás növelése nem befolyásolta nagyban a hozamot, míg a hőmérséklet növelésével együtt a nyomás növelése is kifejtette pozitív hatását a kihozatalra [76].

Jerkovic és munkatársai a nyomás és hőmérséklet hatása mellett a szén-dioxid tömegáramának hatását vizsgálták az oxigéntartalmú monoterpének, a kumarin és a herniarin komponensek szempontjából. Az optimális paraméterek meghatározásához a hőmérsékletet 40-60 °C között, a nyomást 100-300 bar között, míg a CO_2 áramot 1-3 kg/h között változtatták. A CO_2 áramlási sebességének növelésével nőtt a levendulaolaj hozama. Számos komponens mennyisége nőtt a CO_2 áramlási sebességének 2 kg/h-ra növelésével, azonban a további emelés már negatív hatással volt a komponensek mennyiségére. A hőmérséklet nem mutatott szignifikáns hatást a hozamra és összetételre, azonban mind a nyomás, mind pedig a hőmérséklet kölcsönhatása az áramlási sebességgel erős hatást mutatott a hozamra, valamint számos komponens arányára [77].

A levendula illóolaj szuperkritikus extrakciója esetén számos vizsgálat történt az extrakciós paraméterek hatására. Annak érdekében, hogy optimalizálni lehessen a levendula illóolaj kinyerést szükséges a vizsgált paraméterek hatáserősségének vizsgálata. Az extrakció során célunk lehet a hozam maximalizálása, bizonyos komponensek dúsítása az illóolajban, vagy egy adott összetétel elérése. A különböző célú extrakciók esetén fontos a paraméterek erősségének rangsorolása egy-egy változóra, könnyen befolyásolva így a termék minőségét és mennyiségét.

2.2.4. Egyéb kinyerési módszerek

A desztillációs módszereken kívül számos egyéb módszerrel lehet kinyerni illóolajat. Ezek közé tartozik az enfleurage, melyet manapság már nem nagyon alkalmaznak, a hideg sajtolás és a különböző extrakciós és desztillációs módszerek, melyeknél nagy hangsúlyt kap a környezetvédelem és a gazdaságosság.

Az úgynevezett enfleurage egy olyan illóolaj kinyerési módszer, melyhez hideg zsírt használnak fel. Általában kis illóolaj tartalmú virágokból történő illóolaj kinyerésre használják. Az eljárás sok korlátba ütközik, mivel munkaigényes és már nagyrészt felváltották más eljárások. Az eljárás során szagtalan, jó minőségű zsírral vékonyan bekenik az üveglapot, melyre a szárított virágszirmokat helyezik. A kinyerhető illóolaj a zsírba diffundál, a virágokat pedig folyamatosan cserélik a zsírrétegen, így a folyamat a virágzási időszak végéig folyamatosan működhet. A zsírban oldódott illóolajat a kinyerés érdekében alkohollal extrahálják [78].

Hőre érzékeny anyagok esetében gyakran alkalmazzák az oldószeres extrakciót illóolajok kivonására. Az alkalmazott oldószerrel szemben fontos követelmény, hogy alacsony forráspontú, szag-és szennyeződésmentes legyen, mindezek mellett pedig inert legyen az illóolaj komponenseivel szemben. A növények virágából kinyerhető illóolaj esetén a leggyakrabban pentánt vagy hexánt alkalmaznak oldószerként. Fűszerekből kinyert illóolajok esetében általánosságban elmondható, hogy az ilyen módon kinyert olaj jobban reprezentálja a fűszer ízét és illatát, mint a vízgőz desztillációval kinyert olaj. Fűszeresszenciák előállításához etanolt és acetont használnak. Az oldószert attól függően választják milyen a fűszer természete, illetve ízesítő összetevői [79].

Az illóolajok kinyerésének intenzifikálására alkalmazhatnak mikrohullámot vagy ultrahangot. A mikrohullámmal asszisztált extrakció mikrohullámú sugárzást alkalmaz a fűtéshez, mellyel az oldószeres mintát melegítik. A mikrohullámnak köszönhetően a melegítés a minta belsejében történik, így felgyorsítja az extrakciót. A mikrohullám alkalmazásával csökkenthető az extrakciós idő, valamint az alkalmazott oldószer mennyisége. Ez a módszer alkalmas hőérzékeny anyagok kinyerésére, mivel alacsony hőmérsékleten történik az extrakció. Az ultrahanggal kísért extrakciót szintén alkalmazzák illékony vegyületek kivonására szerves oldószerek alkalmazásával. Az előzőekhez hasonlóan az eljárással rövidíthető a feldolgozási

idő kevesebb oldószer alkalmazása mellett, valamint nagyobb hozam érhető el a hagyományos technikákhoz képest. Az ultrahangos extrakció hatékonyságát a kavitációnak köszönheti, mely elősegíti a keveredést és az anyagátadást. A sejtfal könnyen roncsolódik megkönnyítve így a vegyületek felszabadulását [80].

A hideg sajtolást, mint illóolaj kinyerési technikát főként citrusfélékből történő illóolaj kinyerésre használják. A módszer során a gyümölcs héját nyomással és mechanikai úton roncsolják. Ily módon az illóolaj mirigyek, mely a citrusfélékben a maghéjon található gödrökben vannak, kilyukadnak és így az illóolaj kiszabadul, ezt vízzel lemossák. A vizet az illóolajtól centrifugálással elválasztják. Az illóolaj kinyerése alacsony hőmérsékleten történik, amely kedvez a hőérzékeny komponenseknek [78].

2.2.5. Az előkezelés hatása a kinyerésre

Annak érdekében, hogy az illóolaj kinyerés hatékonyságát növeljék, számos esetben alkalmaznak valamilyen előkezelést a növényen. Ezek közé sorolhatók fizikai kezelések, mint például az őrlés vagy aprítás, ultrahangos vagy mikrohullámú előkezelés. A kémiai előkezelés esetén vegyszer hozzáadásával módosítják a növény tulajdonságait.

Az őrlés alkalmazásával a kivonás előtt csökkenthető a részecskeméret, növelve így az érintkezési felületet. Emellett roncsolja a sejtfalat, elősegítve így a kivonást, növeli a hozamot és csökkenti az extrakciós időt. Az egységes részecskeméret a vízgőzdesztillációnak is kedvez, hiszen javítja az olajpárolgás hatékonyságát. Az őrlés alkalmazásakor azonban túlságosan károsítani lehet a növényi mátrixot, illetve az őrlés során a növény felmelegedhet, ami minőség romláshoz és illóolaj veszteséghez vezethet. Az ultrahangos kezelés ígéretes lehet növényi anyagok előkezelésére, mivel elősegíti az illóolajat tartalmazó növényi mátrix lebontását, megkönnyítve így az oldószer hozzáférését az olajhoz és fokozva az anyagátadást. Ultrahang mellett mikrohullámmal is elő lehet kezelni a növényt. A mikrohullám gyors felmelegedést idéz elő és elősegíti az illóolaj-vegyületek felszabadulását. A növényi sejtekben így megnövekszik a hőmérséklet és a nyomás, ami roncsolja a sejteket [57].

Az alapanyag kémiai előkezelése magában foglalja savas vagy lúgos oldatok, sók, felületaktív anyagok alkalmazását, növelve így a kivonás hatékonyságát vagy bizonyos vegyületek felszabadulását. A felületaktív anyagok a hidrofób molekulák vízben való oldhatóságát segítik, míg

a sók egyes komponensek koncentrációját növelhetik a kinyert illóolajban. Gyakran alkalmaznak enzimes előkezeléseket annak érdekében, hogy növeljék a kinyerhető komponensek mennyiségét. Leggyakrabban hidrolitikus enzimeket (α-amiláz, celluláz, pektináz stb.) alkalmaznak, melyek segítik a levendula illóolaj felszabadulását a virágokból és a levelekből, jobb minőségű illóolaj kinyerését eredményezve. Az enzimek alkalmazása egyszerű és környezetbarát, ezért egyre elterjedtebb az illóolaj kinyerés hatékonyságának növelésére [57, 54].

2.3. Az illóolajok vizsgálata gépi tanulás módszerekkel

Az illóolajok összetételét számos tényező befolyásolja. Annak érdekében, hogy a műveleti paraméterek, valamint az illóolaj hozama és összetételében fellelhető változások kapcsolatát feltárják adat alapú matematikai modelleket lehet alkalmazni. Napjainkban a gépi tanulás algoritmusok széles körben alkalmazhatóak köszönhetően az adatok bőségének, valamint a számítógépek nagy kapacitásának. A gépi tanulás alkalmazható nagy mennyiségű adat feldolgozására, így a bennük található rejtett információ kiszűrésére [81].

Az illóolajok esetében az egyik fontos szempont az összetétel, mivel számos illóolaj esetében a hangsúly az anti-mikrobiális hatásukon vagy biológiai aktivitásukon van. Adott illóolaj összetételéből becsülhető annak hatása bizonyos baktériumok és gombák ellen. De Oliveira Miranda és munkatársai a *Lamiaceae* család illóolajait vizsgálták antibakteriális aktivitásuk előrejelzésére *Staphylococcus aureus* ellen. Ehhez egy adatbázis felállítását követően különböző döntési fa alapú gépi tanulás modelleket, valamint mesterséges neurális hálókat (ANN) alkalmaztak. Az alkalmazott módszerek segítségével sikeresen azonosították a kulcskomponenseket a vizsgált illóolajok esetén, tehát a gépi tanulás kémiai adathalmaz segítségével hatékony segítségnek bizonyult [82]. Cabrera és munkatársai szintén mesterséges neurális hálót terveztek az illóolajok antioxidáns tulajdonságainak meghatározására. 32 különböző illóolaj kémiai összetételéből és antioxidáns aktivitásából álló adathalmaz összeállítását és feldolgozását végezték el. Az eredmények alapján körülbelül 30 komponenst definiáltak, melyek releváns antioxidáns aktivitással rendelkeznek. A megalkotott ANN képes volt előre jelezni az ismert összetételű illóolajok antioxidáns aktivitását 3,15%-os és 1,46%-os hibaaránnyal a DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil)-teszt és a linoélsav-teszt esetén [83]. Noha és munkatársai konvolúciós neurális hálózatokat (CNN), valamint összehasonlításképpen többosztályos neurális hálót (MNN) is alkalmaztak egyiptomi illóolajok biológiai aktivitásának osztályozására kémiai összetétel alapján. A tesztelések során a CNN 98,13%-os, míg az

MNN 81,88%-os pontosságot tudtak elérni [84]. Daynac és munkatársai gyors mesterséges neurális hálók (FANN) alkalmazhatóságát vizsgálták illóolajok anti-mikrobiális aktivitásának előrejelzésére. Ehhez 49 illóolaj kémiai összetételét és antimikrobiális aktivitására vonatkozó adatait dolgozták fel. Az alkalmazott módszer 70%-ban pontosan tudta előre becsülni az aktivitást, valamint több különböző bioaktivitás előrejelzésére is képes volt [85].

A biológiai aktivitás és antimikrobiális hatás mellett becsülhető az illóolajok hozama, valamint összetétele is, hiszen ezen eredményeket a környezeti hatások és a műveleti paraméterek nagy mértékben befolyásolják. Pezo és munkatársai az ánizstermesztést vizsgálták, melyhez ANN-t használtak. Bemeneti változónak a termesztési évet, a termesztési helyszínt és a talajkezelést definiálták, míg kimeneti változóként a mezőgazdaság szempontjából fontos tényezőket határozták meg. A mezőgazdasági jellemzők esetén a trágyázás típusa volt a legnagyobb hatással az összetételre, míg a növény illóolaj-tartalmára a termesztés helye [86].

Niazian és munkatársai az ajovan növény olajtartalmát jelezték előre mesterséges neurális hálozat és többszörös lineáris regresszió (MLR) alkalmazásával. Bemeneti változóként könnyen mérhető növényi jellemzőket definiáltak, mint a virágok számát részernyőnként, a részernyők számát egy főernyőn stb. A két alkalmazott módszer közül az ANN teljesített jobban, így az általa definiált legfontosabb bemeneti változók a főernyő részeinek a száma, valamint a részernyőn belüli virágok száma volt [87].

A gépi tanulás algoritmusok alkalmasak lehetnek termeléshozam becslésére is. A termeléshozamot növények esetén számos tényező befolyásolhatja, például az öntözés, talajtulajdonságok, éghajlati jellemzők, illetve tápanyag kiegészítők használata. A terméshozam becslésére széles körben alkalmaznak regresszió- és osztályozásalapú algoritmusokat, mint a lineáris regresszió, valamint neurális hálók [88]. Ilyen téren előrejelezhető a pálmaolaj termeléshozama a környezeti paraméterek ismeretében [89, 90]. A termeléshozam előrejelzésére meteorológiai adatok alapján történő becsléshez leggyakrabban neurális hálókat és többszörös lineáris regressziót alkalmaznak. A büntetett regressziós modellek (pl.: LASSO), valamint a nemlineáris gépi tanulás modellek (pl.:ANN) általánosságban jobb eredménnyel becsülnek a lineáris modellekhez képest [91, 92].

A műveleti paraméterek hatását vizsgálták illóolajok hozamára, valamint összetételére különböző kinyerési módszerekkel különböző gépi tanulás algoritmusokkal, illetve matematikai modellekkel. A különböző növényekből kinyert illóolajok hozamának becslésére alkalmazott gépi tanulás algoritmusokat, valamint a kinyerés körülményeit a 2.4. táblázat foglalja össze.

2.4. TÁBLÁZAT. Gépi tanulás alkalmazása különböző növények illóolaj-hozamának- és összetételének előrejelzésére

Növény	Kinyerési mód	Bemeneti változók	Predikált változók	Alkalmazott módszer	Referencia
Narancshéj	Hidrodiffúzió	SZ/F arány, párologtatási ráta, extrakciós idő	EO hozam	ANN	[93]
Kámfor	Enzim-asszisztált desztilláció	Enzimkezelés, hőmérséklet, idő	EO hozam	GA–ANN	[94]
Feketebors	SC-CO_2	Idő, T, P, szemcseméret, CO_2 tömegáram	EO hozam	ANN, matematikai modell	[95]
Fekete-kömény	SC-CO_2	P, T, idő, CO_2 áram	EO hozam	ANN	[96]
Római kömény	Mikrohullámú extrakció	MW teljesítmény, idő, SZ/F arány	EO hozam	SVR	[97]
Kurkuma	Hidrodiffúzió	Párologtatási ráta, szilárd/folyadék arány, idő	EO hozam	ANN + CCD	[98]
Tárkony	Hidrodiffúzió	Szárítási hőmérséklet, levegősebesség	EO hozam, összetétel	ANN	[99]

A leggyakrabban alkalmazott gépi tanulás becslő módszer a különböző neurális hálók, míg néhány esetben alkalmaznak más struktúrájú regressziós modelleket. A neurális hálók hátránya azonban, hogy a bemeneti változók hatása a kimenetre nem jelenik meg közvetlenül. Az egyes bemeneti változók hozzájárulásának megismeréséhez változófontossági elemzési módszerek alkalmazása szükséges, mint például a SHAP (Shapley Additive Explanation) eljárás, a permutációs változófontosság, a parciális függőségi görbék (Partial Dependence Plot), valamint a neurális hálókhoz fejlesztett súly alapú megközelítések (Connection Weights Algorithm) [100]. A feldolgozott szakirodalmak kiterjednek mind a környezeti hatások vizsgálatára, mind pedig a műveleti paraméterek vizsgálatára és ezen bemeneti paraméterekből történő kimeneti változó becslésére. Mivel az illóolajok kinyerése szempontjából mind az éghajlati tényezők, mind pedig az illóolaj-kivonási körülmények is befolyásoló tényezők fontos

szempont ezen paraméterek hatását együttesen vizsgálni. Ezek függvényében érdemes megvizsgálni kevésbé összetett regressziós modellek alkalmazását, valamint egy adott bemeneti változó fontosságának mértékét.

3. fejezet

Anyagok és módszerek

3.1. Felhasznált anyagok

A kísérletek során növényi alapanyagként *Lavandula angustifolia* típusú levendulát használtam, melyet Tihanyban (46.90891°N 17.87923°E) és Tamásiban (46.63333°N 18.28333°E) szüreteltem reggeli napszakban, 2021-2025 között minden év júliusában. A betakarítást követően a növényeket csokrokba kötöttem, majd szárítottam árnyékos és jól szellőző helyen tömegállandóságig. A maradék nedvességtartalom meghatározásához a darált vagy aprított növényeket 2 órán keresztül 40 °C-on szárítottam. Az időjárási körülmények hatásának vizsgálatára a térségre vonatkozó átlagos hőmérséklet értékeket, valamint összes csapadékmennyiséget a növény érési időszakára vonatkozóan (március-július) a 3.1. táblázat tartalmazza.

3.1. TÁBLÁZAT. Időjárási körülmények a növény érési időszakában (március-július) a vizsgált években

Év	Átlagos hőmérséklet [°C]	Teljes csapadékmennyiség [mm]
2021	15,04	171,6
2022	15,84	180,8
2023	14,32	392,9
2024	16,04	307,6
2025	14,76	215,2

A laboratóriumi kísérletek során felhasznált oldószereket az alábbi táblázatban (3.2. táblázat) foglaltam össze.

3.2. TÁBLÁZAT. A kísérletekhez felhasznált oldószerek

Vegyület	CAS-szám	Gyártó	Tisztaság
Pentán	109-66-0	Lach:ner	99%
Hexán	110-54-3	Chem-lab	99%
Heptán	142-82-5	VWR Chemicals	99%
Diklór-metán (DKM)	75-09-2	Fischer Scientific	99,8%
Abszolút etanol	64-17-5	Lach:ner	99,8%
Etanol	64-17-5	Lach:ner	96%
Metanol	67-56-1	Macron Fine Chemicals	99,8%
Szén-dioxid	124-38-9	Messer	4.5
Izopropil-alkohol	67-63-0	Chem-lab	99,8%
Etil-acetát	141-78-6	Chem-lab	99%
Ánizsaldehid (p-anizaldehid)	123-11-5	Merck	98%
Kénsav	7664-93-9	Chem-lab	98%
Ecetsav	64-19-7	Molar Chemicals Kft.	96%

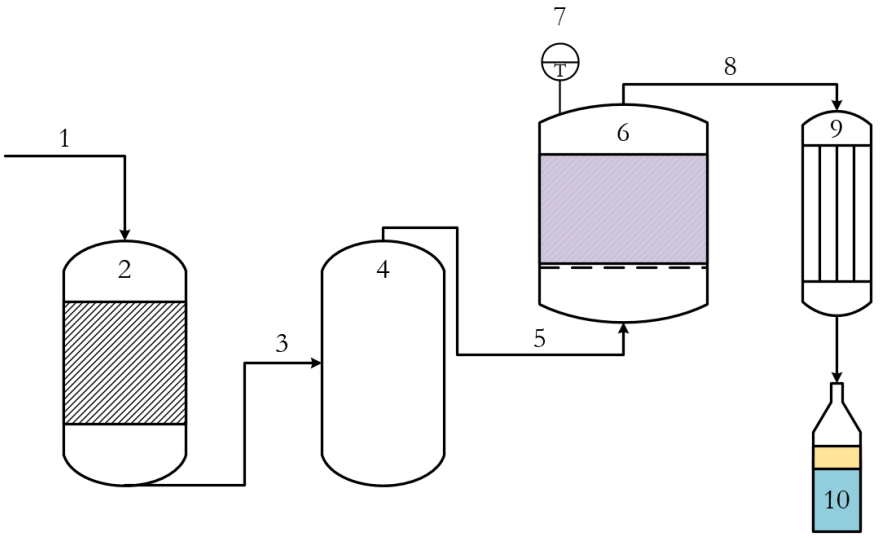
A kísérletek során a növényből történő illóolaj kinyeréshez szuperkritikus extrakció (3.2.2. fejezet) során szén-dioxidot, illetve etanolt alkalmaztam, míg a vízgőzdesztillációs kísérletekhez (3.2.1. fejezet) vizet. A felhasznált vegyszereket a levendulavíz vizsgálatára, extrakcióhoz, illetve vékonyréteg kromatográfiához (VRK) (3.3.2. fejezet) használtam fel.

3.2. Levendula illóolaj kinyeréséhez használt eljárások

A levendula illóolaj kinyeréséhez két különböző módszert alkalmaztam, vízgőzdesztillációt, illetve szuperkritikus extrakciót. A következőkben az alkalmazott rendszereket mutatom be részletesen.

3.2.1. Vízgőzdesztilláció

A levendula illóolaj kinyerése vízgőzdesztillációval két különböző rendszerben történt. Kis mennyiségű (100-200 g/sarzs) levendula lepárlására a laboratóriumi berendezés segítségével történt, míg minden évben a lepárlási időszakban Tihanyban ipari mennyiségű (250-350 kg/sarzs) levendula lepárlást végeztünk. A laboratóriumi berendezés sematikus vázlata a 3.1. ábrán látható.



3.1. ÁBRA. A laboratóriumban használt vízgőzdesztillációs berendezés sematikus ábrája: 1: Vezetékes víz, 2: Vízlágyító, 3: Lágy víz, 4: Gőzkazán, 5: Vízgőz, 6: Desztilláló üst, 7: Hőmérő, 8: Illóolaj és vízgőz, 9: Kondenzátor, 10: Illóolaj és virágvíz

A mérések során a szárított levendula növényt aprítottam 1-2 cm-es darabokra, majd a desztilláló üstbe töltöttem. A megfelelő gőzelosztás érdekében az üst aljára Raschig gyűrűket helyeztem, majd erre a tartórácsot, amelyre a növényi részeket helyeztem. A betöltést követően lezártam az üstöt, majd csatlakoztattam a gőzcsövet, a hőmérőt, valamint a kondenzátort. Ezt követően indikátor segítségével ellenőriztem a vízkeménységet, majd megnyitottam a kazán (Bepatech DK-20) csapját. A 2 baros vízgőzáramot alul vezettem be az üstbe, amely áthaladt a levendula tölteten, melyből elvonta az illóolajat. Az olaj és a vízgőz az üst tetején távozott és belépett a kondenzátorba. A lekondenzált termékáramot a fázisszeparátorban gyűjtöttem, ahol a levendulaolajat és a melléktermékként keletkező levendulavizet elválasztottam.

A desztillációt minden esetben 30 percen keresztül végeztem. A desztillációs idő leteltével elzártam a vízgőzt, majd az üstben lekondenzálódott vizet leengedtem. Ezt követően leválasztottam a gőzcsövet, a kondenzátort és a hőmérőt az üstről, majd kiürítettem a desztilláló

üstöt. A szeparátorban gyűlt illóolajat és levendulavizet elválasztottam egymástól, majd lemértem a tömegüket.

Az ipari lepárlóberendezés kialakítása lényegében megegyezik a laboratóriumban használt berendezés felépítésével, azzal a különbséggel, hogy a folyamatos lepárlás biztosítása érdekében két 1,5 m^3 desztilláló üst van elhelyezve. A lepárláshoz nagy nyomású, 150 °C-os túlhevített vízgőzt alkalmaznak, melynek nyomását egy reduktor szelepen keresztül lecsökkentik, így közel atmoszférikus nyomáson lép be az üstökbe, ahol a tölteten áthaladva átadja hőjét a növénynek. A gőz áramlását, valamint a kilépő vízgőz és illóolaj elegyét szelepekkel szabályozzák. A kondenzátort egy szeparátor egység, úgynevezett Florentini edény követ, melynek segítségével könnyen elválasztható az olajos és vizes fázis. A kapott mintát minden esetben szűrik a lehetséges szennyeződések eltávolítása érdekében, majd ezt követően jól záró sötét üvegben tárolják. A tihanyi levendula lepárló specifikációit a 3.3. táblázat tartalmazza.

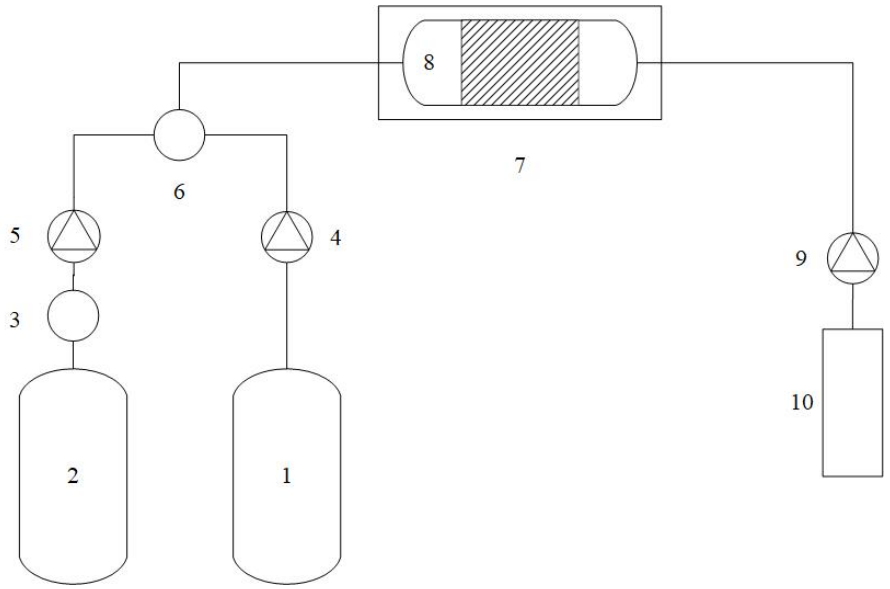
3.3. TÁBLÁZAT. A Tihanyban épült levendula lepárló üzem előzetes specifikációi

Paraméter	Érték
Töltet térfogat [m^3]	1,5
Töltetek száma [db]	2
Feldolgozható mennyiség [kg/sarzs]	250
Nyomás [barg]	0,5
Kinyert levendulaolaj/sarzs [kg]	2
Termelt levendulavíz/sarzs [kg]	130

Mind a kapott levendulaolaj mennyiségét, mind pedig a termelt levendulavíz mennyiségét nagy mértékben befolyásolja az üstbe mért levendula tömege. A táblázatban látható adatok 250 kg bemért növényre vonatkoznak, azonban a bemért levendulanövény tömege sarzsonként változhat.

3.2.2. Szuperkritikus extrakció

A levendula illóolaj kinyerését szuperkritikus extrakcióval laboratóriumi körülmények között valósítottam meg. A szuperkritikus extrakciós méréseket a 3.2. ábrán látható berendezéssel végeztem el.



3.2. ÁBRA. Az alkalmazott szuperkritikus extrakciós berendezés: 1: CO_2 palack, 2: EtOH tartály, 3: Légtelenítő, 4: CO_2 szállítószivattyú, 5: Segédoldószer-szivattyú, 6: Dinamikus keverő, 7: Termosztát, 8: Extrakciós edény, 9: Hátsónyomás-szabályozó, 10: Mintagyűjtő edény

A mérések megkezdése előtt az extrakciós oszlopot megtöltöttem 400-2000 µm szemcseméretű darált levendulával, majd a termosztátba helyeztem. Ezt követően feltöltöttem az oldószereleggyel a rendszert, majd nyomáspróbát végeztem. Az extrakció folyamatát a szén-dioxid szivattyú vezérelte, ami a megadott térfogatárammal és koszolvens mennyiséggel adagolta a szuperkritikus fluidumot az extraktorba, míg a nyomásszabályozó szelep biztosította a megfelelő nyomást. A hőmérséklet beállta után indítottam el a szivattyút, majd amint elérte a megfelelő nyomást a rendszer, megkezdődött az extrakció folyamata. Az extrakciós idő leteltével a szivattyút leállítottam, majd leengedtem a rendszer nyomását. A szuperkritikus extrakciós kísérletek során különböző paraméterkombinációkkal végeztem kísérletet. A hőmérsékletet 40-60 °C között, a nyomást 100-200 bar között, a térfogatáramot 4-8 ml/-perc között, míg a koszolvens mennyiségét 1-3 V/V% között változtattam. A mérések során konstans 60 perc volt az extrakciós idő.

A kiértékeléshez minden esetben lemértem a bemért levendula mennyiségét, valamint a kinyerést követően a maradék mennyiségét, melyből kiszámítottam a kinyert illóolaj mennyiségét és a hozamot. A hozamot a kinyert levendula olaj mennyiségének, valamint a bemért levendula tömegének hányadosával (3.1. egyenlet) határoztam meg.

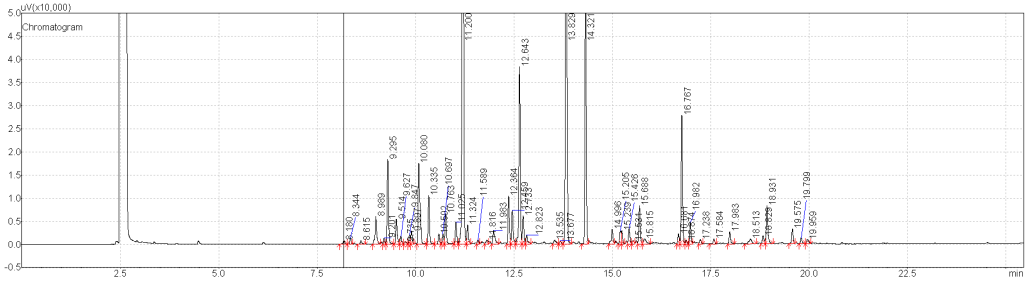
$$\eta(\%) = \frac{Kinyert\ levendula\ olaj\ (g)}{Bemért\ levendula\ tömege\ (g)} \cdot 100\% \tag{3.1}$$

3.3. Analitikai módszerek

Az illóolajok, illetve levendulavíz vizsgálatát többféle analitikai módszerrel vizsgáltam. A következő fejezetben az alkalmazott analitikai módszereket mutatom be.

3.3.1. Gázkromatográfia

A minták kémiai összetételének vizsgálata gázkromatográfiával és tömegspektrometriával (GC-MS) történt Agilent 5975C típusú berendezés alkalmazásával. Az elválasztás HP5 típusú kolonnán ment végbe (30,0 m × 0,25 mm; filmvastagság 0,25 µm). A kolonna felfűtése 10°C/perc sebességgel történt 50 °C-ról 250°C-ra. Az injektor, valamint a detektor hőmérséklete 250 °C-ra volt beállítva. A kolonnára 1 µl mintát injektáltam. Az egyik minta kromatogramja a 3.3. ábrán látható.



3.3. ÁBRA. A levendula illóolaj kromatogramja

Az elemzések során referenciaként gyógyszertárban kapható gyógyszerkönyvi minőségű levendula illóolajat, valamint három komponens standardet (linalool, linalil-acetát, 4-terpineol) használtam fel. A tömegspektrumok alapján, illetve a standardek segítségével 19 komponens azonosítottam be, melyek retenciós idejét a 3.4. táblázat tartalmazza.

3.4. TÁBLÁZAT. A levendula illóolaj GC kromatogramján beazonosított komponensek és retenciós idejük

Komponens	Retenciós idő [perc]
α-pinén	9,29
1,8-cineol	9,62
β-transz-ocimén	10,08
β-cisz-ocimén	10,33
γ-terpineol	10,76
p-mentanol	11,02
linalool	11,2
2-hexenil-acetát	11,32
lavandulol	11,98
oktén-1-ol	12,36
kámfor	12,46
4-terpineol	12,64
hexil-butirát	12,82
linalil-acetát	13,83
lavandulil-acetát	14,32
geranil-acetát	15,68
β-kariofillén	16,76
szantalén	16,98
kariofillén-oxid	18,93

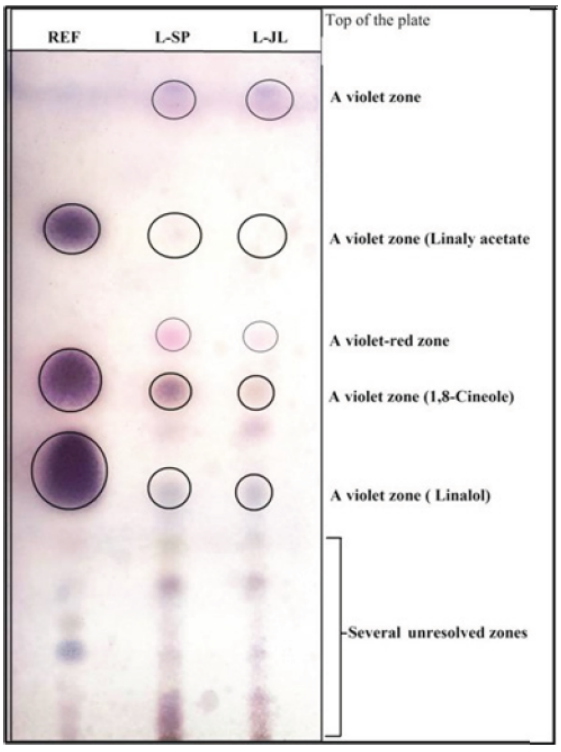
Annak érdekében, hogy a vizsgálatok során történt paraméterváltoztatások hatását vizsgálni tudjam, a beazonosított csúcsok alatti területet használtam fel az összetétel meghatározására. A csúcs alatti területek, így pedig az összetétel változásából következtettem az egyes paraméterek minőségre gyakorolt hatására.

3.3.2. Vékonyréteg kromatográfia

Számos esetben alkalmaztam vékonyréteg kromatográfiát (VRK), hogy gyors információt kapjak a levendula illóolaj fő komponenseinek meglétéről. Az elemzések során 20 cm x 20 cm alumíniumra felvitt 0,2 mm rétegvastagságú szilikagél 60 F_{254}, valamint alumínium-oxid 60

F_{254} típusú 0,2 mm vastagságú rétegeket alkalmaztam. A lapok előkészítését követően egy kapilláris segítségével vittem fel az adott mintát a startvonalra. Annak érdekében, hogy az oldószer mindenhol megfelelően jelen legyen, a futtatókádba betöltöttem az oldószerelegyet, majd szűrőpapírt is elhelyeztem benne. Ezt követően helyeztem be a VRK lapot a futtatókádba, lefedtem a csiszolatos fedővel, majd figyeltem a front haladását. A lemezek száradását követően ánizsaldehid-kénsav reagenst alkalmaztam a komponensek előhívásához. A reagens elkészítéséhez 0,5 ml ánizsaldehidet, 10 ml 96%-os ecetsavat, 85 ml etanolt és 5 ml tömény kénsavat használtam fel. A reagenssel befújt lapokat ezt követően egy Binder 9010-0082 FD 53 Model típusú szárítószekrényben 110°C-on 5-10 percig szárítottam.

A VRK lapokon kapott foltok beazonosításához referenciaként ismert összetételű 5 mg/ml-es etanolos levendula illóolaj oldatot alkalmaztam. A VRK lapon három komponens, a linalil-acetát, 1,8-cineol, valamint a linalool azonosítható be, melyet a 3.4 ábra mutat.



3.4. ÁBRA. A VRK-val beazonosítható komponensek levendula illóolaj esetén [7]

A futtatásokhoz először toluol:etil-acetát 97:3 V/V% arányú elegyét alkalmaztam, majd a toluolt szerettem volna helyettesíteni diklór-metánnal, n-hexánnal és izopropil-alkohollal. A diklór-metán alkalmazásával hasonlóan szép futtatásokat tudtam elérni, azonban a szakirodalomban is alkalmazott toluolos elegy bizonyult a legjobb eluensnek.

3.3.3. UV-Vis spektrofotometria

A melléktermékként keletkező levendulavíz és a belőle kinyert extraktumok elemzéséhez Thermo Scientific Genesys 150 UV-Vis spektrofotométert alkalmaztam. A spektrumokat 200-600 nm tartományban vettem fel. A levendulavíz minták esetén vak mintának desztillált vizet, míg az extraktumok elemzése során az adott extrahálószert alkalmaztam. A levendulavizek spektrumának felvételénél százszoros hígítást alkalmaztam. Ehhez 0,1 ml mintát mértem ki automata pipettával 10 cm^3-es normál lombikba, majd desztillált vízzel jelre töltöttem. Ezt követően a hígított mintát a kvarcüveg küvettába töltöttem, majd a spektrofotométerbe helyezve felvettem a spektrumot. Annak érdekében, hogy a levendulavíz fő komponenseit és azok koncentrációit meg tudjam határozni a mintákban, folyadék-folyadék extrakcióval nyertem ki a szerves komponenseket. Az elválasztáshoz különböző extrahálószereket, pentánt, heptánt és dietil-étert alkalmaztam. Az extraháláshoz választótölcsérbe töltöttem 50 cm^3 levendulavizet, majd ezt követően 10 cm^3 tiszta oldószerrel végeztem az extrahálást, esetenként több fokozatban. A mintákat ezt követően hígítottam, majd felvettem a spektrumot. Az extraktumok pontos összetételét GC-MS-el határoztam meg. A pontos koncentrációk, valamint a spektrumok ismeretében a később részletezésre kerülő parciális legkisebb négyzetek regressziós modell segítségével becsültem a koncentrációt a spektrumok alapján.

3.4. Az adatelemzéshez alkalmazott módszerek

A levendula illóolaj összetételének és kihozatalának becsléséhez célom volt regressziós modellek alkotása, melyeknél a műveleti, valamint környezeti és előkészítési változókat vettem figyelembe. A másik cél volt ezen változók fontosságának rangsorolása, mely alapján lehet következtetni, hogy a műveleti vagy pedig a termesztési paraméterek befolyásolják jobban az olaj minőségét és mennyiségét. Az adatok kiértékeléséhez statisztikai módszerekkel a MathWorks MATLAB R2021a szoftverét használtam. Az alkalmazott regressziós modelleket és statisztikai módszereket a következőkben mutatom be.

3.4.1. Pearson korreláció

A megfigyelések közötti összefüggés fontos szerepet játszik a statisztikában és sok esetben törekednek arra, hogy azt az összefüggést egyetlen mérőszámmal mutassák meg. Ez a mérőszám a korrelációs együttható, melyet [-1;1] vagy [0;1] intervallumon értelmeznek. A leggyakrabban alkalmazott korrelációs együttható a Pearson-féle együttható (R), melyet az előzetes adatértékeléshez alkalmaztam. A Perason korreláció a lineáris kapcsolatok erősségét méri, azonban amennyiben a változók között nem lineáris összefüggés van azt nem mutatja ki, melyre alkalmas lehet Spearman-féle rangkorreláció [101]. A Pearson korrelációs együttható a következőképpen definiálható [102]:

$$R(A,B) = \frac{1}{(N-1)} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{A_i - \mu_A}{\sigma_A} \right) \left(\frac{B_i - \mu_B}{\sigma_B} \right) \tag{3.2}$$

A 3.2. egyenletben $R(A,B)$ az A és B változó közötti korreláció, N a vizsgált minták darabszáma, A_i az i-edik mintát jellemző A változó értéke, μ az adott változó átlaga a vizsgált mintában, σ pedig az adott változó szórása az adatsorban. A korrelációs együttható értéke -1 és 1 között változhat. Amennyiben az értéke 1 vagy -1, a két változó teljesen függ egymástól, míg ha 0, egymástól függetlenek. A [-1;0] intervallumban elhelyezkedő együtthatók esetén elmondható, hogy a két változó egymással negatívan korrelál, tehát egymással ellentétesen változnak, míg [0;1] intervallumon a két változó pozitívan korrelál egymással. Az együttható így egy átfogó képet adhat a változók közötti összefüggésekről a további regressziós modellek felállításához.

3.4.2. Spearman-féle rangkorreláció

A Pearson-féle korrelációs analízis mellett Spearman-féle rangkorrelációt is alkalmaztam annak érdekében, hogy a változók közötti monoton, nem lineáris kapcsolatok is értékelhetők legyenek. A Spearman-korreláció az eredeti mérési eredmények helyett azok rangsorán alapul, ezért alkalmas annak vizsgálatára, hogy a változók között fennáll-e következetes növekvő vagy csökkenő tendencia abban az esetben is, ha a kapcsolat nem írható le egyszerű lineáris összefüggéssel. A Spearman-féle rangkorrelációs együttható az alábbi összefüggéssel számítható [103]:

$$r_s = 1 - \frac{6\sum_{i=1}^{N} d_i^2}{N(N^2-1)} \tag{3.3}$$

ahol (r_s) a Spearman-féle rangkorrelációs együttható, (d_i) az (i)-edik mintához tartozó rangkülönbség, (N) pedig a minták száma. Az együttható értéke szintén -1 és +1 között változhat. A Pearson-féle korrelációs együtthatóhoz hasonlóan értéke 0, ha a változók közötti kapcsolat nem monoton jellegű, azonban értéke +1 mind a lineáris, mind pedig a nem lineáris kapcsolatban álló változók esetében.

3.4.3. Lineáris regresszió

A bemeneti változók hatásának becslésére a kihozatalra valamint az összetételre regressziós modelleket alkalmaztam. A lineáris regresszió egy egyszerű, de hasznos és széles körben alkalmazott statisztikai tanulási módszer. Jól alkalmazható egy kvantitatív válasz előrejelzésére, esetünkben a bemeneti változók alapján becsülni az illóolaj adott tulajdonságát. Az ilyen modelleknél a bemeneti változókat prediktoroknak, míg a kimeneti változókat predikált változóknak nevezhetjük. A lineáris regresszió felírásához legyen a lineáris regressziós modell prediktor változóinak mátrixa $\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{n\times p}$, ahol p a prediktor változók száma, n pedig a minták száma. A modell által előre jelzett predikált változót jelölje $y \in \mathbb{R}^{n\times 1}$. Tegyük fel, hogy minden esetben $\mathbf{X}$ és y standardizált, vagyis minden változó várható értéke 0 ($E[\mathbf{X}_j] = E[y] = 0,\ j = 1,\ldots,p$), és varianciája 1 ($\mathrm{Var}[\mathbf{X}_j] = \mathrm{Var}[y] = 1,\ j = 1,\ldots,p$).

A többváltozós lineáris modell általános alakját mutatja a 3.4. egyenlet, ahol $\beta \in \mathbb{R}^{p\times 1}$ a modell súlyparamétereinek vektora, míg $\epsilon \in \mathbb{R}^{n\times 1}$ a modellezési hiba véletlen tagja, amelyről feltesszük, hogy normális eloszlású, 0 várható értékkel és σ_ϵ szórással ($\epsilon \sim N(0,\sigma_\epsilon^2)$).

$$y = \mathbf{X}\beta + \epsilon \tag{3.4}$$

A $\beta \in R^{d\times 1}$ a legkisebb négyzetek módszerével (OLS - ordinary least squares) határozható meg (3.5.-es egyenlet).

$$\beta = \left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{X}^T y \tag{3.5}$$

A modell előrejelzési teljesítménye az R^2 együtthatóval jellemezhető. Az R^2 értéke a 3.6. egyenlettel számítható ki [104].

$$R^2_{y(\mathbf{X})} = 1 - \frac{E[VAR(y|\mathbf{X})]}{VAR(y)} \tag{3.6}$$

A többváltozós lineáris regresszión számos, a prediktor változók fontosságának rangsorolására alkalmas technika áll rendelkezésre. A felállított lineáris regressziós modellt követően a következőkben a prediktor változók egymáshoz képesti relatív fontosságát rangsoroló módszereket ismertetem.

3.4.4. LMG index

A változók fontosságának értékelésére az egyik változó fontossági mérőszám, amely a korrelált bemenetek problémáját kezeli a "Lindeman-Merenda-Gold" (LMG) index. A módszer azon alapul, hogy a prediktor változók minden lehetséges sorrendje esetén kiszámítja az R^2 összegek átlagát.

A mérőszám felírásához legyen $S = 1,\ldots,p$ a többszörös lineáris regressziós modellben szereplő összes lehetséges prediktorváltozó halmaza és legyen $S_u \subseteq S$ a prediktor változók egy tetszőleges részhalmaza, ahol $\mathbf{X}_{S_u} = \mathbf{X}_j \mid j \in S_u$ az S_u részhalmazhoz tartozó prediktor mátrixot jelöli. Az LMG index egy adott j prediktor változóra nézve a változó modell illeszkedéshez való hozzájárulását fejezi ki, amelyet az R^2 mutatóval mérünk a $y(\mathbf{X}_{S_u})$ részhalmaz modell esetében. Ennek leírása a 3.7. egyenletben látható, ahol $LMG_j \in \mathbb{R}$ a j-edik prediktorváltozó LMG-indexe, P az S halmaz összes lehetséges permutációjának halmaza, míg $|P|$ a P halmaz számosságát jelöli.

$$LMG_j = \frac{1}{p!}\sum_{\pi=1}^{|P|} r^2_{y(\mathbf{X}_j|\mathbf{X}_\pi)} \tag{3.7}$$

A 3.7. egyenletben a $r^2_{y(\mathbf{X}j|\mathbf{X}S_u)}$ kifejezés a modell illeszkedésének növekedését jelöli, amikor a modell a j-edik prediktorral ki van egészítve. Ennek pontos definícióját a 3.8. egyenlet adja meg, ahol v azon prediktor változók halmazát jelöli, melyek a j változó előtt szerepelnek π sorrendben [104].

$$r^2_{y(\mathbf{X}_j|\mathbf{X}_{S_u})} = R^2_{y(\mathbf{X}_{v\cup j})} - R^2_{y(\mathbf{X}_v)} \tag{3.8}$$

3.4.5. LASSO regresszió

A változó szelekció alapvető jelentőségű része a regressziós elemzésnek. Abban az esetben, ha növeljük a predikciós változók számát a modellben, az csökkentheti a torzítást, azonban ronthatja a modell becslésének hatékonyságát és kevésbé pontos előrejelzéseket adhat, így nagyon fontos a megfelelő változók kiválasztása. Erre a problémára számos módszer alkalmazható, melyek közül az egyik a LASSO (least absolute shrinkage and selection operator) regresszió [105]. A LASSO regresszió egy olyan módszer, amely egyidejűleg végez regressziót és változó szelekciót. A LASSO egy $L1$ típusú büntetőtagot vezet be a többváltozós lineáris regressziós modell legkisebb négyzetek módszer becslésének költségfüggvényébe.

A költségfüggvény (C) a 3.9. egyenletben látható módon adható meg, ahol λ a LASSO-koefficiens, amely a büntetőtag nagyságát szabályozza az egyenletben [106].

$$C = (y - \mathbf{X}\beta)^T (y - \mathbf{X}\beta) + \lambda \sum_{j=1}^{p} |\beta_j| \tag{3.9}$$

λ értékének növelése a β koefficiensvektor paraméterbecslési együtthatóit egyre nagyobb mértékben bünteti és zsugorítja, melynek következtében a prediktor változók súlyai fokozatosan közelítenek nullához, miközben a kevésbé fontos prediktorok kiesnek.

3.4.6. Parciális legkisebb négyzetek módszere

A PLS-regresszió (Partial Least Squares Regression) gyakran alkalmazott módszer a kémiai és technológiai alkalmazásokban. A módszer célja egy változó halmaz előrejelzése vagy elemzése egy prediktor halmaz alapján. Ebben a modellben a bemenetből (**X**) egy többváltozós látens változó kerül kialakításra. A látens változók az eredeti változókból származtatott, modellezéssel előállított változók. A PLS esetében ez a látens vektor maximalizálja az **X** és **Y** (válasz) mátrixok közötti kovarianciát. A PLS-regresszió célja tehát **Y** változó előrejelzése **X** alapján, valamint a két mátrix közös struktúrájának leírása. A módszer a kemometriában nagyon kedvelt kalibrációs modellek kialakítására, valamint alkalmazható spektroszkópiai és

kromatográfiás technikákkal együtt az adathalmazokban lévő struktúrák feltárására. Általános modellje az alábbiak szerint írható fel [107, 108, 109]:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E} \tag{3.10}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F} \tag{3.11}$$

X egy prediktormátrix, **Y** a válasz mátrix, **T** és **U** mátrixok, melyek az **X** és **Y** vetületeit tartalmazzák, **P** és **Q** loading mátrixok, **E** és **F** pedig hibatagok.

A következőkben az ismertetett módszerek segítségével kapott eredményeket mutatom be és értékelem a kapott összefüggéseket.

4. fejezet

Eredmények kiértékelése

A levendula illóolaj kinyerését két különböző módszerrel, szuperkritikus extrakcióval (3.2.2. fejezet) és vízgőzdesztillációval (3.2.1. fejezet) végeztem. A szuperkritikus extrakció vizsgálata során elemeztem a műveleti paraméterek változtatásának szerepét, valamint a szüretelés óta eltelt idő és az aggregált meteorológiai indikátorok kapcsolatát a kinyert illóolaj kihozatalával és összetételével az adott vizsgált évben. Vízgőzdesztilláció esetén szintén a szüretelés óta eltelt idő és az időjárás hatását vizsgáltam laboratóriumi és ipari körülmények között, emellett elemeztem a melléktermékként keletkező levendulavizet is. Az eredmények kiértékelését a szuperkritikus extrakció vizsgálatával kezdem, majd folytatom a vízgőzdesztillációval végül pedig a két módszer összehasonlításával zárom.

4.1. Szuperkritikus extrakció

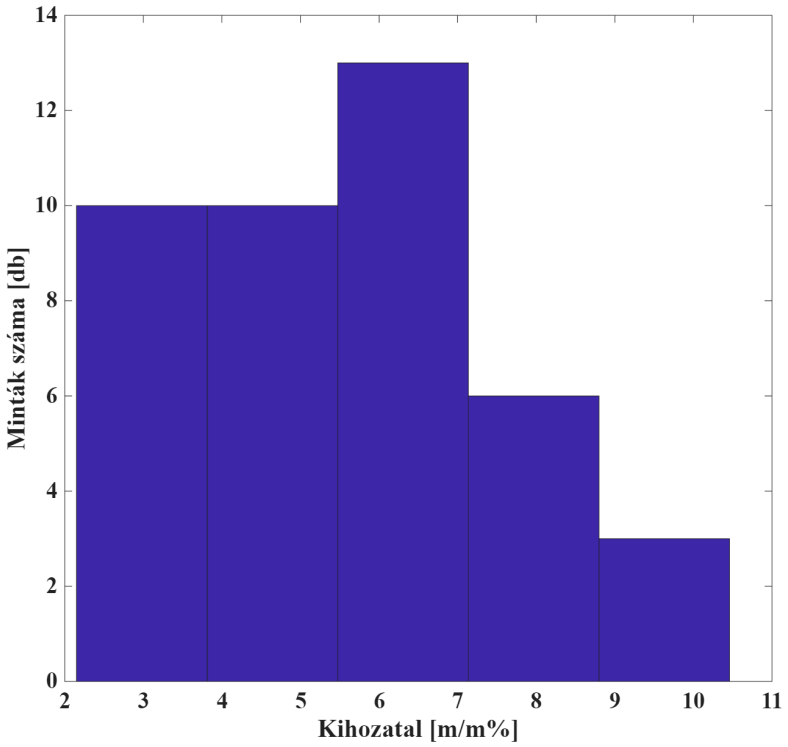
A levendula illóolaj kinyerésének vizsgálatához két különböző mérési sorozatot végeztem el, majd kiértékeltem a kapott eredményeket. Az első mérési sorozat esetén azt tűztem ki célul, hogy megvizsgáljam a különböző műveleti paraméterek hatását a levendula illóolaj összetételére és kihozatalára, valamint rangsoroljam azokat. Ehhez egy 42 mérésből álló kísérletsorozatot végeztem el, változtatva az extrakciós hőmérsékletet és nyomást, valamint a térfogatáramot és a koszolvens mennyiségét, mint műveleti paramétereket. Az extrakciós idő minden esetben azonos volt. A kapott minták összetételi és kihozatali elemzését követően pedig rangsoroltam ezen változók fontosságát.

Emellett a másik mérési sorozat segítségével az extrakciós hőmérséklet és nyomás, mint legfontosabb műveleti paraméterek szerepe mellett vizsgáltam a szüretelés óta eltelt idő és az aggregált időjárási paraméterek kapcsolatát a kihozatallal és az illóolaj összetételével, majd szintén rangsoroltam a bizonyos változók fontosságát. Ehhez egy 54 mérésből álló kísérletsorozatot végeztem el.

Az eredmények feldolgozása során a kihozatali eredmények mellett a 2.2. táblázatban található ISO 3515:2002 és Európai gyógyszerkönyv által definiált, valamint a gázkromatográfia által beazonosított főbb komponensekre (α-pinén, β-transz-ocimén,β-cisz-ocimén, linalool, 4-terpineol, linalil-acetát, lavandulil-acetát, kariofillén-oxid) fókuszálok.

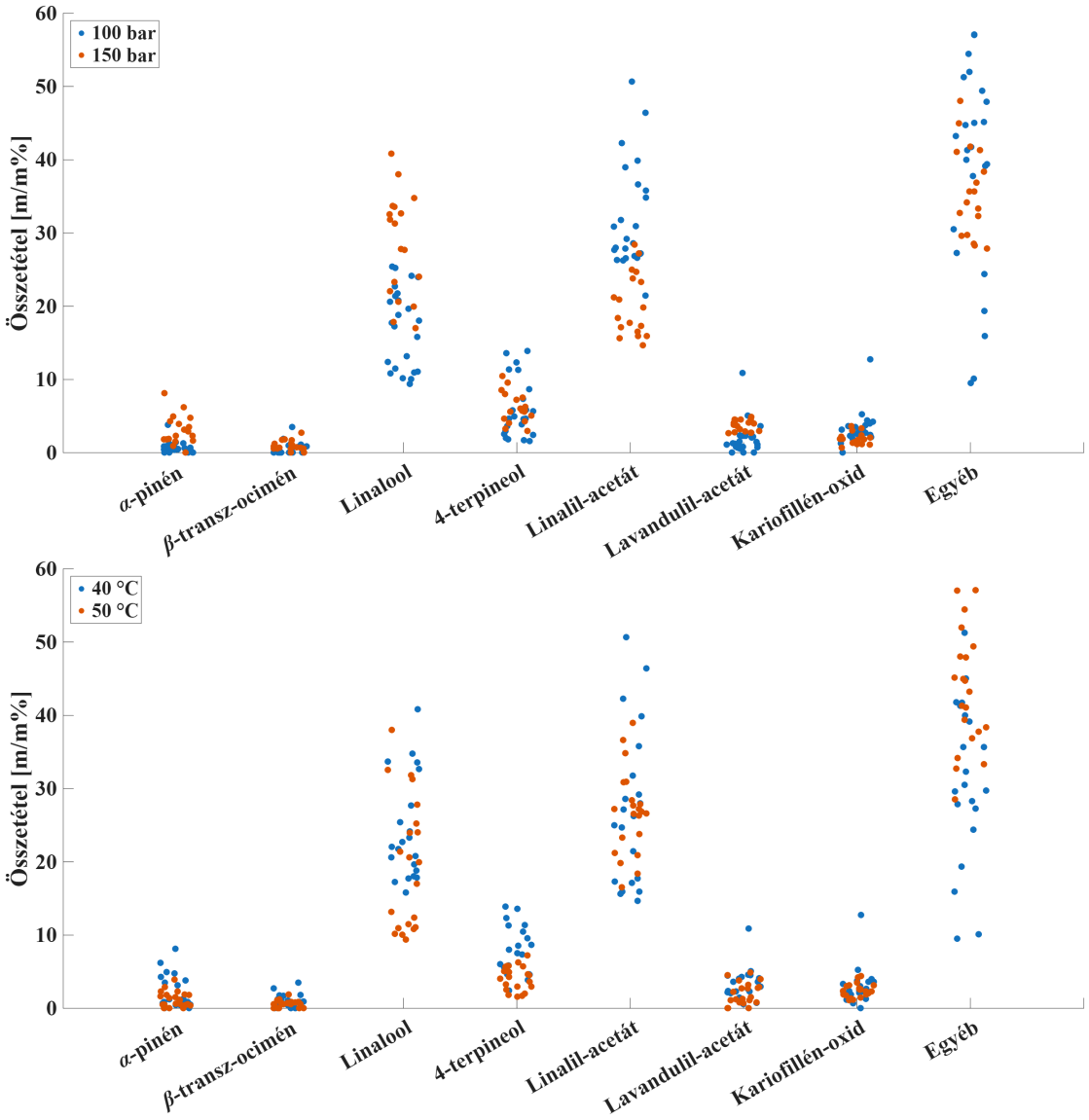
4.1.1. A műveleti paraméterek hatása

Az első mérési sorozat, a műveleti paraméterek vizsgálata során a levendula illóolaj kinyerését vizsgáltam a nyomás, hőmérséklet, térfogatáram és koszolvens mennyiség változtatásával. A kísérletekhez két különböző nyomás értéket (100 és 150 bar) és hőmérséklet értéket (40 és 50 °C) alkalmaztam, míg a térfogatáramot 4-8 ml/perc, a koszolvens mennyiséget pedig 1-3 V/V% között változtattam. Az első mérési sorozat kísérleti mátrixát az 1. melléklet tartalmazza. Minden mérés esetén meghatároztam a kihozatalt a 3.1. egyenlet segítségével, a minták összetételét pedig gázkromatográfiával elemeztem a 3.3.1. alfejezetben feltüntetett módon. Célom az volt, hogy meghatározzam, a vizsgált műveleti paraméterek milyen módon befolyásolják a kihozatalt és az összetételt, valamint, hogy rangsoroljam ezen paraméterek fontosságát a további vizsgálatokhoz. A mérések során kapott kihozatali értékeket a 4.1. ábra mutatja.



4.1. ÁBRA. Az első mérési sorozat során kapott kihozatali adatok hisztogramon ábrázolva

Az ábrán jól látható, hogy a kihozatal 2-10% között változott a vizsgálatok során. A legnagyobb mintaszám a 6-7%-os értéknél figyelhető meg (12 db), azonban a 2-6%-os értékek is nagy mintaszámot (10 db) mutattak. Az összetételi adatokat szórásdiagramokon foglalom össze. Az egyes műveleti paraméterek hatásának megvizsgálása érdekében egy-egy szórásdiagram mutatja be a különböző műveleti paraméterek hatását. A 4.2. ábra a minták összetételét mutatja az extrakciós nyomás és hőmérséklet szerint színezve.

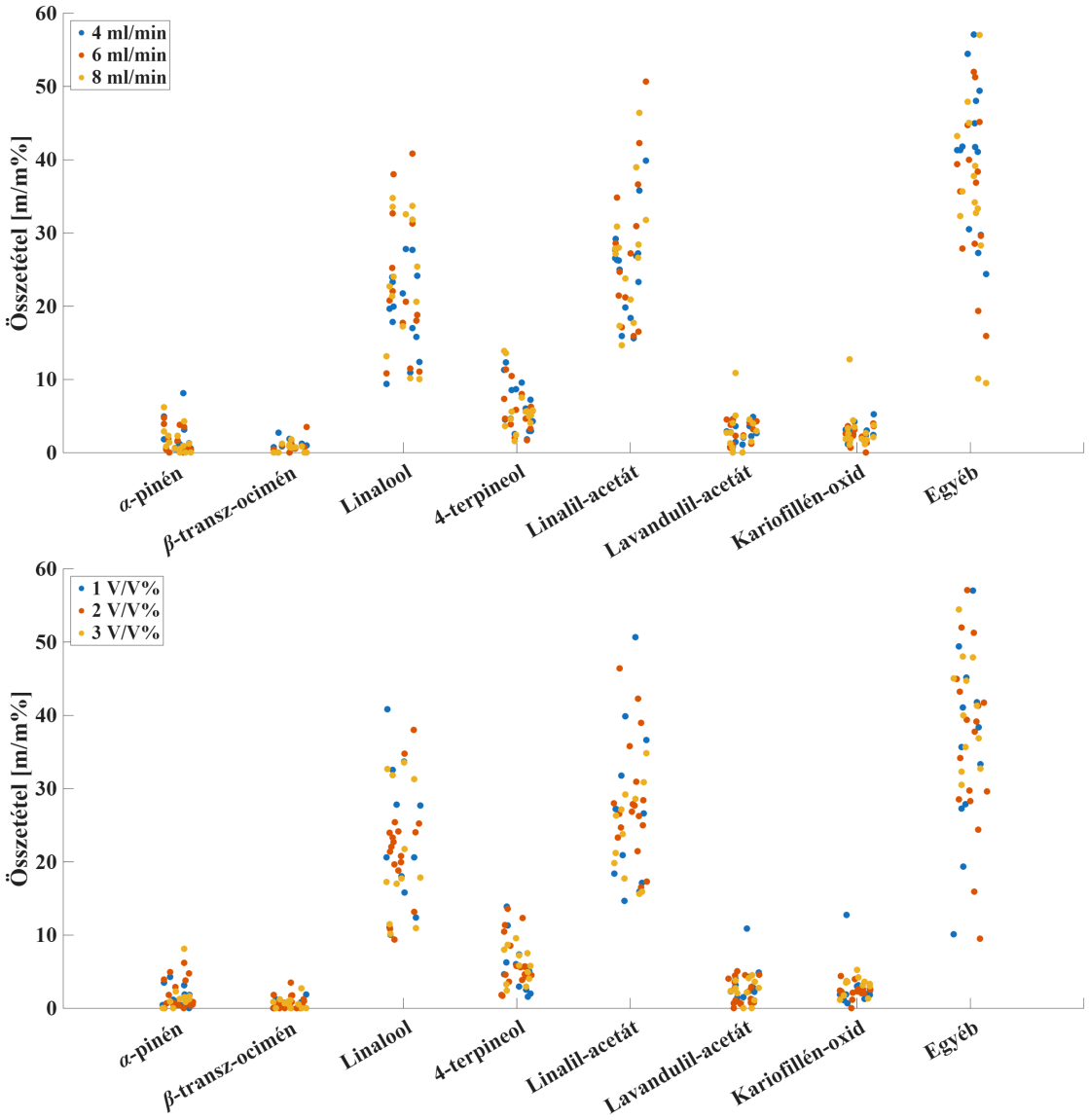


4.2. ÁBRA. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a nyomás (felül), illetve az extrakciós hőmérséklet (alul) szerint színezve

A nyomás hatását megfigyelve az összetételre elmondható, hogy a linalool arányok nagy mértékben szórnak (9,4-40,8%), azonban jól elkülöníthető csoportokat alakítottak ki a 100 és 150 bar-on végzett mérések értékei. Általánosan elmondható, hogy a nyomás növelésével nőtt a minták linalool tartalma is. A másik fő komponens, a linalil-acetát esetén pont az ellenkező állapítható meg. Ennél a komponensnél is nagy mértékben szórnak az értékek (14,7-50,7%), azonban 100 bar nyomásrétéken magasabb volt a linalil-acetát aránya a mintákban. Az α-pinén és lavandulil-acetát mennyisége a nyomás növeléssel nőtt, míg a kariofillén-oxidé csökkent. A nyomás hatását egyértelműen nem lehet megállapítani a szórásdiagramok alapján a β-transz-ocimén, 4-terpineol és egyéb komponensek tekintetében.

A hőmérséklet hatása a linaloolra már nem annyira egyértelmű, mint a nyomásé. Az megállapítható, hogy összességében a 40°C-on végzett mérések esetén az értékek 15,8% és 40,8% között változtak, míg az 50 °C-on kapott minták egy külön csoportot alkotnak, melynek értékei 9,4% és 13,2% között változtak, azonban ezen a hőmérsékleten is elérhető volt magas linalool tartalom. A hőmérséklet emelése kissé kedvezőtlen hatást mutatott a linalool arányára, ami szintén igaz az α-pinén, β-transz-ocimén és 4-terpineol esetén is. A linalil-acetát szempontjából egyértelmű trend nem figyelhető meg, nem alakultak ki külön csoportok. A linalil-acetát aránya a 40°C-os minták esetén 14,7-50,7% között, míg az 50°C-os minták esetén 16,6-38,9% között változott. Szintén nem látható egyértelmű trend a lavandulil-acetát és kariofillén-oxid mennyiségében sem, azonban az egyéb komponensek aránya esetén megfigyelhető, hogy arányuk nő a hőmérséklet emelésével.

A másik két műveleti paraméter szerint színezett szórásdiagramok a 4.3. ábrán láthatók.



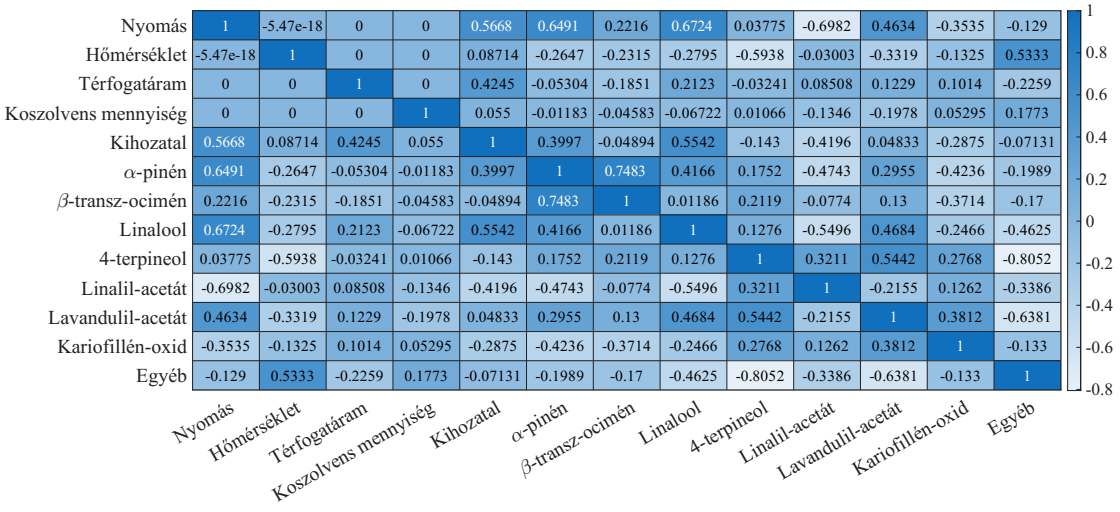
4.3. ÁBRA. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a térfogatáram (felül), illetve a koszolvens mennyiség (alul) szerint színezve

Az ábra alapján elmondható, hogy az oldószer térfogatáramának változtatásával nagy mértékben nem befolyásolható a kinyerhető illóolaj összetétele, nem láthatók egyértelműen elkülöníthető csoportok a térfogatáram szerint történt színezés esetében. A linalool legnagyobb mennyiségi értékeit a 6 és 8 ml/perces térfogatáramokkal lehetett elérni, ami szintén igaz a linalil-acetát arányára a mintákban, azonban mindegyik térfogatáram alkalmazása esetén nagy mértében szórnak az adatok, így egyértelmű trend nem látható.

Hasonló következtetés vonható le a koszolvens mennyiség szerint színezett szórásdiagramokról is. 2 V/V% koszolvens alkalmazása mellett a legtöbb minta a linalool tartalma 18,8 és

25,4% közötti tartományba esett, azonban itt is megfigyelhetők kiugró értékek. Ezzel szemben az 1 és 3 V/V% koszolvensnél nem láthatók elkülönülő csoportok. A többi komponens vizsgálata során, csakúgy mint a különböző térfogatáramok esetén, a koszolvens mennyiségek szerint sincsenek egyértelműen elkülöníthető csoportok. A 4.3. ábra alapján tehát nem lehet egyértelműen megállapítani a koszolvens mennyiség és a térfogatáram hatását az összetételre.

A változók közötti összefüggések feltárása érdekében az adathalmazra Pearson korrelációs vizsgálatot végeztem el (3.4.1. fejezet). Az eredmények könnyebb átláthatósága érdekében a kapott Pearson korrelációs együtthatókat színtérképen ábrázoltam, melyet a 4.4. ábra mutat be.



4.4. ÁBRA. Az egyes változók Pearson korrelációs együtthatóinak színtérképe a műveleti paraméterek vizsgálata során

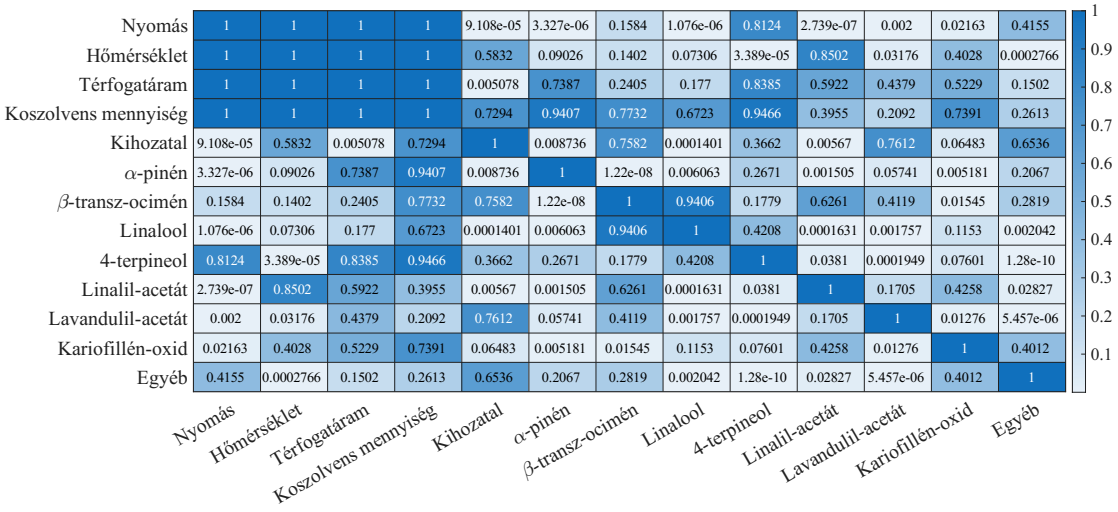
A nyomás vizsgálata során megállapítható, hogy pozitívan korrelál a kihozatallal (0,57), valamint több fő komponens arányával is. Közepes erősségű pozitív korreláció figyelhető meg az α-pinénnel (0,65), linaloollal (0,67), valamint a lavandulil-acetáttal (0,46). A β-transz-ociménnel csak gyenge pozitív összefüggés látható (0,22), ezzel ellentéteben a kariofillén oxid (-0,35) és az egyéb komponensek (-0,13) mennyisége enyhe negatív kapcsolatot mutat a nyomással. A linalil-acetát mennyiségével a nyomás erősen negatívan korrelál (-0,7), míg a 4-terpineol esetében nem volt kimutatható szignifikáns összefüggés.

Az extrakciós hőmérséklet és a kihozatal között a korrelációs együttható értéke közel nulla, így számottevő hatása nincs a kihozatalra. Ugyanakkor több komponens arányával gyenge

vagy közepes erősségű negatív kapcsolat áll fenn, úgy mint az α-pinénnel (-0,26), β-transz-ociménnel (-0,23), linaloollal (-0,27), 4-terpineollal (-0,6), lavandulil-acetáttal (-0,33) és kariofillén-oxiddal (-0,13). A linalil-acetát arányára nincs hatással,a korrelációs együttható közel nulla, míg az egyéb komponensek mennyiségére pozitív hatással van (0,53).

A térfogatáram hatásának elemzésekor kiemelendő a pozitív korreláció a kihozatallal (0,42), illetve az enyhe pozitív kapcsolat a linaloollal (0,21). Ezzel szemben a β-transz-ocimén (-0,18), valamint az egyéb komponensek (-0,22) aránya gyenge negatív összefüggést mutat. A koszolvens mennyiség vizsgálata során azonban nem volt kimutatható egyértelmű kapcsolat a komponensekkel. Gyenge negatív korreláció látható a linalil-acetáttal (-0,13), valamint a lavandulil-acetáttal (-0,19) és enyhe pozitív az egyéb komponensekkel (0,17).

A korrelációs vizsgálat alapján tehát elmondható, hogy az összetétel szempontjából a legmeghatározóbb paraméterek a nyomás és a hőmérséklet, azonban a kihozatal szempontjából nem elhanyagolható a térfogatáram hatása. A következő lépésben megvizsgáltam az egyes korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékeket is. A p-érték 0 és 1 között változhat és annak a valószínűségét jelzi, hogy a megfigyelt korreláció pusztán véletlenül jelenik meg, ha a valóságban nincs kapcsolat a változók között. Az p-értékeket színtérképen ábrázolva a 4.5. ábra mutatja.



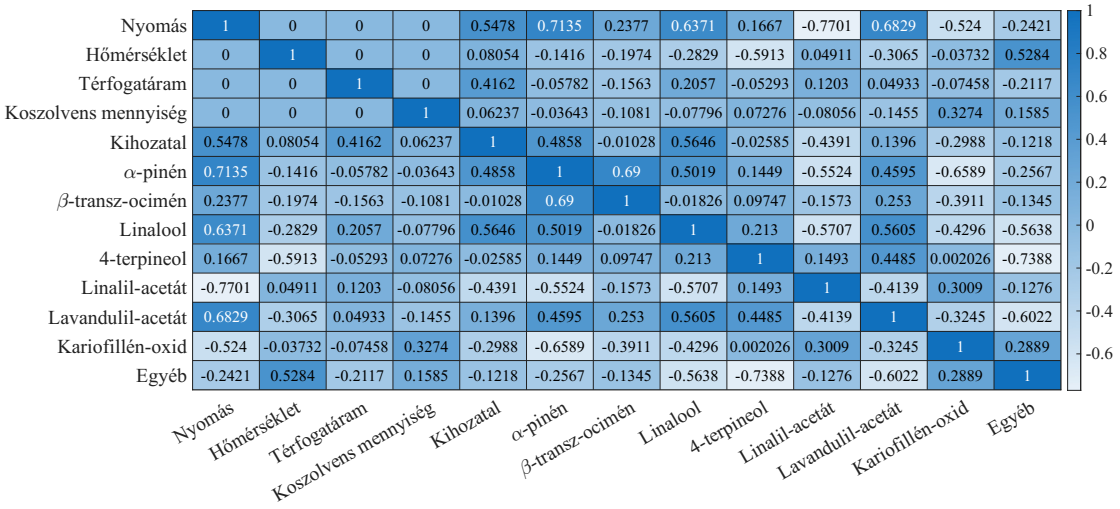
4.5. ÁBRA. Az egyes Pearson korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva a műveleti paraméterek vizsgálata esetén

A nyomás hatásának vizsgálata során a 4-terpineol (0,81), valamint az egyéb komponensek (0,42) kaptak viszonylag magas értéket, ami arra utal, hogy ezen változók között nem valószínűsíthető érdemi kapcsolat. Az extrakciós hőmérsékletet nézve szintén magas p-értékek

voltak megfigyelhetők a kihozatal (0,58), a linalil-acetát (0,85) és a kariofillén-oxid (0,4) esetében, ami alapján ezek a változók nagy valószínűséggel függetlenek egymástól.

A térfogatáram esetén kiemelendő az alacsony p-érték a kihozatallal, valamint a linaloollal (0,17) és az egyéb komponensekkel (0,15). A koszolvens mennyiség esetén a legalacsonyabb értéket a lavandulil-acetát kapta (0,2).

Mivel a Pearson-korreláció a lineáris kapcsolatok mutatására alkalmas, a vizsgált változók közötti esetleges nem lineáris összefüggések feltárása érdekében Spearman-féle rangkorrelációs analízist is alkalmaztam, melynek eredményeit szintén színtérképen ábrázoltam a 4.6. ábrán.

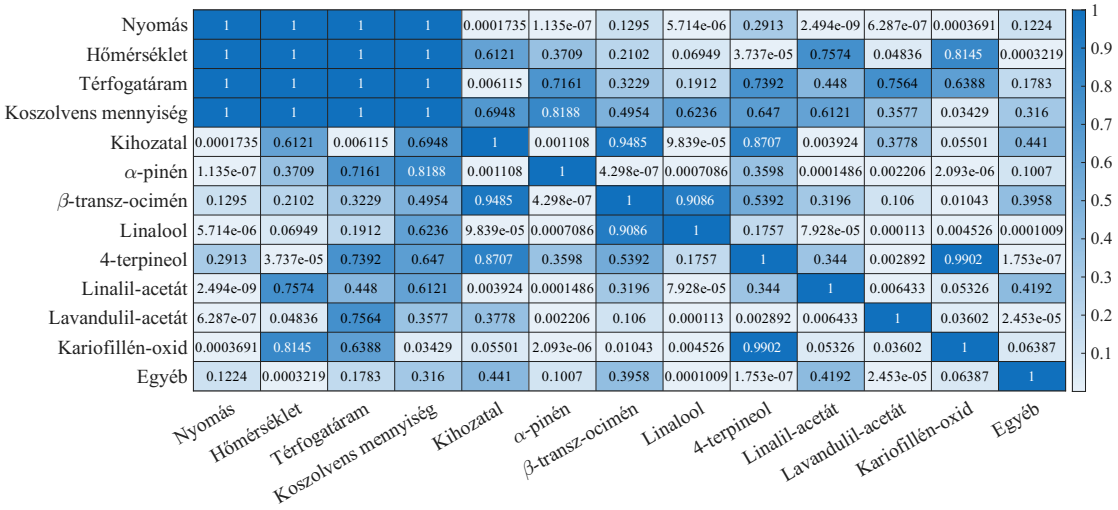


4.6. ÁBRA. Az egyes változók Spearman-féle korrelációs együtthatóinak színtérképe a műveleti paraméterek vizsgálata során

Az ábra alapján megállapítható, hogy a kapott együtthatók összhangban vannak a Pearson korrelációs vizsgálat során kapott eredményekkel. Ez esetben is a nyomás kapta a legmagasabb pozitív korrelációs együttható értéket számos komponens, úgy mint az α-pinén (0,71), linalool (0,64) és lavandulil-acetát (0,68) esetében, illetve a kihozatal esetében (0,55) is. Ezzel szemben negatív korreláció mutatkozik a linalil-acetát (-0,77) és kariofillén-oxid (-0,52) szempontjából. Az extrakciós hőmérséklet vizsgálatakor kapott együtthatók alapján negatív korreláció áll fenn a 4-terpineollal (-0,59), valamint gyengébb negatív korreláció a linaloollal (-0,29) és a lavandulil-acetáttal (-0,31). Pozitív korreláció egyedül az egyéb komponensek esetében (0,53) figyelhető meg. A további két vizsgált paraéter esetén szintén hasonló eredmények figyelhetők meg. A térfogatáram pozitívan korrelál a kihozatallal (0,42), illetve

gyenge korrelációt mutat néhány komponenssel, míg a koszolvens mennyiség esetében az egyetlen kiemelendő különbség az enyhe pozitív korreláció a kariofillén-oxiddal (0,33).

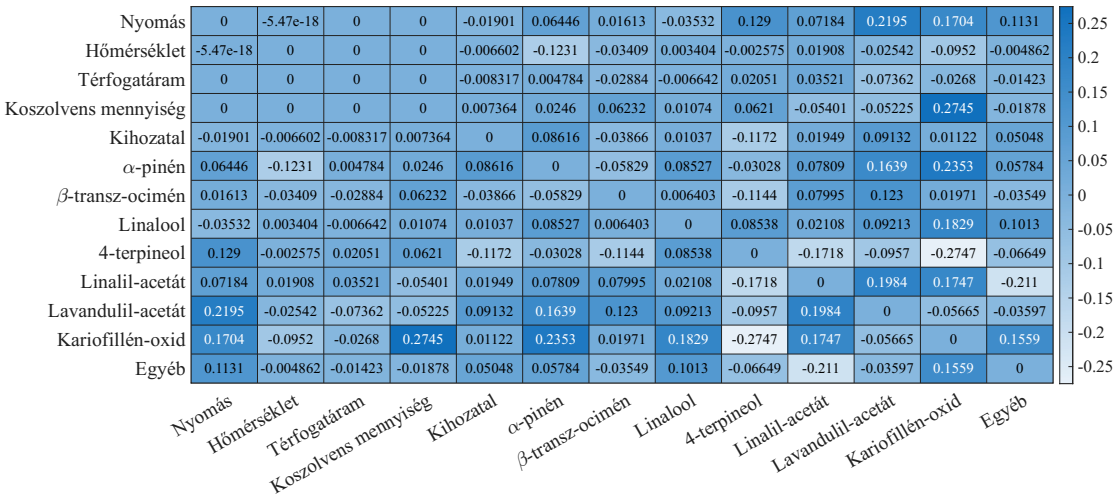
Szintén megvizsgáltam a Spearman-korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékeket. A kapott eredményeket színtérképen ábrázolva a 4.7. ábra mutatja be.



4.7. ÁBRA. Az egyes Spearman korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva a műveleti paraméterek vizsgálata esetén

A kapott p-együtthatók szintén nagyon hasonlóak, mint a Pearson korrelációs p-értékek vizsgálata esetén. A nyomás a kihozatal, valamint számos komponens szempontjából lehet meghatározó a p-értékek alapján. Ez alól kivétel a β-transz-ocimén, 4-terpineol, valamint az egyéb komponensek. Az extrakciós hőmérséklet szempontjából A legalacsonyabb értékeket a linalool, 4-terpineol, lavandulil-acetát és az egyéb komponensek kapták. A térfogatáram esetében a kihozatal kapta a legalacsonyabb értéket, míg a koszolvans mennyiség esetében a kariofillén-oxid.

A Spearman-féle korreláció analízis elvégzését követően megállapítható, hogy nagyon hasonló értékek figyelhetők meg, mint a Pearson korreláció esetén. A különbségek szemléltetésére a 4.8. ábrán a Spearman, valamint Pearson korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbsége látható szintén színtérképen ábrázolva.



4.8. ÁBRA. A Pearson és Spearman korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbsége színtérképen ábrázolva a műveleti paraméterek vizsgálata esetén

Az eredmények alapján megállapítható, hogy néhány változópár esetén nagyobb eltérés figyelhető meg, ami arra utalhat, hogy ezeknél a kapcsolatoknál a monoton, illetve a lineáris kapcsolatok erőssége eltérő lehet. Ugyanakkor a fő komponensek, valamint a műveleti paraméterek többsége esetében az eltérés kis mértékű, több esetben közel nulla. Ez alapján a lineáris megközelítés megfelelő kiindulási módszernek tekinthető az adathalmaz főbb összefüggéseinek feltárására, azonban az eredmények nem zárják ki teljes mértékben egyes változópárok esetén az összetettebb, nemlineáris kapcsolatok jelenlétét.

A korrelációs vizsgálatok alapján kapott eredmények alapján kiemelhető a nyomás szerepe, ami pozitív korrelációt mutatott a kihozatallal. Ez jól magyarázható a szuperkritikus szén-dioxid sűrűségének és oldóképességének nyomásfüggésével, amely elősegítheti az illóolaj alkotó komponensek növényi mátrixból történő kioldását. A nyomás eltérő előjelű kapcsolata a linaloollal és linalil-acetáttal arra utalhat, hogy az egyes komponensek extrakciós viselkedése nem azonos, amit eltérő oldhatósági, polaritási vagy illékonysági sajátosságok is befolyásolhatnak. A hőmérséklet, a térfogatáram és a koszolvens mennyiségének kapcsolatai több esetben gyengébbek vagy komponensfüggők voltak, így ezek inkább előzetes vizsgálatoknak megfelelő összefüggésekként értelmezhetők. A Spearman- és Pearson- korrelációk eredményeinek abszolút értékei közötti kis eltérés ugyanakkor arra utal, hogy a lineáris megközelítés az adathalmaz fő tendenciáinak leírására megfelelő kiindulási alapot nyújt.

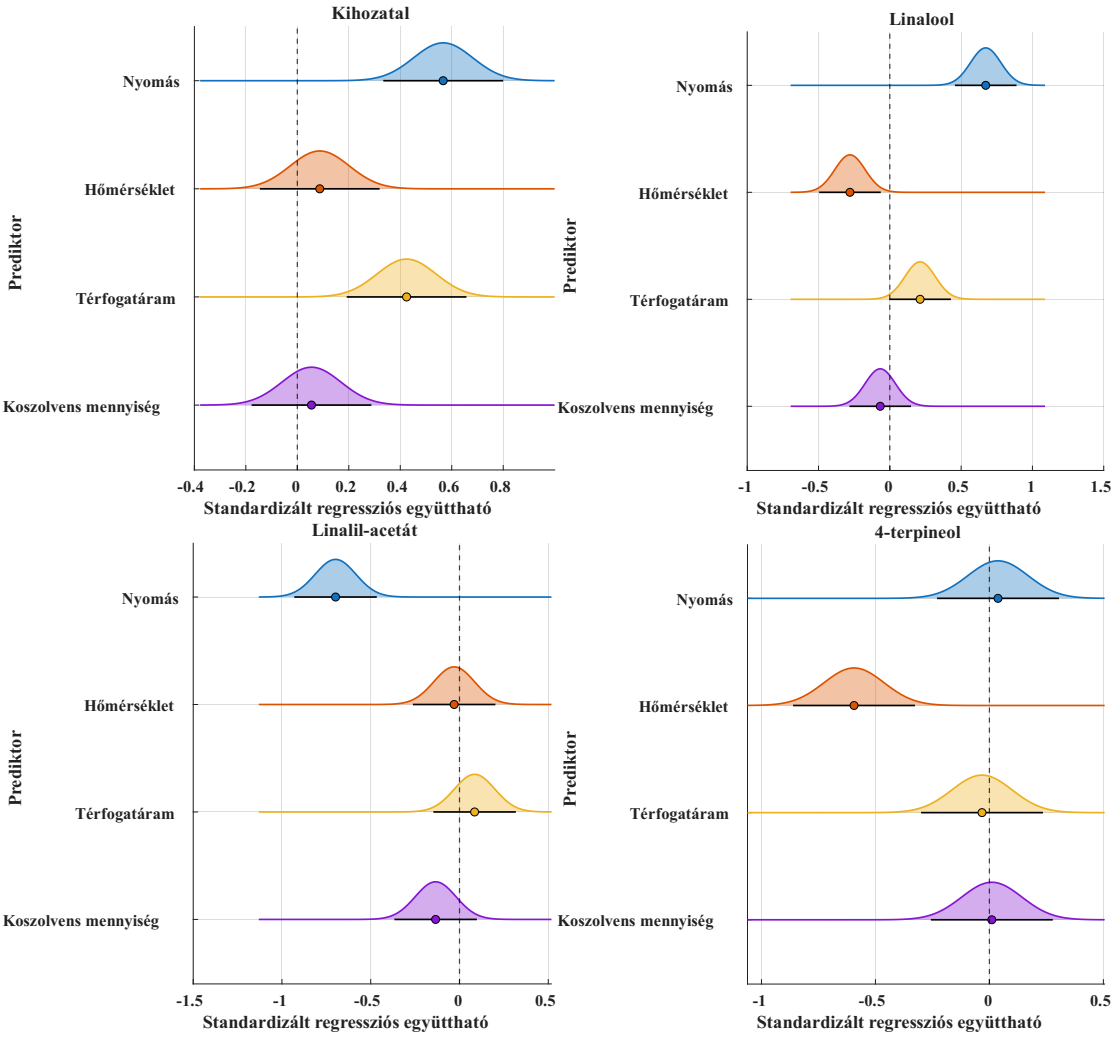
4.1.1.1. A műveleti paraméterek rangsorolása

Az ábrákon jól látszanak a változók közötti alapvető összefüggések, azonban fontos ezen paraméterek együttes hatásának vizsgálata, mivel egy-egy változó különböző mértékben befolyásolhatja az illóolaj tulajdonságait. Ennek érdekében a paraméterek fontosságának vizsgálata szükséges, melyet LMG indexek kiszámításával (3.4.4. fejezet), valamint LASSO regresszió (3.4.5. fejezet) alkalmazásával végeztem. A vizsgált paraméterek közül a műveleti paraméterek (nyomás, hőmérséklet, térfogatáram, koszolvens mennyiség) voltak a prediktor változók, míg a kihozatal, valamint a kapott összetételi adatok a predikált változók. Az LMG módszer a lineáris regresszión alapszik, ezért első lépésként a lineáris regresszió becslő képességét határoztam meg ötszörös keresztvalidáció alkalmazásával, mely során minden változót külön összefüggéssel becsültem. A modell teljesítményének értékelése az átlagos R^2 együtthatókkal lehetséges minden becsült változóra, melyet a lineáris regresszió esetén a 4.1. táblázat tartalmaz.

4.1. TÁBLÁZAT. A lineáris regresszió átlagos R^2 értékei az egyes becsült változók esetén a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál

Becsült paraméter	**Átlagos R^2 együttható [-]**
Kihozatal	0,473
α-pinén	0,543
β-transz-ocimén	0,407
Linalool	0,615
4-terpineol	0,441
Linalil-acetát	0,678
Lavandulil-acetát	0,698
Kariofillén-oxid	0,381
Egyéb	0,532

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a vizsgált paraméterek közül a legalacsonyabb R^2 értéket a kariofillén-oxid kapta. Ugyanakkor a kihozatal és a két fő komponens, a linalool és a linalil-acetát R^2 értéke is 0,6 fölött van, ami megfelelő modellilleszkedésre utal. A 4.9. ábrán a lineáris regressziós modell paramétereinek 95%-os konfidenciaintervallumai láthatók a kihozatal, linalool, linalil-acetát és 4-terpineol esetében, ahol a fekete pontok a standardizált súlyparaméterek értékét, a fekete vonal pedig a 95%-os konfidenciaintervallumot jelöli.

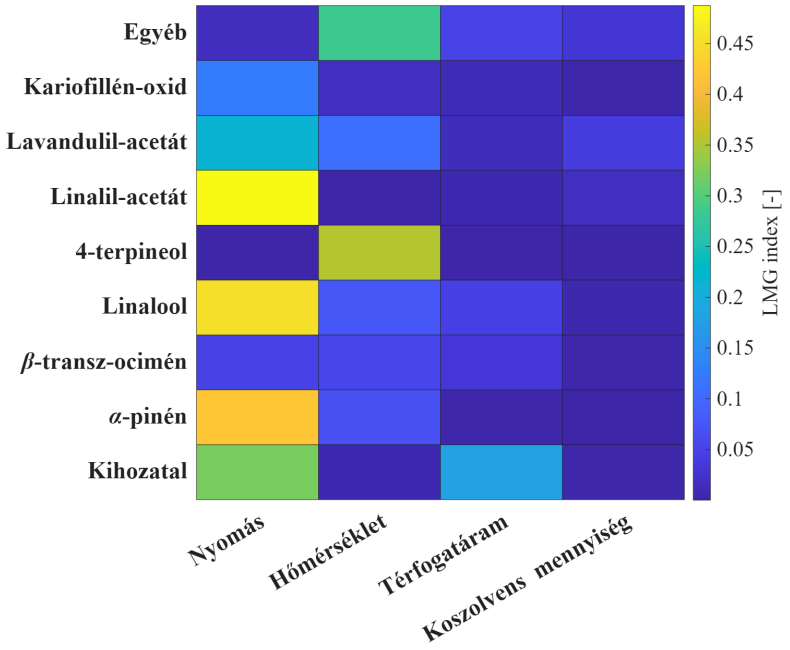


4.9. ÁBRA. A lineáris regressziós modell paramétereinek 95%-os konfidenciaintervallumai a kihozatal, linalool, linalil-acetát és 4-terpineol esetében a műveleti paraméterek vizsgálatánál

A standardizált regressziós együtthatók alapján kapott eredmények összhangban vannak a korábban elvégzett korrelációs vizsgálatok eredményeivel. Az első mérési sorozat esetében a prediktorok egymástól függetlenek, így a regressziós súlyparaméterek előjele és relatív nagysága megfelelően tükrözi az egyes műveleti paramétereknél korábban azonosított kapcsolatokat. Az eloszlások szélessége az adott paraméter becslésének bizonytalanságát mutatja, minél szűkebb, annál megbízhatóbban becsülthető egy adott prediktor hatása, illetve amennyiben a konfidenciaintervallum átfedi a 0-ás értéket az adott prediktor hatása nem tekinthető egyértelműnek.

Az ábra alapján a kihozatal esetében a nyomás és a térfogatáram pozitív súlyparaméterrel

emelhető ki, ami összhangban van a korrelációs eredményekkel. A linalool esetében a nyomás pozitív, a hőmérséklet pedig negatív hatásként jelenik meg, míg a linalil-acetátnál a nyomás negatív hatása jelenik meg. A 4-terpineol esetében a hőmérséklet negatív irányú hatása látható. A következő lépésben kiszámítottam az egyes változókhoz tartozó LMG indexeket is a 3.7. egyenlet segítségével. Az eredményeket a jobb áttekinthetőség érdekében ebben az esetben is színtérképes ábrázolással mutatom be (4.10. ábra).



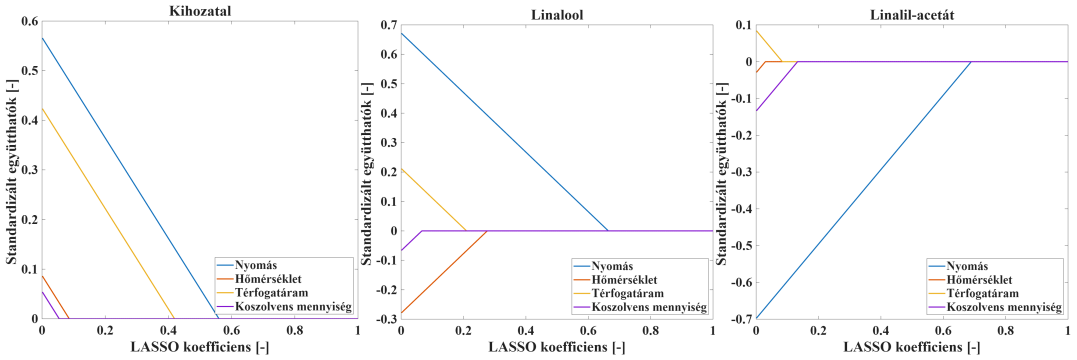
4.10. ÁBRA. Az egyes paraméterekhez tartozó LMG index értékek színtérképen ábrázolva a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál

A kihozatal tekintetében a legnagyobb LMG indexet a nyomás kapta (0,32), melyet a térfogatáram követett (0,18), tehát ez a két változó a legmeghatározóbb tényező a kihozatal alakulásának tekintetében. A nyomás több komponens esetében is kiemelkedő értéket kapott. Az α-pinén (0,42), linalool (0,45), linalil-acetát (0,49), lavandulil-acetát (0,21) és kariofillén-oxid (0,125) LMG indexei egyaránt ezt a paramétert emelik ki. A 4-terpineol, valamint az egyéb komponensek esetében az extrakciós hőmérséklet a meghatározó tényező a 0,35-ös és 0,28-as LMG index értékkel. A β-transz-ocimén vonatkozásában egyik vizsgált paraméter sem mutatott kiemelkedő hatást. A korrelációs vizsgálatok és standardizált együtthatók esetében is hasonló összefüggések voltak megfigyelhetők, melyeket az LMG index értékei is megerősítenek.

Összességében az LMG indexek alapján megállapítható, hogy az illóolaj összetételét elsősorban a nyomás és a hőmérséklet befolyásolja, míg a kihozatal alakulásában a nyomás mellett

a térfogatáram szerepe is jelentős.

A következőkben az adathalmazt a LASSO regresszió segítségével vizsgálom (3.4.5. fejezet), mely egy változószelekcióra képes módszer, így képes megítélni egy adott változó szükségességét a becslés során. Az eljárás során a regresszióból származó súlyozó együtthatók alakulását elemzem a LASSO-koefficiens függvényében. A jelentősebb változások lefutását követően minden becsült változóhoz kiválasztok egy optimálisnak ítélt LASSO paramétert, majd ezeket felhasználva vizsgálom a modell becslő képességét, ellenőrizve így a módszer pontosságát. Jelen esetben a pontosság azt fejezi ki, hogy a modell mennyire képes megfelelő becslést adni akkor is, amikor az alkalmazott LASSO paraméter mellett egyes prediktorok súlya nullára csökken. Először a súlyozó együtthatók LASSO paramétertől való függését vizsgáltam valamennyi becsült változó esetében, melyek közül a kihozatal, linalool és linalil-acetát példáját mutatja be a 4.11. ábra.



4.11. ÁBRA. A becslő paraméterek standardizált együtthatóinak változása a LASSO paraméter változásának függvényében a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál

Az ábra alapján elmondható, hogy a kihozatal becslése során a legnagyobb súlyt a nyomás kapta, melyet a térfogatáram követ. A linalool és a linalil-acetát esetén is a nyomás rendelkezik a legnagyobb súllyal, melyet linalool esetén a hőmérséklet követ. Az ábrák elemzésével minden vizsgált változóhoz meghatároztam az optimális LASSO paramétert, ehhez azt a pontot választottam, ahol a becslő paraméterek intenzív változása már lecsengett. A 4.11. ábra alapján a kihozatal esetén ez az érték 0,085, míg a linalool és linalil-acetát tekintetében 0,21 és 0,085. A különböző változókhoz tartozó optimális LASSO koefficiens értékeket a 4.2. táblázat foglalja össze.

4.2. TÁBLÁZAT. Az egyes becsült paramétereknél meghatározott LASSO koefficiensek értékei a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál

Becsült paraméter	**Választott LASSO koefficiens (λ) [-]**
Kihozatal	0,085
α-pinén	0,05
β-transz-ocimén	0,05
Linalool	0,21
4-terpineol	0,04
Linalil-acetát	0,085
Lavandulil-acetát	0,13
Kariofillén-oxid	0,13
Egyéb	0,13

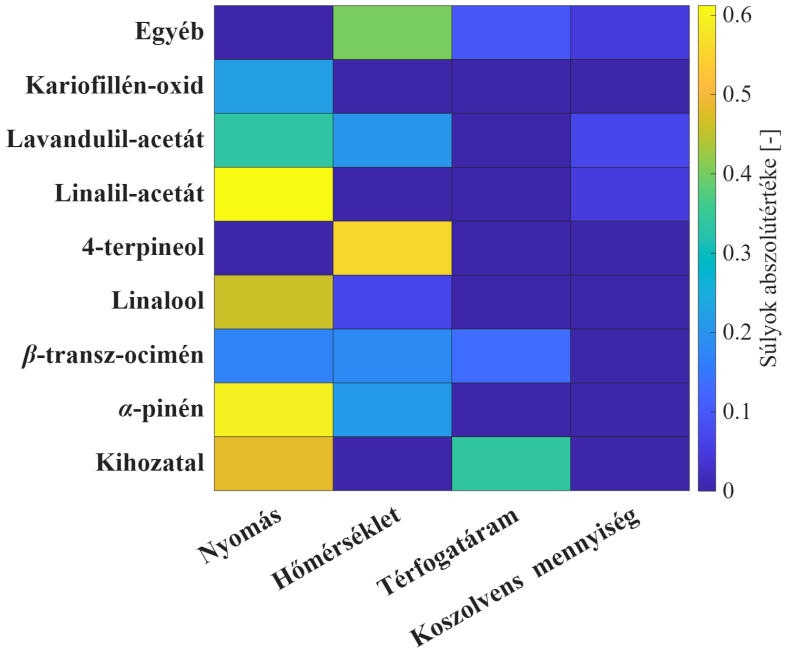
A 4.2. táblázatban feltüntetett értékeket ezt követően behelyettesítettem a modellbe, majd megvizsgáltam a modell becslő képességét ötszörös keresztvalidációval. A teljes keresztvalidáció során kapott R^2 együtthatók átlaga adja meg az átlagos R^2 értéket minden vizsgált változó esetén. A kapott átlagos R^2 értékeket a 4.3. táblázat tartalmazza.

4.3. TÁBLÁZAT. A LASSO regresszió átlagos R^2 értékei az egyes becsült változók esetén a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál

Becsült paraméter	**Átlagos R^2 együttható [-]**
Kihozatal	0,645
α-pinén	0,657
β-transz-ocimén	0,424
Linalool	0,704
4-terpineol	0,501
Linalil-acetát	0,782
Lavandulil-acetát	0,756
Kariofillén-oxid	0,389
Egyéb	0,546

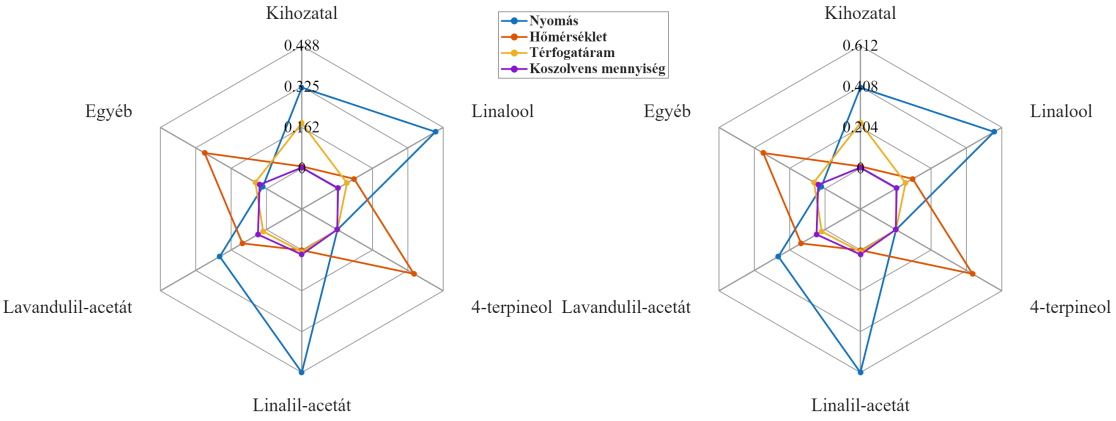
A táblázat alapján elmondható, hogy a legalacsonyabb R^2 értéket a kariofillén-oxid kapta ez esetben is, azonban ez az érték magasabb, mint a lineáris regresszió esetén. Ezen kívül megemlítendő, hogy a kihozatal, a linalool és a linalil-acetát R^2 együtthatója is nőtt. A LASSO

regresszió során kapott eredményeket színtérképen ábrázoltam (4.12. ábra). Ez esetben a színezés a LASSO regresszió által számított β koefficiensvektorok egyes elemeinek abszolút értéke szerint történt.



4.12. ÁBRA. A LASSO regressziós modell becslő képessége az optimális LASSO paraméterek felhasználásával a szuperkritikus extrakció műveleti paramétereinek vizsgálatánál

Az ábra jól mutatja, hogy a LASSO regresszió eredményei összhangban vannak az LMG indexek alapján levont következtetésekkel. A legmeghatározóbb paraméter a nyomás a kihozatalra, valamint számos komponens koncentrációja esetén. Kivétel ez alól a β-transz-ocimén, 4-terpineol és az egyéb komponensek. A kariofillén-oxid esetén szintén a nyomás kapta a legnagyobb súlyt (0,22). Az extrakciós hőmérséklet szerepe különösen a 4-terpineol és az egyéb komponensek esetében emelhető ki. A térfogatáram hatása elsősorban a kihozatal alakulásában jelentős, míg a koszolvens mennyiség hatása a többi vizsgált paraméter mellett elenyésző. A kihozatal, valamint főbb komponensek szempontjából meghatározó változókat összefoglalva a 4.13. ábra mutatja be.



4.13. ÁBRA. A legfontosabb változók esetében számított LMG indexek (balra) és LASSO regresszió során számított β együtthatók értékei (jobbra) a műveleti paraméterek vizsgálata esetén pókhálóábrán feltüntetve

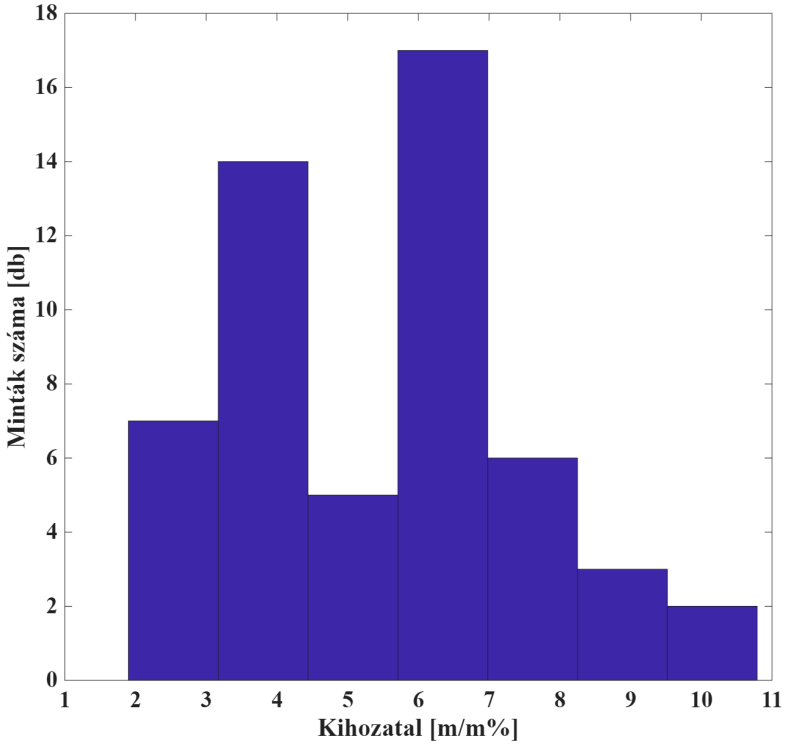
A műveleti paraméterek értékelése alapján megállapítható, hogy a két legmeghatározóbb tényező a nyomás és a hőmérséklet, melyet a 4.13. ábra is jól kiemel, hiszen ezek a paraméterek közvetlen hatással vannak a szuperkritikus fluidum sűrűségére és oldóképességére. Ugyanakkor kiemelendő, hogy a kihozatal alakulásában a térfogatáram szerepe is meghatározó. A kemometriai vizsgálatok jelentőségét mutatja, hogy alkalmazásukkal lehetőség van külön egy-egy komponens esetén meghatározni a legfontosabb paramétert vagy paramétereket.

4.1.2. A műveleti paraméterek és meteorológiai indikátorok szerepe

Számos szakirodalmi forrás foglalkozik a levendula illóolaj szuperkritikus extrakciójával, ezek többsége azonban elsősorban az egyes műveleti paraméterek vagy a termesztési körülmények hatására fókuszál. Ezzel szemben annak részletes értékelése, hogy az egyes befolyásoló tényezők milyen mértékben járulnak hozzá az illóolaj minőségének alakulásához, kevésbé feldolgozott terület. Célom az volt, hogy megvizsgáljam és rangsoroljam a legfontosabb műveleti paraméterek, a szüretelés óta eltelt idő, valamint a termesztés helyének hatását és az időjárási viszonyok aggregált meteorológiai indikátorokkal jellemzett szerepét.

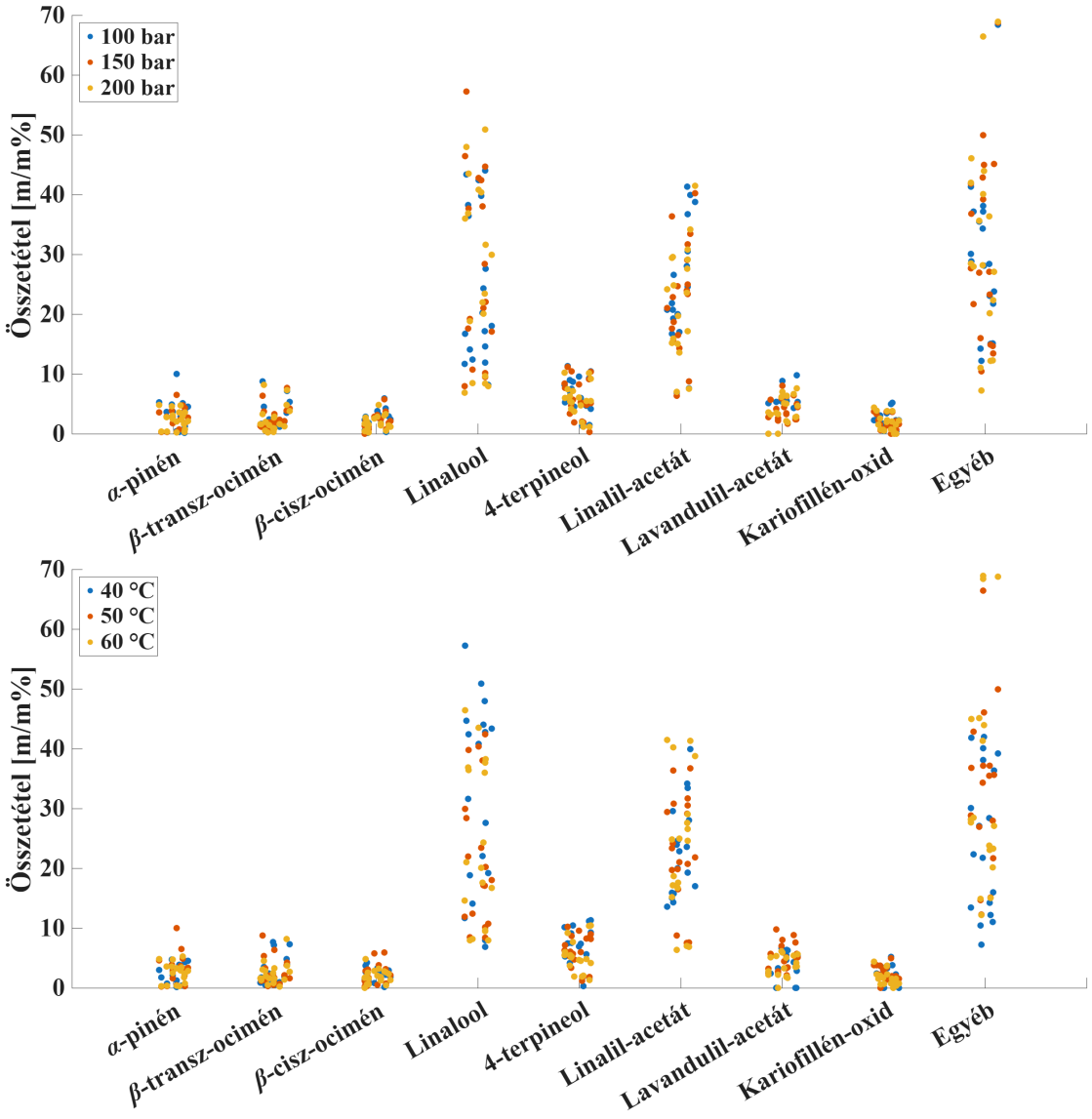
A kísérletek során a műveleti paraméterek közül a nyomást 100-200 bar között változtattam, míg az extrakciós hőmérsékletet 40-60 °C tartományban változtattam. A felhasznált alapanyagok két termőterületről, Tihanyból és Tamásiból származtak a 2021-2025-ös szezonból, mely évek aggregált időjárási indikátorait használtam fel. Ezen kívül a szüretelés óta eltelt idő hatásának vizsgálatára 1-20 hónapos tárolási idejű levendulákat használtam fel. A második mérési sorozat kísérleti mátrixát a 2. melléklet tartalmazza. A mérések során meghatároztam

minden mintához tartozó hozamot (3.1. egyenlet), majd a kapott eredményeket hisztogramon ábrázoltam, melyet a 4.14. ábra szemléltet.



4.14. ÁBRA. A második mérési sorozat során kapott kihozatali adatok hisztogramon ábrázolva

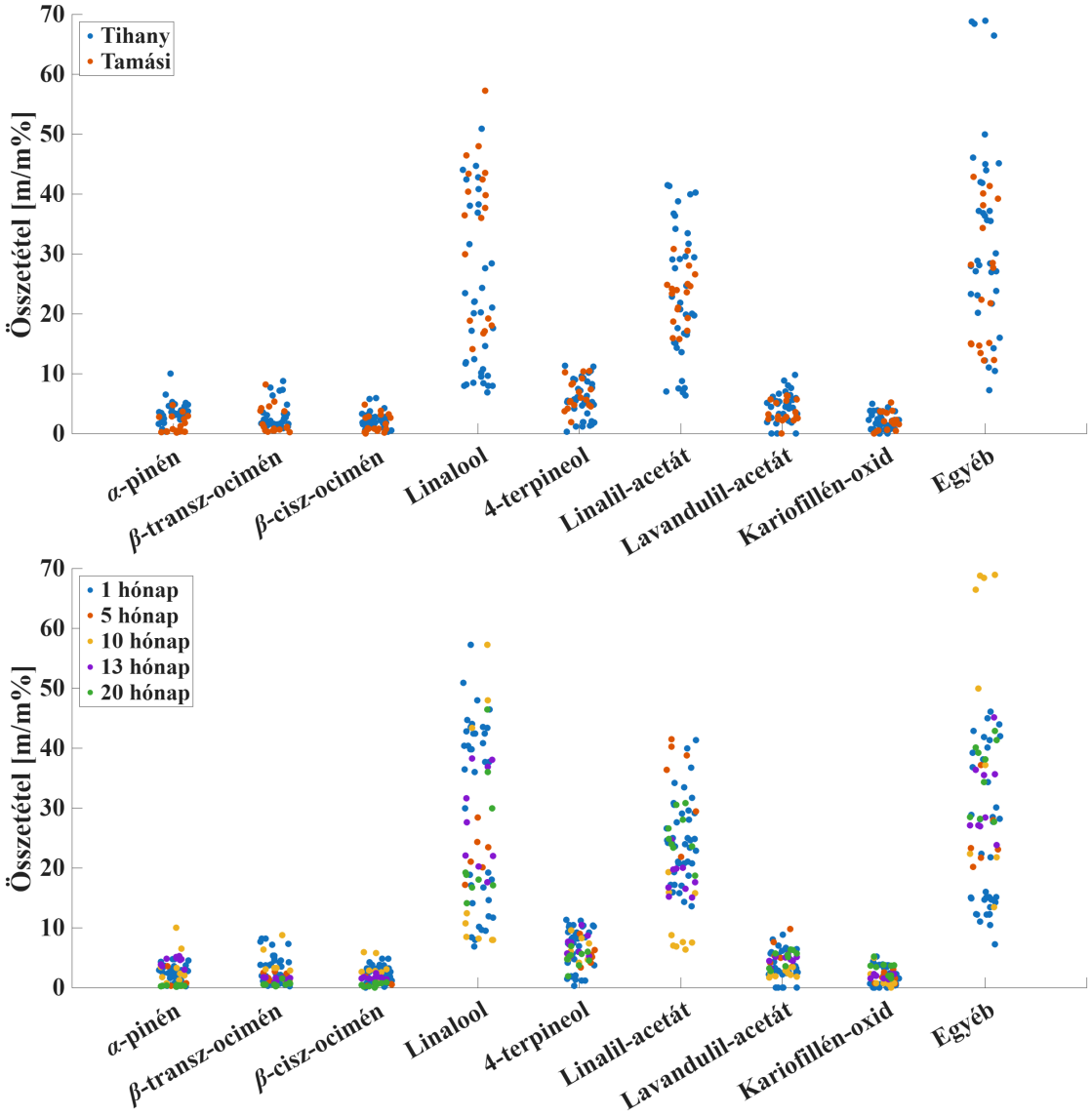
Az ábrán jól látható, hogy a szuperkritikus extrakcióval magas kihozatali értékek érhetők el. Az összes mérés tekintetében a kihozatali értékek 2-11% közötti tartományt fednek le. A vizsgálatok többsége 6-7% körüli kihozatali eredményt ért el, melyet a 4%-os követ gyakoriságban. A minták összetételét ezt követően gázkromatográfiával elemeztem, majd az eredményeket a jobb átláthatóság érdekében szórásdiagramon ábrázoltam. Az egyes ábrákon alkalmazott színezés a különböző vizsgált paraméterek szerint történt. Annak érdekében, hogy a származási hely hatását is fel tudjam dolgozni, ezen változókat címkekódolással számszerűsítettem. Az egyik kódolt csoport a Tihanyi származású mintákat takarja, ez a 0 mennyiséget kapta, míg a Tamásiból származó minták az 1-es kódot kapták. A 4.15. ábra a műveleti paraméterek szerinti eloszlását mutatja a különböző mintáknak. Ez esetben a nyomás, illetve a hőmérséklet hatását vizsgáltam.



4.15. ÁBRA. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a nyomás (felül), illetve az extrakciós hőmérséklet (alul) szerint színezve

Az ábra jól mutatja, hogy a nyomás változtatása mellett egyik vizsgált komponens esetében sem rajzolódik ki egyértelmű trend a szórásdiagramokon. A linalool vonatkozásában ugyan megfigyelhető, hogy a 100 bar nyomáson végzett kísérletek többségénél alacsonyabb értékek jelentkeztek (8-24%), azonban összességében ezen a nyomáson is nagyon nagy a szórása az eredményeknek mind linalool, mind pedig a többi vizsgált komponens esetén. Hasonló megállapítás tehető az extrakciós hőmérséklet hatásának értékelésekor is, mivel élesen elkülönülő csoportok itt sem azonosíthatók. A linalool esetében a legalacsonyabb, 40 °C-os extrakciós hőmérséklet esetén voltak elérhetők a legmagasabb értékek (40-57%), azonban csakúgy, mint a nyomás esetében ezen hőmérsékletértékhez tartozó adatok is nagy méretekben szórnak. A többi vizsgált komponens esetén sem látható egyértelmű tendencia.

Mivel a második mérési sorozat több különböző alapanyag feldolgozására terjed ki, feltételezhető, hogy a műveleti paraméterek hatása kevésbé érvényesül, mint az azonos évben betakarított, de eltérő műveleti paraméterek mellett kinyert minták esetén. Ennek érdekében indokolt elvégezni a korreláció vizsgálatot, valamint a változók fontosságát vizsgálni. A 4.16. ábra a minták összetételét szemlélteti a származási hely és az állási idő függvényében.



4.16. ÁBRA. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a származás helye (felül), illetve az állási idő (alul) szerint színezve

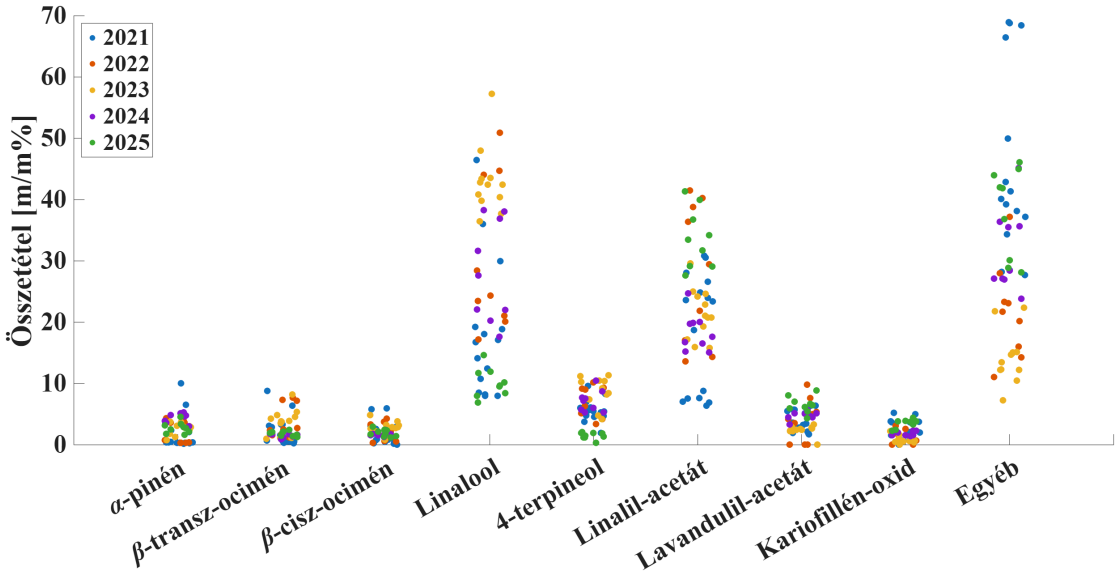
A származási hely szerinti színezés alapján megállapítható, hogy a Tamásiból származó levendulák esetében átlagosan magasabb linalool tartalmú minták nyerhetők. Bár ezeknél a mintáknál jelentős szórás figyelhető meg, többségükben a linalool koncentrációja 30-57%

közötti tartományba esett. A tihanyi származású minták esetében a linalool aránya alacsonyabb értéket mutatott.

Az α-pinén tekintetében az előzők ellenkezője látható, mivel ez a komponens nagyobb mennyiségben fordul elő a tihanyi mintákban. Ez a megállapítás néhány kivételtől eltekintve igaz a β-cisz ociménre és β-transz-ociménre is. A többi vizsgált komponensre vonatkozóan azonban szórásdiagram nem jelez egyértelmű kapcsolatot a származási hellyel.

Az eltelt idő hatását vizsgálva az ábra alapján megállapítható, nem figyelhető meg egyértelmű tendencia a linalool, 4-terpineol, lavandulil-acetát valamint kariofillén-oxid komponensek esetén. Ezzel szemben az α-pinén, β-cisz ocimén és β-transz-ocimén vonatkozásában megfigyelhető, hogy a kék színnel jelölt, 1 hónapos állási idejű minták kedvezőbb arányokat mutattak ezeknél a komponenseknél. A linalil-acetát szempontjából az 1 hónapos állási idejű minták nagy mértékben szórnak (13,6-41,3%), az 5 hónapos állási idővel rendelkező minták magasabb koncentrációtartományban helyezkednek el (21,8-41,4%). A 10-20 hónapos tárolási idő esetében alacsonyabb koncentráció értékek voltak elérhetők (6,4-30,8), ami arra utal, hogy a túl hosszú tárolás a linalil-acetát szempontjából nem előnyös szuperkritikus extrakció esetén. Mivel számos komponensre negatív hatással van az eltelt idő, jól látható, hogy az egyéb komponensek esetén a legalacsonyabb értéket az 1 hónapos állási idővel rendelkező minták kapták, tehát a tárolás az egyéb komponensek arányának kedvező.

A nagyszámú minta feldolgozása és a változók hatásának egyértelmű feltárása érdekében ez esetben is elengedhetetlen a korrelációs vizsgálat valamint a paraméterek együttes hatásának a vizsgálata. A 4.17. ábra a különböző években szedett levendulák összetételi eredményeit mutatja be, melyen keresztül az időjárási körülmények hatását vizsgálom. A különböző években jellemző időjárási paramétereket a 3. fejezetben található 3.1. táblázat tartalmazza.



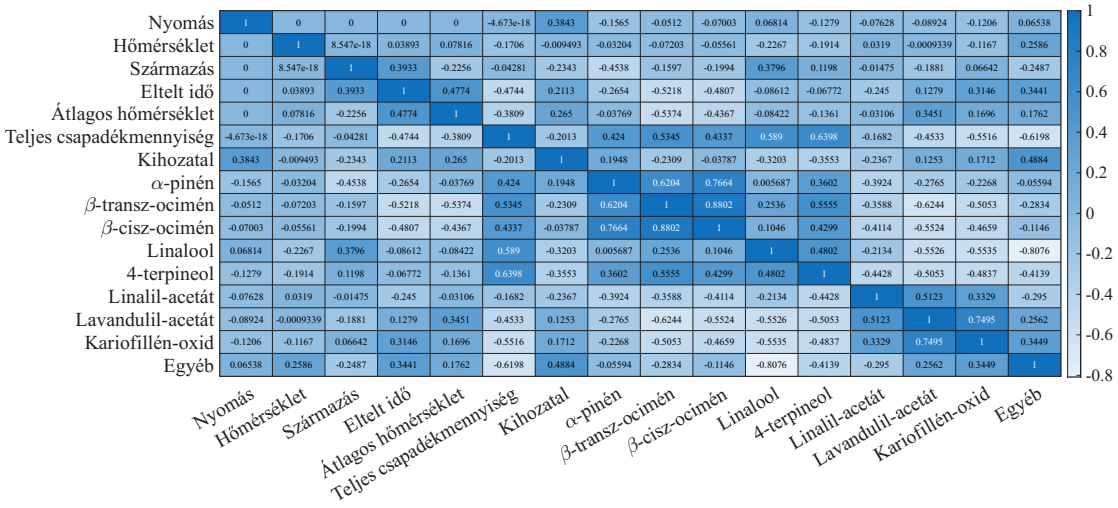
4.17. ÁBRA. A különböző minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a szüretelés éve szerint színezve

Az ábra alapján megállapítható, hogy a 2023-as évben szedett levendulák esetében volt mérhető a legnagyobb linalool arány a mintákban (36,5-57,3%). Ebben az évben volt a legalacsonyabb az átlaghőmérséklet (14,32°C), illetve a legnagyobb a csapadékmennyiség (392,9 mm). Ezt követően hasonló arányban volt jelen a linalool a 2022-es és 2024-es mintákban (17,1-38,3%), mely években magasabb volt az átlaghőmérséklet, ugyanakkor a csapadékmennyiség a 2022-es évben alacsonyabb volt. A 2021-es és 2025-ös években volt a legalacsonyabb a minták linalool tartalma. Ezekben az években alacsony volt a csapadékmennyiség, illetve a 2022-es és 2024-es évekhez képest alacsonyabb volt az átlaghőmérséklet. A linalool tekintetében tehát a csapadékmennyiség egy meghatározó tényező.

A linalil-acetát vonatkozásában elmondható, hogy a 2025-ben betakarított növényekben volt jelen a legnagyobb arányban (27,6-41,35%), amelyhez a 2022-es minták is hasonlóan magas értékekkel csatlakoznak. Ezekben az években viszonylag alacsony volt a csapadékmennyiség, míg az átlagos hőmérséklet 2025-ben 14,76°C, 2022-ben 15,84°C volt. A 2023-as és 2024-es minták linalil-acetát tartalma ezzel szemben nagyon hasonló tartományban volt jelen, 15,77-29,6%, illetve 15,1-24,7% intervallumok között. Mindkét évre jellemző volt a magas csapadékmennyiség, azonban ebben a két évben volt a legalacsonyabb, valamint a legmagasabb az átlaghőmérséklet. A 2021-es minták nagy mértékben szórnak a linalil-acetát esetén, nem látható egyértelmű trend.

Az α-pinén, β-cisz-ocimén, β-transz-ocimén és 4-terpineol esetén szintén megfigyelhető, hogy a 2023-as évben nagyobb mennyiségben voltak jelen a mintákban. Ezzel ellentétben a lavandulil-acetát, kariofillén-oxid és egyéb komponensek esetén ebben az évben voltak a legalacsonyabb értékek.

Az adathalmaz további értékelésére a következő lépésben Perason-féle korrelációs elemzést végeztem. A Pearson korrelációs együtthatókat Matlab program segítségével a 3.2 egyenlet alapján számítottam ki. Az eredmények szemléltetésére a kapott korrelációs együtthatókat színtérképen ábrázoltam, melyet a 4.18. ábra mutat.



4.18. ÁBRA. Az egyes változók Pearson korrelációs együtthatóinak színtérképe a második mérési sorozat esetén

A nyomás hatását megfigyelve a kihozatalra, valamint a komponensekre elmondható, hogy a kihozatallal pozitív korrelációt (0,38) mutat, tehát a nyomás növelése kedvezően befolyásolja a kihozatal alakulását. Enyhe negatív korreláció figyelhető meg az α-pinén (-0,15) és a 4-terpineol (-0,12) esetén, míg a többi vizsgált komponens tekintetében a korrelációs együtthatók értéke közel nulla, így érdemi összefüggés nem azonosítható.

Az extrakciós hőmérséklet hatását elemezve enyhe pozitív korreláció jelentkezik az α-pinén (0,11), valamint az egyéb komponensek (0,28) esetében. Negatív korreláció van jelen a linalool (-0,22), a 4-terpineol (-0,15) és a kariofillén-oxid vonatkozásában. A kihozatal, valamint a többi komponens esetén a korrelációs értékek nullához közeli értékek.

A következő változó a származás helye, mely negatívan korrelál a kihozatallal (-0,22), ez azt

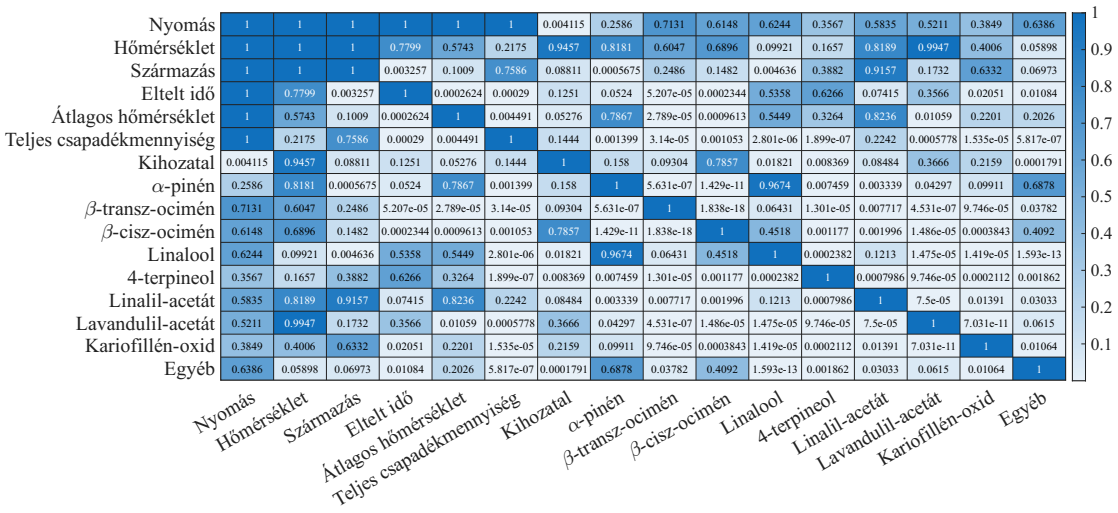
mutatja, hogy a Tamásiból származó levendulákból kevesebb illóolaj kinyerése volt lehetséges. Szintén negatív korreláció látható az α-pinén (-0,45), β-transz-és β-cisz-ocimén komponensekkel (-0,16 és -0,2), valamint a lavandulil-acetát (-0,19) és az egyéb komponensek (-0,24) esetén. Ezen összetevők kisebb arányban vannak jelen a Tamásiból származó mintákban. Pozitív korreláció a linaloollal (0,38) és a 4-terpineollal figyelhető meg, ezek a komponensek a Tamásiból származó mintákban nagyobb arányban voltak jelen.

Az eltelt idő esetében pozitív korreláció látható a kihozatallal (0,2), a lavanduli-acetáttal (0,12), kariofillén-oxiddal (0,31) és az egyéb komponensekkel (0,34). Az α-pinén, β-transz-és β-cisz-ocimén és linalil-acetát esetén negatív korreláció figyelhető meg: -0,26, -0,52, -0,48 és -0,25. A linalool és 4-terpineol esetében a korrelációs együttható közel nulla.

Az aggregált időjárási változók közül az átlagos hőmérséklet enyhe pozitív korrelációt mutat a kihozatallal (0,25), valamint a komponensek tekintetében a lavandulil-acetáttal (0,34), kariofillén-oxiddal (0,17), valamint az egyéb komponensekkel (0,17). Negatív kapcsolat figyelhető meg a β-transz-ociménnel (-0,54) és β-cisz-ociménnel (-0,44), míg a többi vizsgált komponens esetén a korrelációs együtthatók értéke közel nulla volt.

A teljes csapadékmennyiséggel való kapcsolatot elemezve megállapítható, hogy az negatívan korrelál a kihozatallal (-0,2), valamint a lavandulil-acetát (-0,45), kariofillén-oxid (-0,55), egyéb komponensek (-0,62) mennyiségével, illetve enyhe negatív korrelációt mutat a linalil-acetáttal (-0,17). Ezzel szemben a többi komponens aránya pozitív kapcsolatot mutatott a csapadékmennyiséggel, amely különösen az α-pinén (0,42), a β-transz- és β-cisz-ocimén (0,53 és 0,43), valamint a linalool és a 4-terpineol (0,59 és 0,64) esetében volt jelentősebb. Az eredmények összességében arra utalnak, hogy az éves szinten aggregált meteorológiai indikátorok, így az átlaghőmérséklet és a teljes csapadékmennyiség, kapcsolatba hozhatók a kihozatallal és az illóolaj összetételével, ugyanakkor ezek az összefüggések nem tekinthetők az időjárási hatások teljes körű leírásának, hanem azok lehetséges szerepére vonatkozó általános tendenciákat mutatnak.

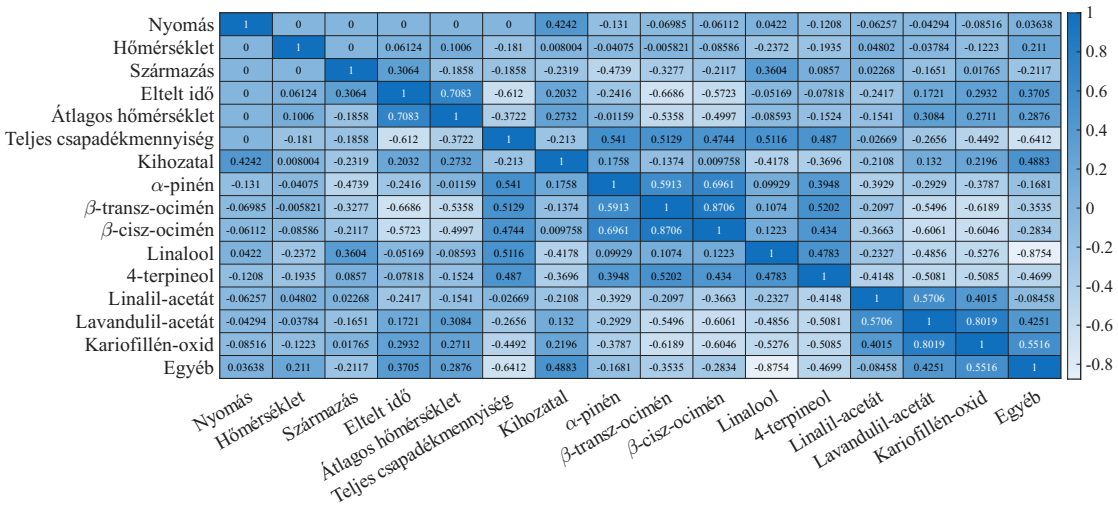
Annak érdekében, hogy megvizsgáljam, valóban fennáll-e összefüggés a vizsgált paraméterek között kiszámítottam az egyes korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékeket is. A korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékeket ez esetben is színtérképen ábrázoltam, melyet a 4.19. ábra mutat.



4.19. ÁBRA. Az egyes változók Pearson korrelációs együtthatóihoz tartozó p-értékek színtérképe a második mérési sorozat vizsgálata esetén

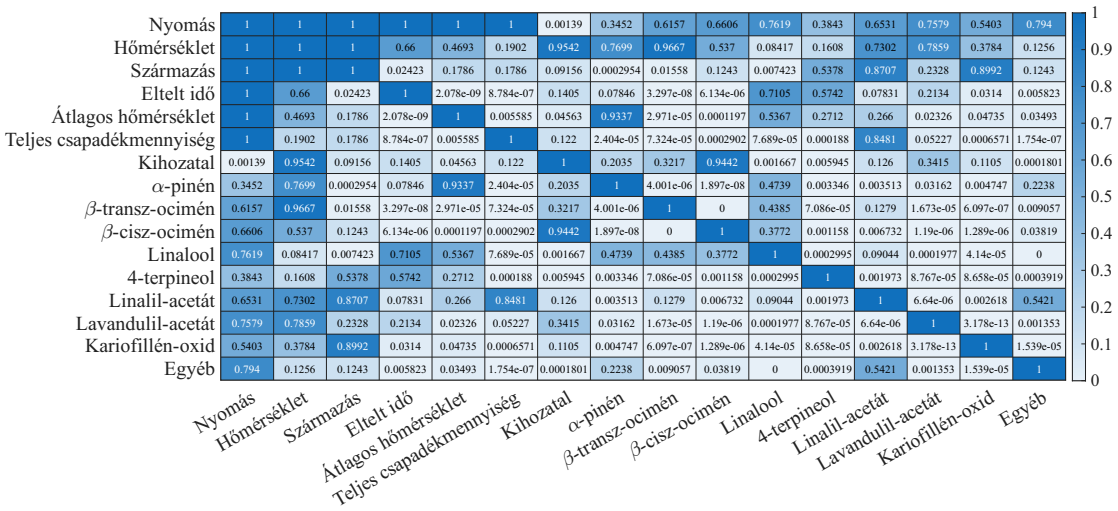
A kihozatal esetében megállapítható, hogy az eltelt idő és a csapadékmennyiség hasonló, 0,13-as p-értéket kapott, míg ennél alacsonyabb értékek adódtak a származás (0,09), az átlagos hőmérséklet (0,06), valamint a nyomás (0,004) tekintetében. Az α-pinén esetén kiemelendő a származás, az eltelt idő, valamint a csapadékmennyiség. A β-transz- és cisz-ocimén szempontjából az eltelt idő és az időjárás mindkét jellemzője nullához közeli p-értéket kapott. A linaloolhoz tartozó eredmények közül kiemelendő az extrakciós hőmérséklet (0,09), valamint a származás (0,004) és a csapadékmennyiség. A 4-terpineol mennyisége szempontjából az egyetlen kiemelendő értéket a csapadékmennyiség kapta, míg linalil-acetát esetén az eltelt idő volt a legjelentősebb tényező, ugyanakkor a csapadékmennyiség sem elhanyagolható paraméter. Lavandulil-acetát tekintetében az időjárást jellemző paraméterek, kariofillén-oxid esetén az eltelt idő és a csapadékmennyiség kapták a legalacsonyabb értékeket. Az egyéb komponenseknél számos tényező kapott alacsony p-értéket a nyomás kivételével.

Ezen adathalmaz esetén is alkalmaztam a Spearman-féle korreláció analízist az esetleges nem lineráis kapcsolatok feltárására az adatok között. A kapott eredményeket színtérképen ábrázolva a 4.20. ábra mutatja.



4.20. ÁBRA. Az egyes változók Spearman korrelációs együtthatóinak színtérképe a második mérési sorozat vizsgálata esetén

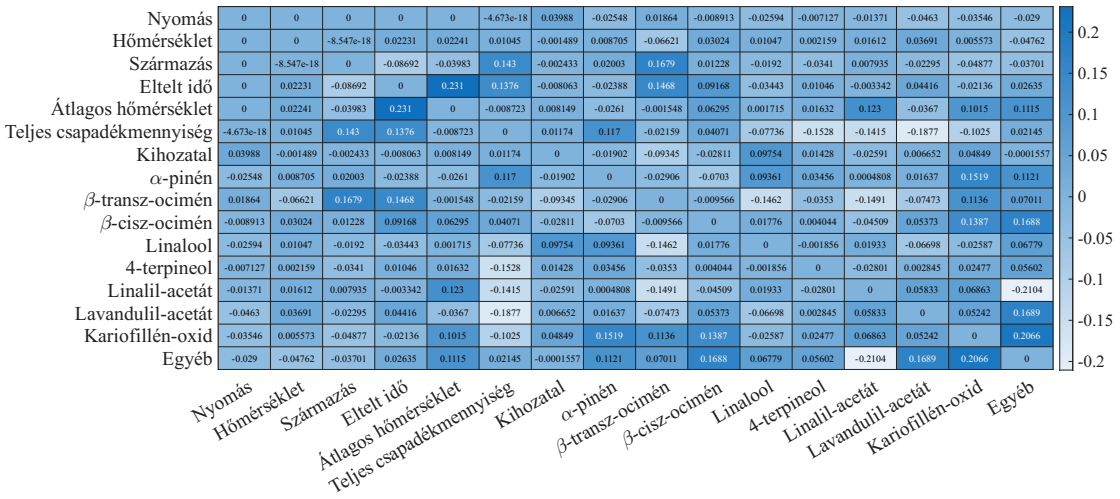
A Sparman-féle korrelációs együtthatók eredményei nagy mértékben összhangban vannak a Pearson-korreláció során kapott eredményekkel. A nyomás esetében szintén a nyomással való pozitív korreláció (0,42) emelhető ki, míg az extrakciós hőmérséklet esetén csak enyhe korreláció figyelhető meg az egyéb komponensek mennyiségével (0,21), valamint a linaloollal (-0,23). A származási hely esetén itt is hasonló erősségű pozitív korreláció mutatkozik a linaloollal (0,36), míg negatív korreláció áll fenn az α-pinénnel (-0,47). Enyhébb negatív korrelációt mutat a kihozatal (-0,23) és a β-cisz- és β-transz ocimén (-0,33 és -0,21), valamint az egyéb komponensek (-0,21). Az eltelt idő negatívan korrelál az ociménekkel (-0,67 és -0,57), az α-pinénnel és linalil-acetáttal pedig enyhén negatívan korrelál (-0,24 és -0,24). Szintén gyenge, de pozitív korrelációs együtthatót kapott a kihozatal (0,2), a kariofillén-oxid (0,27) és az egyéb komponensek (0,37). Az aggregált időjárási indikátorok közül az átlagos hőmérséklet enyhe pozitív korrelációt mutat a kihozatallal (0,27) és néhány komponenssel, míg az ociménekkel negatívan korrelál (-0,53 és -0,5). A teljes csapadékmennyiség negatívan korrelál az egyén komponensekkel (-0,45) és a kariofillén-oxiddal (-0,64), ezzel ellentétben pozitív kapcsolat látható számos komponens esetében, melyek közül kiemelendő a linalool értéke (0,51). Szintén ábrázoltam az együtthatókhoz tartozó p-értékeket színtérképen, melyet a 4.21. ábra szemléltet.



4.21. ÁBRA. Az egyes változók Spearman-korrelációs együtthatóinak p-értéke színtérképen ábrázolva a második mérési sorozat vizsgálata esetén

A kapott p-értékek szintén hasonlóak a Pearson korrelációnál kapott p-értékekhez. A nyomás esetén a kihozatal kiemelendő, az extrakciós hőmérséklet esetében pedig a linalool kapta a legalacsonyabb értéket. A származás esetén a linalool, valamint az α-pinén kiemelendő, míg az eltelt idő szempontjából az ocimének mennyisége, valamint a linalil-acetát ez esetben kapta a legalacsonyabb p-értéket. Az időjárási indikátorok közül főként a teljes csapadékmennyiség kiemelendő a p-értékek alapján számos komponens esetén, míg az átlagos hőmérséklet az ocimének esetén kapta a legalacsonyabb p-értékeket.

Az eredmények vizsgálatát ez esetben is a Spearman és Pearson korrelációs együtthatók összehasonlításával folytattam, melyhez a 4.22. ábrán bemutatom az egyes korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbségét színtérképen.



4.22. ÁBRA. A Spearman-féle és Pearson korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbsége színtérképen ábrázolva a második mérési sorozat vizsgálata esetén

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a legtöbb változópár esetében a két korrelációs módszer hasonló erősségű kapcsolatot jelzett, mivel az eltérések jellemzően kis értékűek voltak. Nagyobb különbség csak néhány változópárnál figyelhető meg. Ugyanakkor a kihozatal, valamint a fő illóolaj alkotó komponensek többségénél az eltérés kis mértékú maradt. Ez arra utal, hogy a Pearson-korrelációval feltárt lineáris kapcsolatok nagyrészt összhangban vannak a Spearman-féle rangkorrelációval azonosított tendenciákkal, így a lineáris megközelítés ebben az adathalmazban is alkalmas lehet a főbb összefüggések feltárására. A kapott eredmények azonban nem zárják ki, hogy egyes változópárok esetén gyengébb nemlineáris vagy összetettebb kapcsolat is jelen legyen.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a vizsgált kapcsolatok egy része mindkét módszerrel hasonló irányban és erősséggel jelent meg, ami alátámasztja a főbb tendenciák megbízhatóbb értelmezését. Ugyanakkor az eredmények értelmezésekor figyelembe kell venni, hogy ebben a mérési sorozatban a műveleti paraméterek mellett vizsgált változók esetében több egymással összefüggő termesztési és környezeti tényező is szerepet játszik, így a hozzájuk kapcsolódó összefüggésnek nem tekinthetők közvetlenül ok-okozati hatásnak az elvégzett mérések alapján. Ebben az esetben is a nyomás és kihozatal összefüggése értelmezhető megalapozottan mérnöki szempontból az oldóképesség javításának köszönhetően. Ezzel szemben a származási helyhez, szüretelés óta eltelt időhöz, valamint az aggregált meteorológiai indikátorokhoz kapcsolódó eredmények elsősorban leíró jellegű statisztikai összefüggésként értelmezhetők.

A korrelációs eredmények ugyan jól szemléltetik az egyes változópárok közötti kapcsolatokat, azonban nem adnak információt arról, hogy a vizsgált prediktorok együttesen milyen mértékben járulnak hozzá a kihozatal és az illóolaj-összetétel alakulásához. Ezért a következőkben a változók relatív fontosságát LMG indexek és LASSO elemzés segítségével értékelem.

4.1.2.1. A műveleti paraméterek és a meteorológiai indikátorok rangsorolása

Az előzőkben alkalmazott módszerek, illetve ábrázolási módok megfelelő átfogó képet adtak arról, hogy az egyes változók hogyan befolyásolják az illóolaj összetételét és kihozatalát, azonban, hogy milyen mértékű ezen paraméterek hatása nem tudtuk meg. Ennek érdekében a következő módszer, melyet alkalmazok az adatok értékelésére az LMG módszer (3.4.4. fejezet), mely a lineáris regresszión alapszik, ezért első lépésként a lineáris regresszió becslő képességét vizsgáltam meg ötszörös keresztvalidációt alkalmazva. A prediktor változók ez esetben a műveleti paraméterek, a származás, az eltelt idő, valamint az időjárást jellemző paraméterek, míg a predikált változók ez esetben is a kihozatal, valamint az összetétel. A validálás során az egyes becsült változókat külön-külön felállított összefüggések segítségével becsültem.

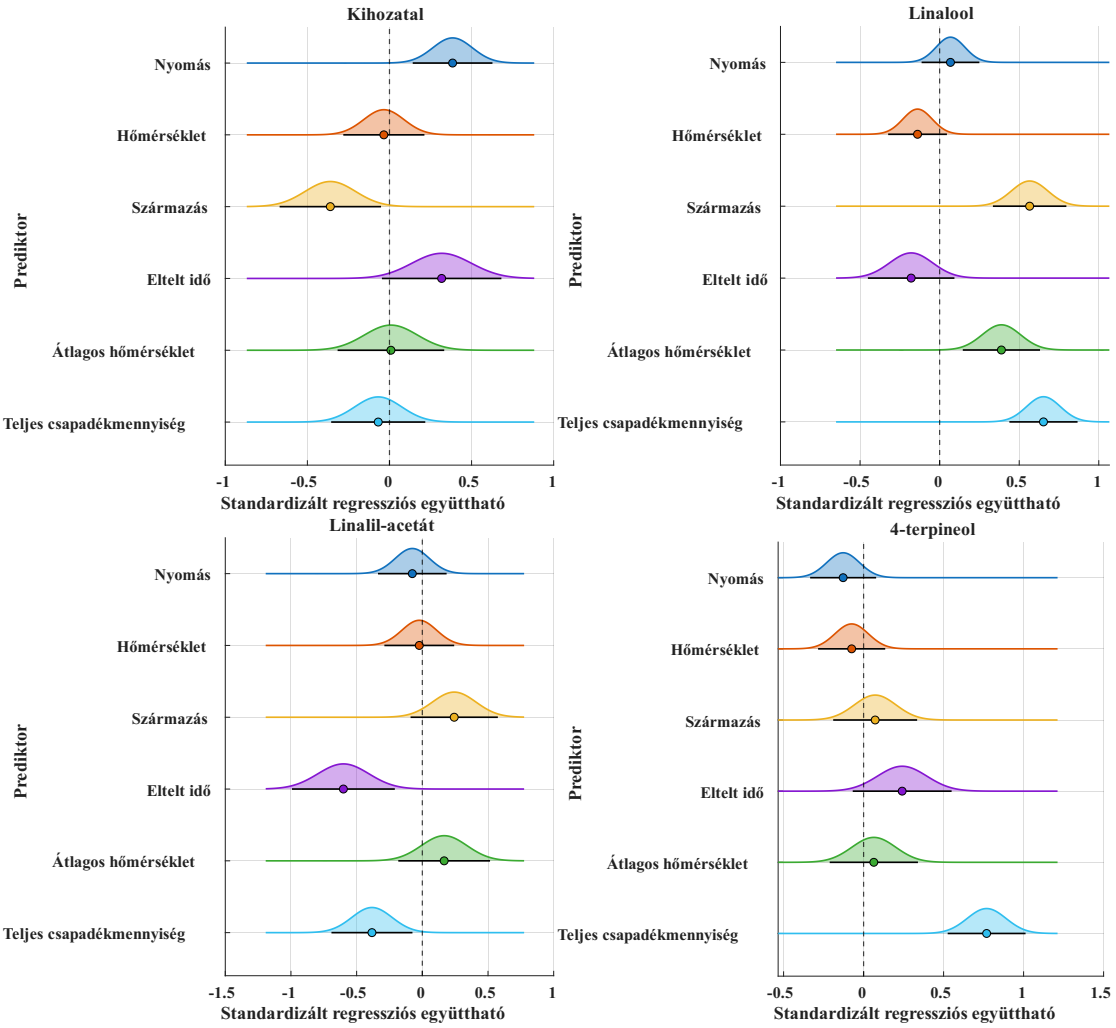
A teljes keresztvalidáció során az átlagos R^2 értékeket a modellillesztésből származó R^2 együtthatók átlaga határozza meg. Ezzel az átlagos értékkel lehet jellemezni minden komponens esetén a teljes modellt. A 4.4. táblázat tartalmazza a vizsgált változókhoz tartozó átlagos R^2 értékeket.

4.4. TÁBLÁZAT. A lineáris regresszió átlagos R^2 értékei az egyes becsült változók esetén

Becsült paraméter	**Átlagos R^2 együttható [-]**
Kihozatal	0,537
α-pinén	0,402
β-transz-ocimén	0,533
β-cisz-ocimén	0,736
Linalool	0,671
4-terpineol	0,458
Linalil-acetát	0,477
Lavandulil-acetát	0,517
Kariofillén-oxid	0,597
Egyéb	0,675

A táblázat alapján elmondható, hogy a legkisebb R^2 értéket az α-pinén kapta, melyet a 4-terpineol és a linalil-acetát követ. A táblázatban feltüntetett értékek azt mutatják, hogy a lineáris regresszió megbízhatósága elegendő ahhoz, hogy releváns következtetést tudjunk levonni a regresszorok relatív fontosságáról.

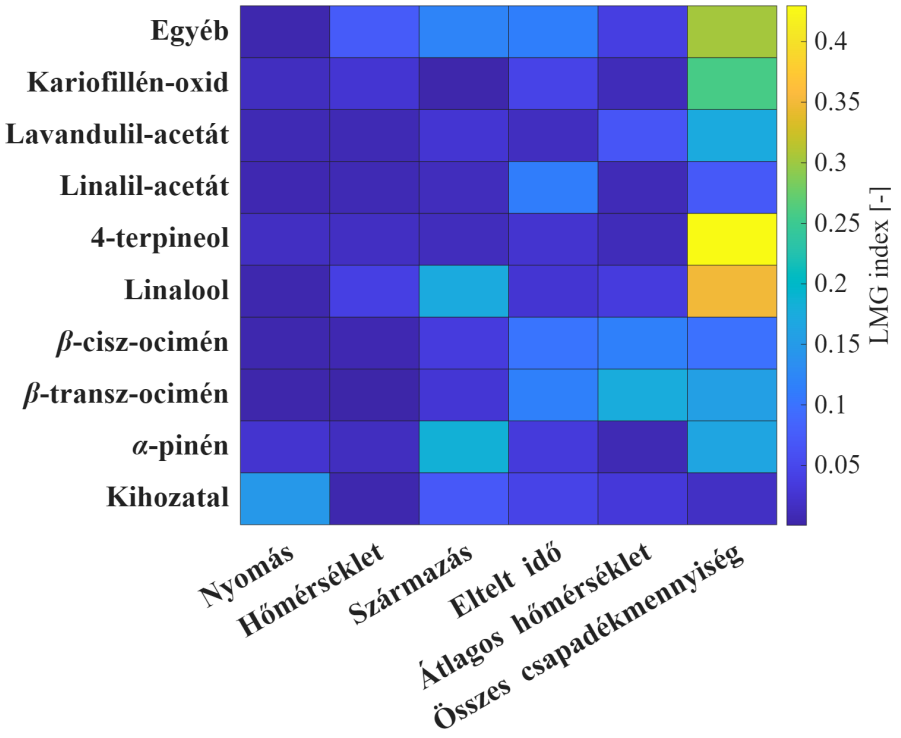
A 4.23. ábrán a lineáris regressziós modell paramétereinek 95%-os konfidenciaintervallumai láthatók a kihozatal, linalool, linalil-acetát és 4-terpineol esetében, ahol a fekete pontok a standardizált súlyparaméterek értékét, a fekete vonal pedig a 95%-os konfidenciaintervallumot jelöli.



4.23. ÁBRA. A lineáris regressziós modell paramétereinek 95%-os konfidenciaintervallumai a kihozatal, linalool, linalil-acetát és 4-terpineol esetében a második mérési sorozat esetén

A standardizált regressziós együtthatók alapján kapott eredmények több esetben összhangban vannak a korrelációs vizsgálatoknál kapott eredményekkel. Ugyanakkor az eredmények értelmezésénél figyelembe kell venni, hogy ebben az adathalmazban a prediktorok már nem teljesen függetlenek egymástól, emiatt az egyes változók hatása nem minden esetben különíthető el egyértelműen. Az eredmények alapján a kihozatal esetén a nyomás pozitív hatása emelhető ki, ami összhangban van a korrelációs vizsgálatokkal. A linalool esetében a származási hely, a teljes csapadékmennyiség és az átlagos hőmérséklet pozitív súllyal jelennek meg, azonban az átlagos hőmérséklet a korrelációs vizsgálatok alapján nem számottevő. A linalil-acetát szempontjából az eltelt idő és a csapadékmennyiség negatív irányú hatása látható, míg a 4-terpineolnál a teljes csapadékmennyiség kapott nagyobb súlyt. A prediktorok egymástól való bizonyos függéséből adódóan fontos az egyes változók közötti LMG indexek meghatározása és értelmezése.

Ezen az adathalmazon is elvégeztem az LMG indexek kiszámítását minden becslő változó esetében. A kapott értékeket ebben az esetben is színtérképen ábrázoltam, melyet a 4.24. ábra mutat be.



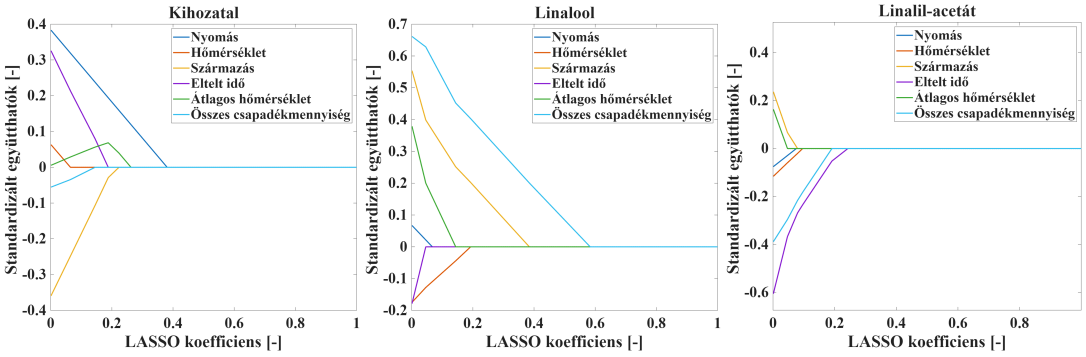
4.24. ÁBRA. A becslő paraméterek LMG indexei színtérképen ábrázolva az egyes becsült paraméterek esetén

A kihozatal esetében a kapott adatok alapján megállapítható, hogy a nyomás a legmeghatározóbb tényező (0,15), melyet a származási hely követ (0,07), ez összhangban van a korábbi vizsgálatokkal. Az α-pinén szempontjából a származás, valamint a csapadékmennyiség hasonló mértékű hozzájárulást mutat, ezek LMG indexe 0,18 és 0,17. A β-transz-ocimén és β-cisz-ocimén esetén az aggregált időjárási változókhoz tartoznak a legnagyobb LMG értékek, azonban a szüretelés óta eltelt idő sem figyelmen kívül hagyható paraméter. A linaloolnál a legnagyobb értéket a csapadékmennyiség kapta (0,35), illetve meghatározó tényező még a származási hely is ezen komponens esetén, míg az előzőkben kiemelt átlagos hőmérséklet hatása elhanyagolható az LMG index alapján. A 4-terpineol tekintetében a csapadékmennyiség kiemelendő, a vizsgálat során az LMG indexek közül ez kapta a legmagasabb értéket (0,43). A következő komponens a linalil-acetát, melynél a meghatározó paraméter a szüretelés óta eltelt idő (0,11), valamint kiemelendő a csapadékmennyiség (0,07), ezek az eredmények szintén összhangban vannak a korábbi vizsgálatokkal. A lavandulil-acetát, kariofillén-oxid és egyéb komponensek esetében szintén a csapadékmennyiség kapta a legmagasabb

értéket, azonban az utolsónál meghatározó még a származás, valamint az eltelt idő.

Az LMG indexek elemzése alapján megállapítható, hogy az illóolaj összetételének alakulása több vizsgált változóval is kapcsolatba hozható. A komponensek esetében az aggregált időjárási indikátorok, különösen a csapadékmennyiség, valamint a szüretelés óta eltelt idő és a származási hely mutatták a legnagyobb LMG indexeket. Ezzel szemben a kihozatal szempontjából a nyomás bizonyult a legfontosabb paraméternek, ugyanakkor a származási hely szerepe sem tekinthető elhanyagolhatónak.

A következőkben, ugyanúgy, mint az előző adathalmaz esetén a LASSO regresszió segítségével vizsgálom az adathalmazt (3.4.5. fejezet). Először elvégeztem a súlyozó együtthatók vizsgálatát a LASSO paraméter függvényében minden vizsgált paraméter esetén, melyek közül a kihozatal, linalool és linalil-acetát példáját mutatja be a 4.25. ábra.



4.25. ÁBRA. A becslő paraméterek standardizált együtthatóinak változása a LASSO paraméter változásának függvényében

Az ábra alapján megállapítható, hogy a kihozatal becslése során a legnagyobb súlyt a nyomás, valamint a származási hely kapta. Az átlagos hőmérséklet súlyozó tényezője először nő a LASSO paraméter függvényében, majd azt követően hirtelen lecsökken. A linalool esetében a legnagyobb súllyal az összes csapadékmennyiség rendelkezik, amelyet a származás követ. A linalil-acetát vonatkozásában ezzel szemben a szüretelés óta eltelt idő bizonyult a legmeghatározóbb tényezőnek, míg a második legnagyobb súlyt az összes csapadékmennyiség kapta.

Valamennyi vizsgált komponens esetében az ábrák alapján meghatároztam az optimális LASSO paraméter értéket. Ennek kiválasztásakor azt a pontot vettem figyelembe, ahol a becslő együtthatók intenzív változása már lecsengett. A 4.25. ábra alapján ez a kihozatal és a linalool szempontjából körülbelül 0,15, míg a linalil-acetát esetén 0,1 körüli értékek. Az egyes változókhoz tartozó optimális LASSO koefficiens értékeit a 4.5. táblázat tartalmazza.

4.5. TÁBLÁZAT. Az egyes becsült paramétereknél meghatározott LASSO paraméterek értékei

Becsült paraméter	**Választott LASSO koefficiens (λ) [-]**
Kihozatal	0,145
α-pinén	0,11
β-transz-ocimén	0,135
β-cisz-ocimén	0,14
Linalool	0,14
4-terpineol	0,13
Linalil-acetát	0,09
Lavandulil-acetát	0,09
Kariofillén-oxid	0,085
Egyéb	0.17

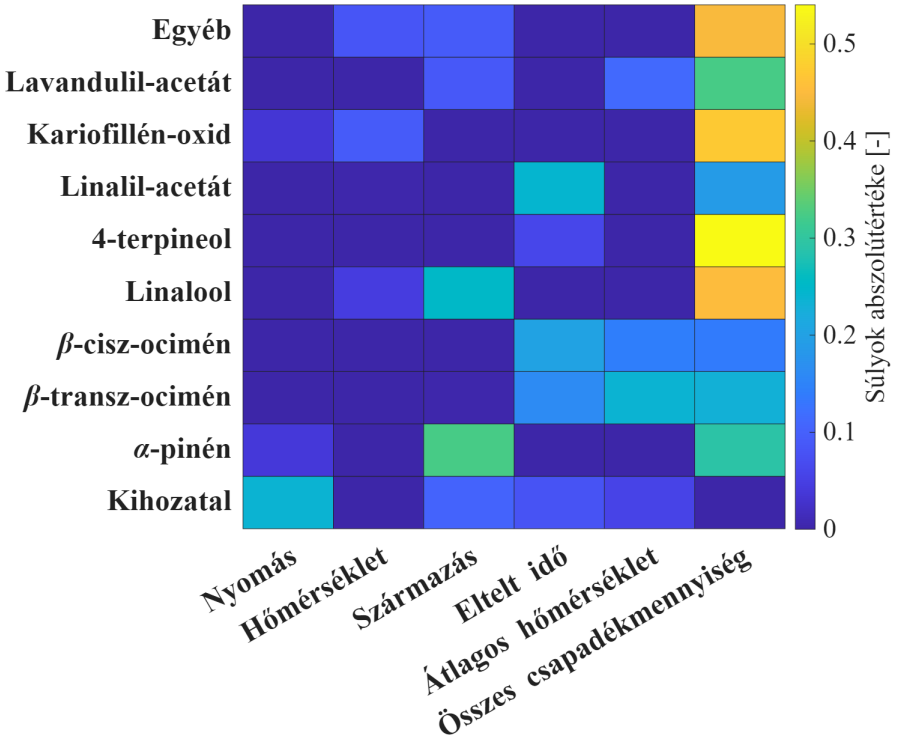
A 4.5. táblázatban feltüntetett értékeket ezt követően behelyettesítettem a modellbe, majd ez esetben is megvizsgáltam a modell becslő képességét ötszörös keresztvalidációval. A teljes keresztvalidáció során kapott R^2 együtthatók átlaga adja meg az átlagos R^2 értéket minden vizsgált változó esetén, melyeket a 4.6. táblázat tartalmazza.

4.6. TÁBLÁZAT. A LASSO regresszió átlagos R^2 értékei az egyes becsült változók esetén

Becsült paraméter	**Átlagos R^2 együttható [-]**
Kihozatal	0,757
α-pinén	0,733
β-transz-ocimén	0,547
β-cisz-ocimén	0,781
Linalool	0,606
4-terpineol	0,578
Linalil-acetát	0,519
Lavandulil-acetát	0,611
Kariofillén-oxid	0,433
Egyéb	0,665

A legalacsonyabb értéket a kariofillén-oxid kapta, melyet a linalil-acetát követ, azonban a hozzá tartozó R^2 érték magasabb, mint a lineáris regresszió esetén. Ez szintén elmondható

még a kihozatalról, illetve több komponensről, míg a másik fő komponens, a linalool együtthatója kis mértékben csökkent. A színezés ezúttal a LASSO regresszió által számított β koefficiensvektorok egyes elemeinek abszolút értéke szerint történt, melyet a 4.26. ábra mutat.

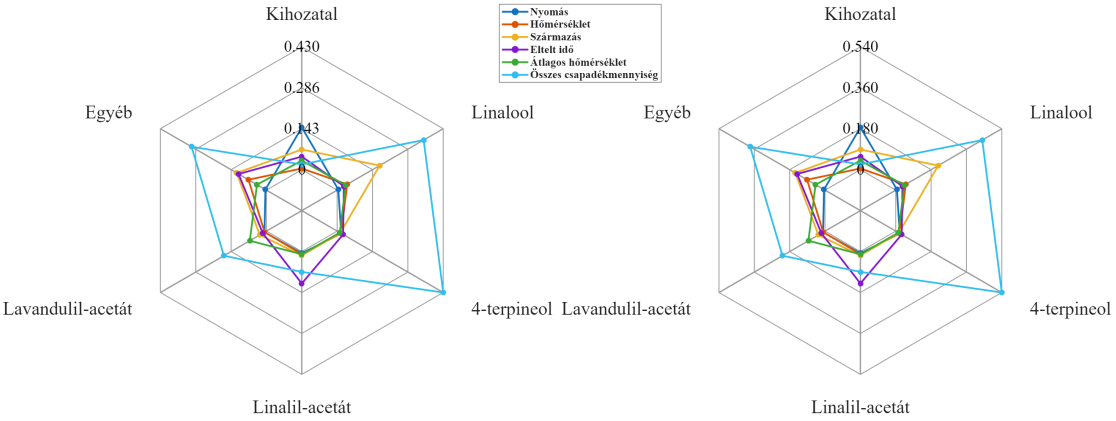


4.26. ÁBRA. A LASSO regressziós modell becslő képessége az optimális LASSO paraméterek alkalmazásával

A 4.26. ábrán jól látható, hogy a kapott eredmények összhangban vannak az LMG indexek alapján levont következtetésekkel. Az extrakciós paraméterek közül a nyomás hatása a kihozatalra jelentős, a komponensek esetén azonban nem kapott nagy súlyt. A származási hely előző eredményekhez hasonlóan az α-pinén és linalool szempontjából a legjelentősebb. Az eltelt idő hatása a β-transz-és β-cisz-ocimén szempontjából jelentős, illetve kiemelendő, hogy a linalil-acetátot tekintve ez a paraméter kapta a legnagyobb súlyt. Az időjárást jellemző aggregált meteorológiai indikátorok közül kiemelendő a csapadékmennyiség számos komponens esetén.

Összességben a műveleti paraméterek, valamint számos egyéb tényező, mint a növény állási ideje szárítást követően, a termesztés helye, illetve az aggregált időjárási változók együttes vizsgálata történt meg annak érdekében, hogy feltérképezzem, melyik változó milyen mértékben mutatnak kapcsolatot egy adott komponens arányával, valamint az illóolaj kihozatalával. A kihozatal, valamint a főbb komponensek szempontjából meghatározó változók

LMG-indexeit és β-együttható értékeit a 4.27. ábra mutatja be.



4.27. ÁBRA. A legfontosabb változók esetében számított LMG indexek (balra) és LASSO regresszió során számított β együtthatók értékei (jobbra) pókhálóábrán feltüntetve

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a kihozatal szempontjából szuperkritikus extrakcióval történő kinyerésnél a nyomás és a termőterület a legfontosabb szempont. Az extrakciós hőmérséklet hatása az egyéb vizsgált paraméterek mellett elhanyagolható. A származási hely az α-pinén és linalool arányára van nagy hatással. A szárítás után eltelt idő az ocimének, valamint a linalil-acetát arányát befolyásolja számottevően, míg az időjárási indikátorok közül a csapadékmennyiség hatása kiemelkedő az összetétel tekintetében.

4.2. Vízgőzdesztilláció

Jelenleg a világon illóolajakat gyógynövényekből vízgőzdesztillációval nyernek ki, melyeket ezt követően értékesítenek. Számos szakirodalom foglalkozik különböző típusú levendulából történő illóolaj kinyeréssel, azonban a fő hangsúlyt a levendula fajtája, valamint a desztillációs idő kapja, mind hidrodesztillációs mind vízgőzdesztillációs vizsgálatokkor. Ezen szempontokon kívül azonban kulcsfontosságú a növényt ért hatásoknak, valamint a tárolási idő hatásának a vizsgálata, melyek nagy mértékben tudják befolyásolni az illóolaj mennyiségét és minőségét. Ezen hatások megfigyelésére a 3. fejezetben leírt növényeket használtam fel, 5 különböző szezont vizsgálva. Mindegyik évben elvégeztem levendula illóolajok kinyerését a laboratóriumi berendezésen, illetve Tihanyból rendelkezésemre álltak az ipari minták. Az ipari minták esetén a fő szempont a különböző helyekről származó, de azonos fajtájú levendulákból kinyerthető illóolaj tulajdonságainak összehasonítása, míg a laboratóriumi minták

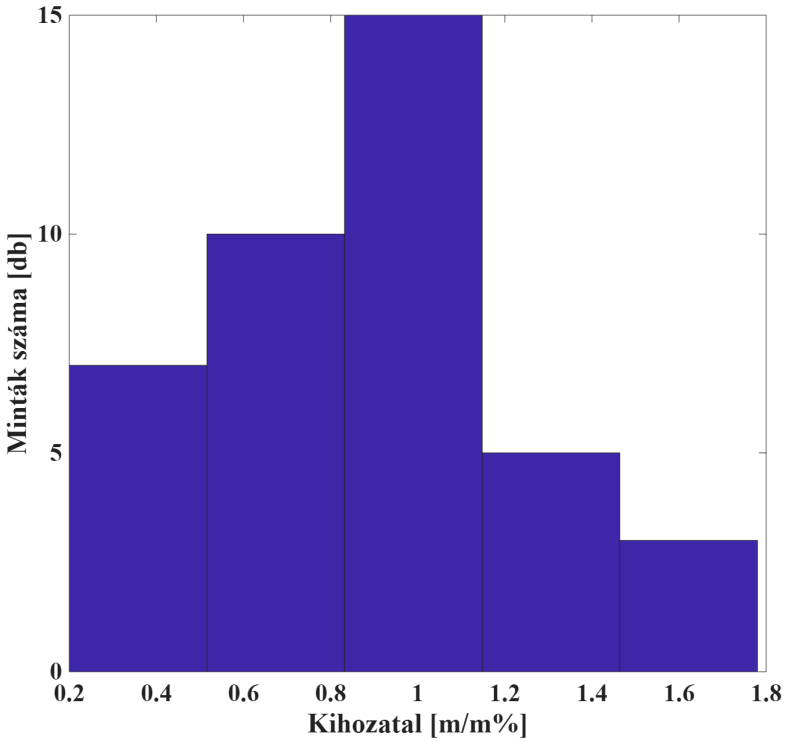
esetén a fő hangsúlyt a szüretelést követően szárított és tárolt levendulák kaptak. Közös vizsgálati szempont volt a különböző években történő szüretelés, melyek esetében a márciustól júliusig terjedő időszak összes csapadékmennyeségét, valamint átlagos hőmérsékletét használtam fel változónak. A laboratóriumi és ipari vizsgálatok elvégzésére a 3. fejezetben bemutatott berendezéseket és módszereket alkalmaztam.

4.2.1. Az eltelt idő és a meteorológiai indikátorok szerepe

Az időjárási körülmények és a szüretelés óta eltelt idő hatásának vizsgálatára összesen 40 mérést végeztem a laboratóriumban. A szüretelés óta eltelt időt 1-22 hónapig vizsgáltam, míg az időjárási paramétereket ez esetben is aggregált meteorológiai indikátorként vettem figyelembe a 2021-2025 években szedett minták esetén. Az eredmények kiértékelésére különböző adatelemzési módszereket alkalmaztam, meghatározva így a változók illóolajra gyakorolt hatását. A Tihanyi lepárlóban történő kinyerés esetén minden esetben frissen szedett levendula volt az alapanyag, így ezen a téren változóként a származási hely, valamint az időjárási változók szolgálnak.

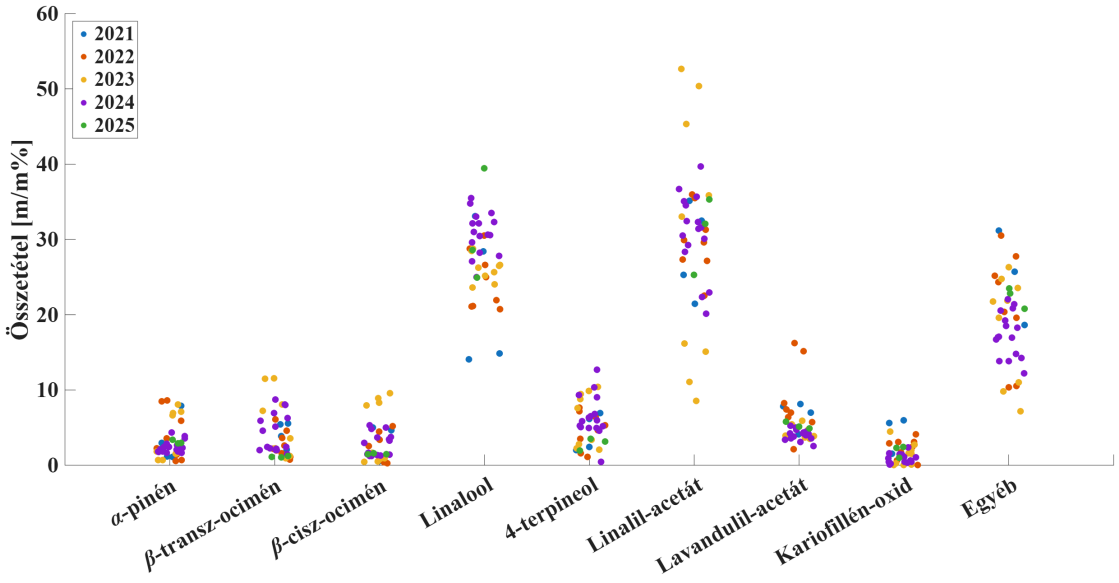
4.2.1.1. Laboratóriumi vízgőzdesztillációs mérések

A rendelkezésre álló laboratóriumi desztilláló üstbe minden mérés esetén 170 g alapanyagot mértem be. A levendula előkészítéséhez a szárított növényt 2-3 cm-es darabokra aprítottam, ezt követően töltöttem a desztilláló üstbe. A betöltést követően csatlakoztattam a gőzbevezető csövet a berendezéshez, majd beállítottam a gőz térfogatáramát 25 cm^3/perc értékre. A desztilláció időtartamának vizsgálata nem volt célom, így minden mérés az első kondenzátum megjelenésétől számítva 30 percig tartott. A kondenzátumot egy elválasztótölcsérben gyűjtöttem, majd elválasztottam a levendulavizet az olajtól, melyek tömegét ezt követően lemértem. A desztilláció végeztével eltávolítottam a töltetet a berendezésből, majd újra kezdtem a folyamatot. A hozamot a 3.1. egyenlettel számítottam ki, míg az összetételt GC-vel határoztam meg. A kihozatali adatokat az összes mérést tekintve hisztogramon ábrázoltam, melyet a 4.28. ábra mutat.



4.28. ÁBRA. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs mérések kihozatali eredményei hisztogramon ábrázolva

Az ábrán jól látható, hogy a leggyakoribb kihozatalok 1 % körüliek, melyet a 0,6-0,8 %-os értékek követnek. A *Lavandula angustifolia* típusú növények esetén vízgőzdesztillációval átlagosan 0,5-1,5 %-os hozamok érhetők el. A kapott minták gázkromatográfiás elemzését követően az összetételi eredményeket szórásdiagramon ábrázoltam. A szórásdiagramokat a különböző vizsgált paraméterek szerint színeztem a változások könnyebb átláthatósága érdekében. A szórásdiagramokon a beazonosított komponensek közül a szabványban is meghatározott összetevőket tüntettem fel. A 4.29. ábrán a különböző években szedett levendulákból kinyert illóolajok összetétele látható. Az adott évben jellemző időjárási paramétereket a 3.1. táblázat tartalmazza.



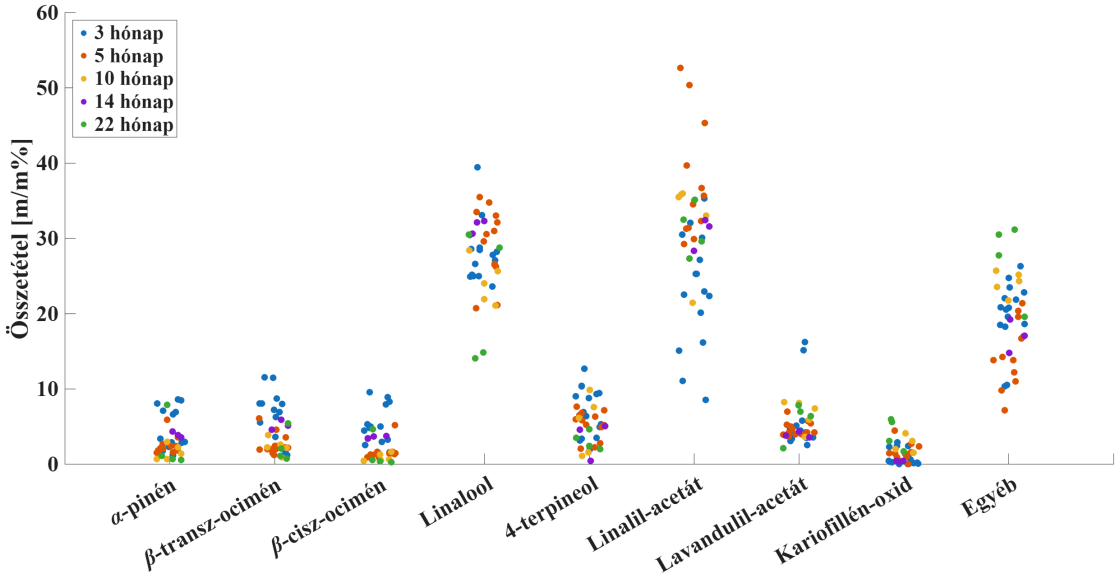
4.29. ÁBRA. A minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a különböző években

A 4.29. ábra jól mutatja az összetételek változását a különböző vizsgált években. A linaloolnál jól elkülöníthető csoportokat alakítanak ki a 2023-as, valamint a 2024-es években szedett levendulák. Az időjárási adatokat tekintve a 2023-as évben volt a legalacsonyabb a hőmérséklet (14,32 °C), valamint a legmagasabb a csapadékmennyiség (392,9 mm). A 2024-es évet tekintve a legmagasabb átlaghőmérséklet volt tapasztalható (16,04 °C), azonban ebben az évben is nagy volt a csapadékmennyiság (307,6 mm). Ezek alapján elmondható, hogy az átlagos hőmérséklet, valamint a csapadékmennyiség is kapcsolatba hozható a linalool arányának alakulásával. A 2023-as évben a linalool aránya a mintákban 23,6-28,8% között, míg a 2024-es évben 27,1-35,5% között változott, ezek az eredmények mind megfelelnek a szabványban előírt mennyiségnek, ellentétben a 2022-es és 2021-es mintákkal, amikor a következő évekhez képest alacsony volt a csapadékmennyiség (171,6 és 180,8 mm).

A linalil-acetát tekintetében nem figyelhetők meg egyértelműen elkülönülő csoportok a szórásdiagramon. Jól látható, hogy a 2023-as évet jellemző adatok nagy mértékben szórnak (8,5-55,6%), azonban a szórásdiagram nem mutatja a másik vizsgált tényező, az állási idő hatását ezen az ábrán. Általánosan elmondható, hogy a szabvány alapján meghatározott minimális linalil-acetát koncentrációt (25%) a 2022-es, valamint 2025-ös minták minden esetben elérték, míg a 2024-es és 2021-es minták néhány kivételtől eltekintve megfelelnek az előírásnak.

Az α-pinén és lavandulil-acetát a 2024-es évi mintákban alacsony mennyiségben vannak jelen az illóolajokban, míg a többi év összetételi eredménye nagy mértékben szór. A β-transz-ocimén, β-cisz-ocimén, valamint a 4-terpineol esetén sem láthatók egyértelmű trendek a szórásdiagramokon a különböző évek alapján, ez ugyanúgy elmondható a kariofillén-oxidról is. A diagramon fel nem tüntetett komponenseket az egyéb kategória fedi, melyeknél jól látható csoportot alakított ki a 2024-es év, amikor viszonylag alacsony volt ezen komponensek aránya (12,2-22%). A 2021, 2022, 2023 és 2025 évek esetén az értékek néhány kivételtől eltekintve 18,6-31,2%-os tartományban változtak.

A következő vizsgált paraméter az állási idő volt. Az összetételi adatok szórásdiagramját az állási idő szerint színezve a 4.30. ábra mutatja.

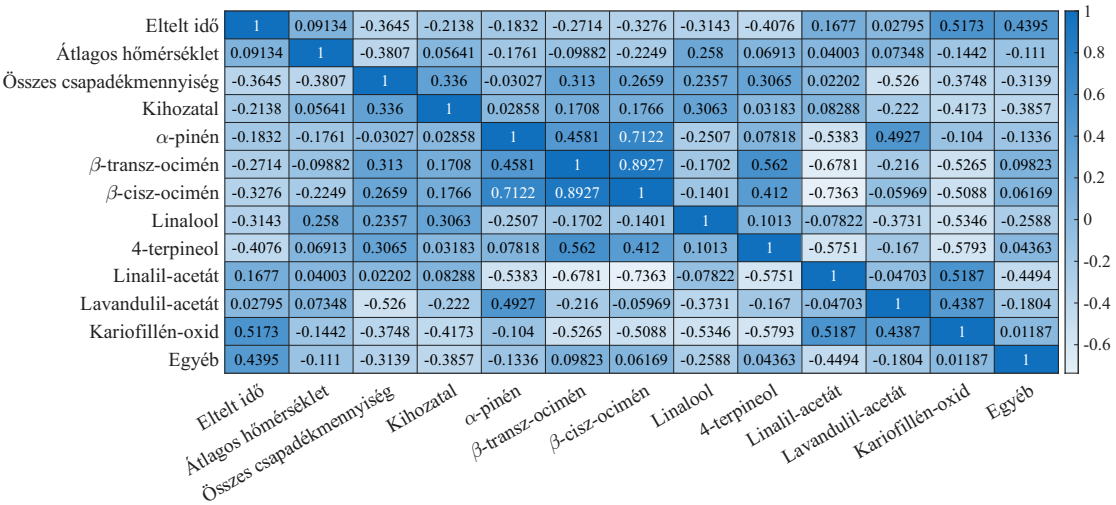


4.30. ÁBRA. A minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva különböző állási idők esetén

Az ábrán jól látható az állási idő hatása a különböző komponensekre. A linalool arányát megvizsgálva egyértelmű trend nem mutatkozik a szórásdiagramon, a legnagyobb értéket a 3 hónapos állási idő mutatta, azonban ezen adathalmaznál is nagy szórás figyelhető meg. A linalil-acetát szempontjából azonban jól látható, hogy a rövid állási idő negatív hatással van a mennyiségére. A három hónapos állási idők esetén a minták linalil-acetát tartalma 8,5-32% között változott. Nagy részük ez esetben nem érte el a szabvány által meghatározott minimum értéket. Ezzel szemben az 5 hónapos, illetve hosszabb állási időket vizsgálva a linalil-acetát aránya 27-55% között változott. Az adatok alapján megállapítható, hogy az állási idő pozitív hatással van a minták linalil-acetát tartalmára.

Ezzel ellentétben a β-cisz-ocimén, β-transz-ocimén és 4-terpineol aránya a rövidebb állási időnél magasabb a mintákban, azonban a szabvány előírásai szerint ezen komponensek értéke 1-10%, 0,5-6%, valamint 0-8% között változhat, így a hosszabb állási idő ilyen tekintetben is pozitív hatással van az összetételre. Az α-pinén aránya hasonló trendet mutat, a lavandulil-acetát esetén egyértelműen nem látható az állási idő hatása, míg a kariofillén-oxid mennyisége rövidebb állási idővel alacsonyabb, ami kedvező. Az egyéb komponensek arányát tekintve egyértelmű következtetés nem vonható le a szórásdiagram segítségével.

Annak érdekében, hogy megvizsgáljam valóban van-e összefüggés a környezeti hatások, a szüretelés óta eltelt idő, valamint a hozam és a minőség között, a kapott eredmények feldolgozása során a 3. fejezetben ismertetett 3.2. egyenletet felhasználva Matlab program segítségével kiszámítottam a változók között fennálló Pearson korreláció értékeket. A kapott eredményeket színtérképen ábrázoltam, melyet a 4.31. ábra mutat. A könnyebb átláthatóság érdekében a színtérképen a levendula illóolaj összetevői közül a szabvány szerint legfontosabb komponenseket ábrázoltam, csakúgy mint a szórásdiagramokon.



4.31. ÁBRA. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Pearson korrelációs együtthatók eredményei színtérképen ábrázolva

A korrelációs vizsgálat eredményeit tekintve elsőként az állási idő hatását ismertetem az összetételre és a kihozatalra. A kihozatal és az állási idő között enyhe negatív (-0,2) korreláció figyelhető meg, tehát az eltelt idő növekedésével egyre kevesebb illóolaj nyerhető ki a növényből. Szintén negatív korreláció áll fenn az α-pinén, β-transz-ocimén, β-cisz-ocimén, linalool és 4-terpineol között, melyek értéke -0,18, -0,27, -0,32, -0,31 és -0,4. Jól látható, hogy a linalool majdnem a legkisebb értéket kapta, ami jól mutatja, hogy az állási idő negatív hatással van

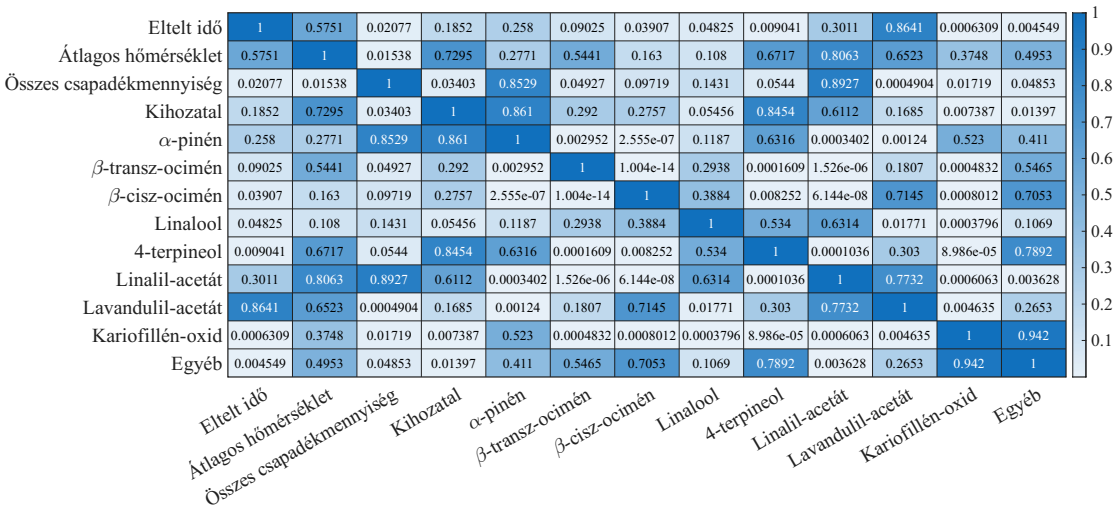
a mennyiségére a mintákban, mely információ a szórásdiagramon nem volt egyértelműen látható.

A többi komponens esetén azonban a korrelációs együtthatók is alátámasztják az előzőkben megállapított eredményeket. A linalil-acetáttal 0,15-ös értékű pozitív korreláció figyelhető meg, tehát az eltelt idő enyhén pozitív hatással van a linalil-acetát mennyiségére. Szintén pozitív korreláció figyelhető meg a kariofillén-oxid (0,52) és az egyéb komponensek (0,43) között, míg a lavandulil-acetát esetén az együttható érték közel nulla, erre a komponensre nincs hatással az állási idő.

Az átlagos hőmérséklettel való kapcsolatot vizsgálva elmondható, hogy a kihozatallal nincs számottevő összefüggés a kapott korrelációs együttható értéke (0,05) alapján. Az α-pinén, β-transz-ocimén, β-cisz-ocimén enyhe negatív korrelációt mutat az átlagos hőmérséklettel (-0,17, -0,09, -0,22), csakúgy, mint a kariofillén-oxid (-0,14) és az egyéb komponensek (-0,11) aránya. Ez a tendencia a szórásdiagramon is jól látható volt, hiszen a 2024-es évben volt a legmagasabb az átlaghőmérséklet. Szintén kiemelendő, hogy a hőmérséklet és a linalool tartalom között pozitív (0,26) korreláció áll fenn, ami arra utal, hogy az aggregált átlaghőmérséklet kapcsolatba hozható a linalool arányának alakulásával. A 4-terpineol, linalil-acetát és lavandulil-acetát esetén az együtthatók értéke közel nulla, ezen komponensek aránya esetén nem mutatkozott érdemi a kapcsolat az átlaghőmérséklettel.

A következő vizsgált paraméter a csapadékmennyiség az érési idő alatt. A kihozatallal 0,33-as pozitív korrelációt mutat, ami arra utal, hogy a vizsgált években a nagyobb csapadékmennyiség magasabb illóolaj-kihozatallal járt együtt. A korrelációs értékek alapján az α-pinén és linalil-acetát komponensek aránya nem mutatott érdemi kapcsolatot a csapadékmennyiséggel, mivel az együtthatók értéke közel nulla volt. Pozitív korreláció látható a β-transz-ocimén (0,31), β-cisz-ocimén (0,26), 4-terpineol (0,3) és linalool (0,24) esetén, illetve negatív korreláció a lavandulil-acetát (-0,52), kariofillén-oxid (-0,37) és egyéb komponensek (-0,31) szempontjából.

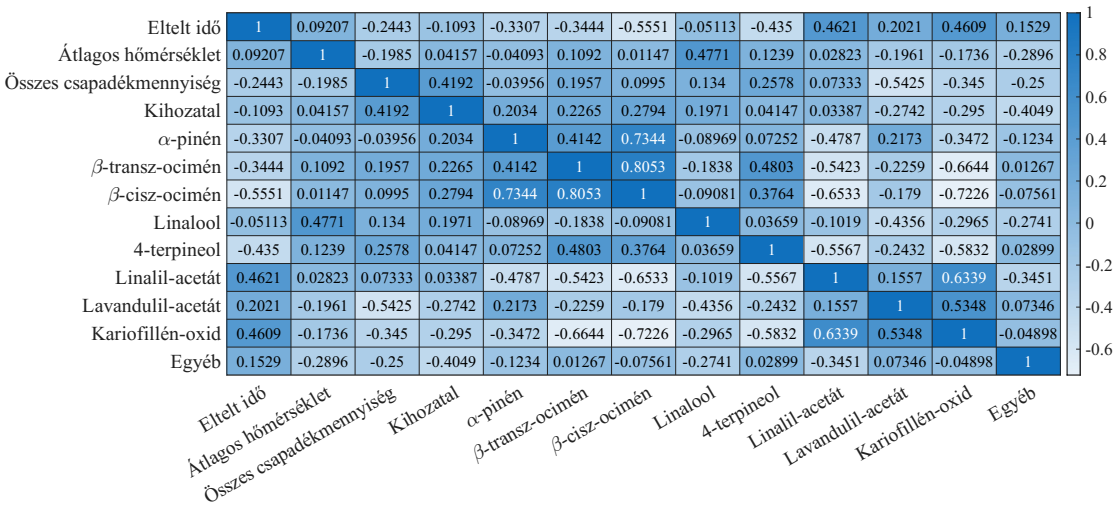
A továbbiakban megvizsgáltam az egyes együtthatókhoz tartózó p-értékeket is, melyeket szintén színtérképen ábrázoltam (4.32. ábra).



4.32. ÁBRA. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Pearson korrelációs együtthatók eredményeihez tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva

A kihozatalnál a legkisebb p-értéket a csapadékmennyiség kapta, ami arra utal, hogy a csapadékmennyiség és a kihozatal között összefüggés feltételezhető. Az α-pinén esetén az eltelt idő és a hőmérséklet kapott alacsony (0,25 és 0,27) p-értéket. A β-transz-ocimén arányát nagy valószínűséggel az eltelt idő és a csapadékmennyiség befolyásolja nagy mértékben, rendre 0,09 és 0,04-es p-értékkel. A β-cisz-ociménnél a legalacsonyabb értéket az eltelt idő kapta (0,03), azonban a hőmérséklet és a csapadékmennyiség is alacsony (0,16, 0,09) p-értéket mutattak. A linalool mennyisége mindhárom vizsgált paraméter szempontjából alacsony p-értékkel jellemezhető, ami arra utal, hogy az eltelt idő, valamint az aggregált meteorológiai indikátorok egyaránt kapcsolatba hozhatók a komponens mennyiségével. A 4-terpineol esetén az eltelt idő és a csapadékmennyiség emelhető ki, míg a linalil-acetát esetében az eltelt időhöz tartozott alacsonyabb p-érték (0,30). Az eltelt idő még kiemelhető változó a kariofillén-oxid és az egyéb komponensek tekintetében, csakúgy mint az átlagos hőmérséklet. Emellett a teljes csapadékmennyiség a lavandulil-acetát és a kariofillén-oxid esetén kapott alacsony p-értéket.

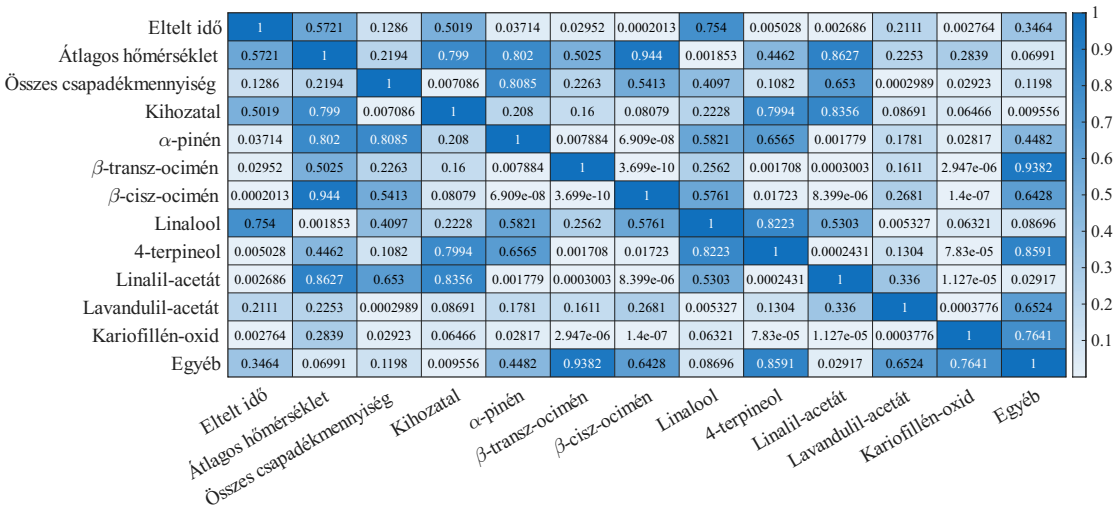
A következő lépésben az adathalmazon elvégeztem a Spearman-féle korreláció analízist, melynek eredményeit a 4.33. ábra mutatja be színtérképen.



4.33. ÁBRA. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Spearman korrelációs együtthatók eredményei színtérképen ábrázolva

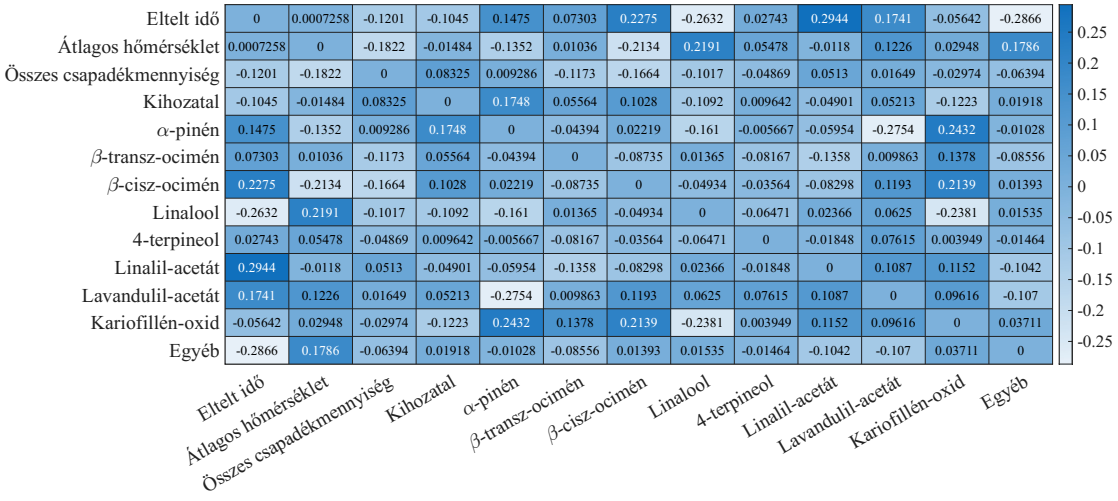
Az ábra alapján elmondható, hogy a Pearson korrelációhoz hasonló eredmények adódtak. Az eltelt idő hatását tekintve enyhe negatív korreláció figyelhető meg a kihozatallal (-0,11), valamint negatív korreláció mutatkozik a β-transz- és β-cisz-ociménnel (-0,34,-0,56) és a 4-terpineollal (-0,44). Pozitív korreláció áll fenn a linalil-acetáttal (0,46), kariofillén-oxiddal (0,46) és lavandulil-acetáttal (0,2). A linalool esetében elmondható, hogy a Spearman korrelációs együttható értéke közel nulla, nem mutat érdemi kapcsolatot a két változó között.

Az aggregált meteorológiai indikátorok közül az átlagos hőmérséklet esetében az egyetlen kiemelendő eredmény a pozitív korreláció a linaloollal (0,48). Az egyéb komponensekkel enyhe negatív korreláció figyelhető meg (-0,29), csakúgy, mint a lavandulil-acetáttal (-0,2) és a kariofillén-oxiddal (-0,17), azonban a többi vizsgált változó esetén semleges kapcsolat látható a korrelációs együtthatók alapján. Áttérve a csapadékmennyiségre elmondható, hogy pozitívan korrelál a kihozatallal (0,42), valamint enyhén a 4-terpineollal (0,26). A lavandulil-acetáttal (-0,54), kariofillén- oxiddal (-0,35), valamint egyéb komponensekkel (-0,25) pedig negatívan korrelál. A következőkben megvizsgáltam az egyes együtthatókhoz tartozó p-értékeket is, melyet szintén színtérképen ábrázoltam (4.34. ábra).



4.34. ÁBRA. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Spearman korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva

A kihozatal szempontjából ez esetben is a csapadékmennyiség kapta a legalacsonyabb p-értéket, csakúgy, mint a lavandulil-acetát esetében. Az átlagos csapadékmennyiség legalacsonyabb p-értékei a a linaloolhoz és az egyéb komponensekhez köthetők. Az α-pinén, β-transz- és β-cisz-ocimén, 4-terpineol, linalil-acetát és kariofillén-oxid esetén a szüretelés óta eltelt idő kapta a legalacsonyabb értékeket. A két korrelációs analízis összehasonítására ez esetben is ábrázoltam a kapott Spearman és Pearson korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbségét, melyet a



4.35. ÁBRA. A laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek adathalmazánál kapott Spearman és Pearson korrelációs együtthatók abszolút értékeinek különbsége színtérképen ábrázolva

A vízgőzdesztillációs adathalmaz vizsgálatánál a Spaerman- és Pearson-korrelációs eredmények között több esetben is nagyobb eltérés figyelhető meg. A vizsgált kapcsolatok iránya

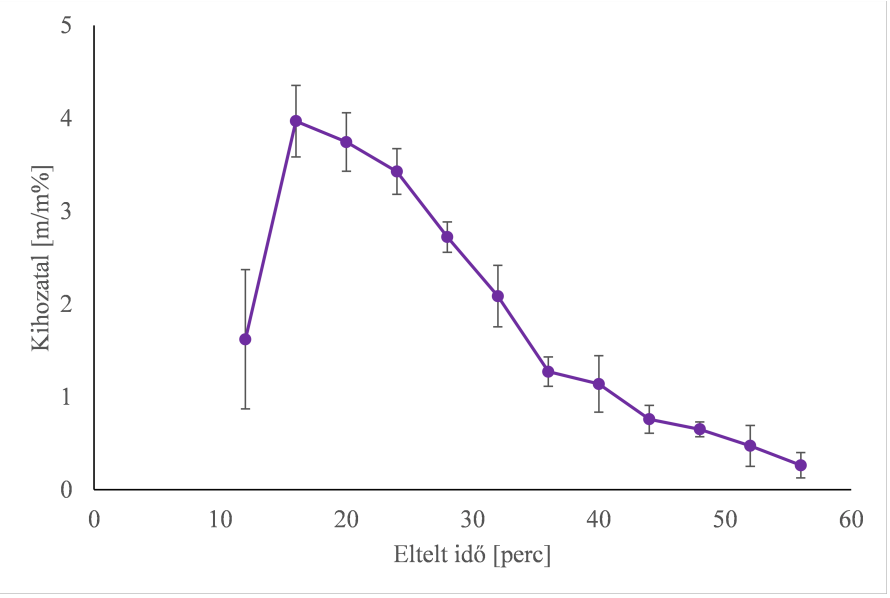
a legtöbb esetben megegyezik, tehát a két módszer hasonló pozitív és negatív tendenciákat jelez. Ugyanakkor több változópár esetében eltérés figyelhető meg a korrelációs együtthatók nagyságában, ami arra utal, hogy a kapcsolatok erőssége eltérően jelenik meg lineáris és monoton megközelítésben. Ez a két fő komponens esetében is megmutatkozik. A linalool esetében a Pearson korreláció negatív összefüggést mutatott az eltelt idővel, míg a Spearman megközelítés közel semlegeset és helyette az átlagos hőmérséklet kapott nagyobb pozitív értéket. A linalil-acetát szempontjából mindkét módszer az eltelt időt emelte ki, azonban a Spearman-féle rangkorreláció esetén nagyobb pozitív értéket kapott a két változó közötti kapcsolat.

A Pearson- és Spearman-korrelációs együtthatók nagyságában megfigyelhető eltérések arra utalnak, hogy a szüretelés óta eltelt időhöz és az aggregált meteorológiai indikátorokhoz kapcsolódó összefüggések részben monoton, de nem tisztán lineáris jellegűek lehetnek több esetben is. Ennek hátterében állhat a növényi mátrix változása, a tárolás során lejátszódó folyamatok, valamint az illoólaj komponensek eltérő illékonysága és hőérzékenysége. A vizsgált adathalmaz elemzésével kapott eredmények elsősorban feltáró statisztikai tendenciaként értelmezhetők, azonban jól megmutatják, hogy a vízgőzdesztillációs és szuperkritikus extrakciós módszer milyen eltérően hat a kinyerhető illóolajra, így a két módszer együttes hatásának vizsgálata is indokolt.

4.2.1.2. Tihanyban végzett vízgőzdesztillációs kísérletek

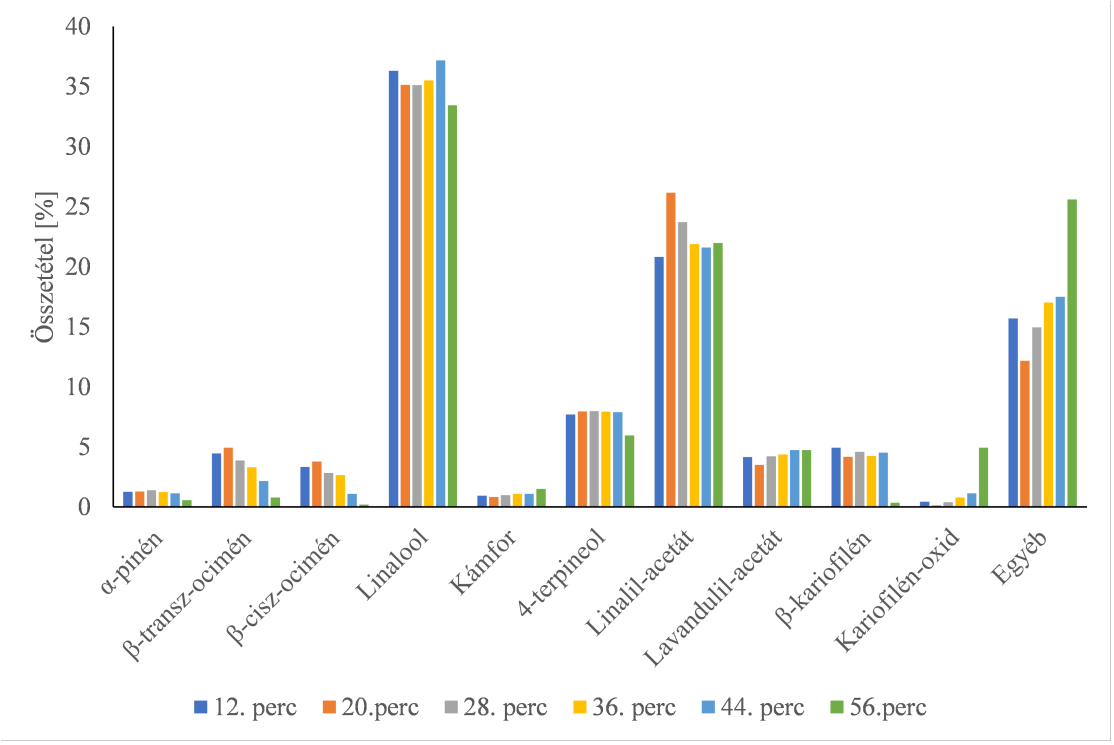
A Tihanyban végzett vízgőzdesztillációs kísérletek a 3.2.1. fejezetben leírt technológiával történtek minden évben. Az időjárástól függően a levendula szüret és így a levendula lepárlás szezonja június elejétől július végéig tartó időszak között változott. Az ipari rendszer lehetőséget nyújtott arra, hogy olyan vizsgálatokat végezzek el, amit a kis méretű laboratóriumi berendezésben nem volt lehetséges. Ilyen volt a lepárlás közbeni rendszeres mintavétel, aminek köszönhetően ki lehetett számítani a lepárlás aktuális kihozatali értékét. Ilyen módon könnyen meg lehetett határozni, hogy gazdaságossági szempontból mennyi ideig szükséges végezni a lepárlást. Emellett a folyamatosan szedett mintákat elemezhettem, így meg tudtam határozni, hogy a lepárlás során hogyan változik az illóolaj összetétele a fő komponenseket tekintve. Az időarányos kihozatali értékek meghatározásához a mintavételt minden esetben a 12. percben kezdtem meg, mivel az első minta esetén ekkor jelentek meg az első illóolaj

cseppek. A mintákat ezt követően 4 percenként vettem le és mértem meg a mennyiséget. A kihozatalt időarányosan a 4.36. ábra mutatja be.



4.36. ÁBRA. A lepárlás során folyamatosan gyújtött mintákból számított átlagos kihozatali értékek és szórások

Az ábra jól mutatja, hogy a lepárlás első szakaszában folyamatosan nő a kinyerhető illóolaj mennyisége. A 12. percben átlagosan 1,6%-os volt, majd tovább nőtt a 16. percig (3,9%). Ezt követően elkezdett csökkenni a kinyert illóolaj mennyisége a lepárlás során, azonban az 1% körüli vagy a fölötti kihozatali érték a *Lavandula angustifolia* típusú levendula esetén megfelelőnek számít. Az ilyen teszt lepárlások során a főzést az 56. percig végeztük, azonban a kihozatali érték ekkor már nagyon alacsony volt (0,3%), így nem volt érdemes folytatni a lepárlást. A minták begyűjtését követően gázkromatográfiával megvizsgáltam minden második minta összetételét, melyet a 4.37. ábra mutat.

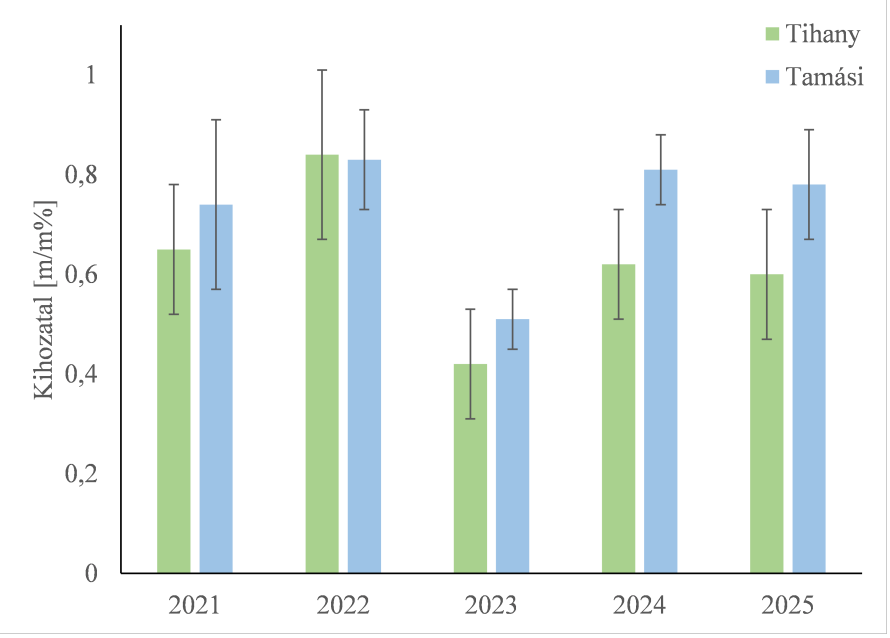


4.37. ÁBRA. A lepárlás során folyamatosan gyújtött minták összetétele

Az ábrán jól látható, hogy a a linalool aránya a lepárlás egésze alatt közel azonos, kisebb eltérések figyelhetők meg (33-36%). A linalil-acetát maximum értéke a 20. percnél volt (26,1%), majd ezt követően csökkent. Az α-pinén, β-cisz-, és transz-ocimén a lepárlás elején nagyobb arányban vannak jelen a mintában, azonban arányuk folyamatosan csökken, az utolsó mintavételnél már mindegyik komponens esetén 1% alatt volt. A kámfor és lavandulil-acetát aránya az egész lepárlás során 1, illetve 4% körüli értékeknél mozgott, csakúgy mint a 4-terpineol mennyisége (8%), egészen az 56. percig, mely esetben lecsökkent 6%-ra. A β-kariofillén értéke szintén a lepárlás végén csökkent le 4%-ról 0,3%-ra. Ezzel ellentétben a kariofillén-oxid és az egyéb komponensek mennyisége is folyamatosan nőtt a lepárlás során. Az ábra jól mutatja, hogy a lepárlás egyik legfontosabb szempontja a desztillációs idő, mely a vizsgált minták alapján 40-50 perc közé tehető a tihanyi lepárló esetén. Ekkor az összetétel szempontjából legfontosabb komponensek aránya még nem csökken és a kihozatal is megfelelő.

Ahogyan a laboratóriumi vízgőzdesztillációs kísérletek esetében, úgy az ipari méretekben is szerettem volna megfigyelni, milyen hatása van az időjárási körülményeknek az illóolaj mennyiségére és minőségére. A kihozatali adathalmaz már a 2021-es évtől rendelkezésemre

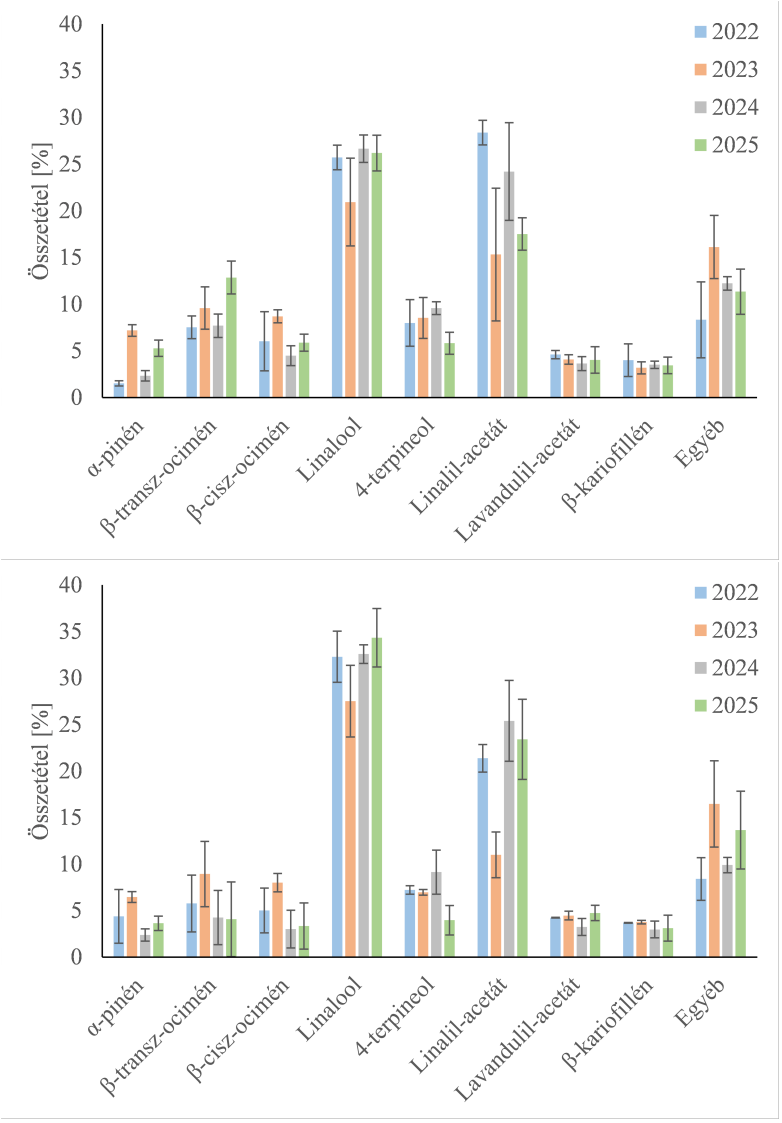
állt, azonban a minták gyűjtését és elemzését a 2022-es szezonban kezdtem meg. A Tihanyban végzett lepárlások kihozatali értékeit a különböző években a két fő termőterület szerint színezve a 4.38. ábra mutatja.



4.38. ÁBRA. A különböző években elért kihozatali értékek a tihanyi lepárlóban a Tihanyban és Tamásiban betakarított minták esetében

Az ábra alapján megállapítható, hogy szinte az összes vizsgált évben a Tamásiban szedett növények átlagos kihozatala magasabb volt, azonban egyik évben sem érte el az 1%-ot, ami *Lavandula angustifolia* esetében átlagosnak számít. Kiemelendő azonban, hogy a Tamásiban betakarított növények azonos termőterületről származnak, míg a Tihanyban szüretelt növények a félsziget különböző területeiről. A legalacsonyabb kihozatali értékek a 2023-as évhez köthetők. A 3.1. táblázat alapján elmondható, hogy ebben az évben volt a legalacsonyabb az átlag hőmérséklet és a legmagasabb a csapadékmennyiség. A legmagasabb kihozatalokat a 2022-es évben sikerült elérni, ekkor magas volt az átlaghőmérséklet és kevés a csapadék mennyisége. Az adatok alapján megállapítható, hogy az alacsony hőmérséklet és sok csapadék kedvezőtlen a levendula illóolaj kihozatala szempontjából. A 2024-es évben a második legmagasabb csapadékmennyiséget mérték, azonban ebben az évben volt a legmagasabb az átlagos hőmérséklet is, mely arra utal, hogy a legfontosabb szempont a termelés szempontjából a hőmérséklet. A laboratóriumi minták esetén az elemzések azt mutatták, hogy a csapadékmennyiség is pozitívan hat a kihozatalra, azonban azon vizsgálatok nem friss levendulára terjedtek ki, a szárítás során a növény nedvességtartalmának csökkenése is magasabb kihozatali értékeket eredményezhet. A 2022-es évtől gyűjtött mintákat összetétel szempontjából

is megvizsgáltam. A Tamásiból és Tihanyból származó levendulákból kinyert illóolaj összetételi adatait az elmúlt évekből a 4.39. ábra mutatja be.



4.39. ÁBRA. A Tihanyban (felül) és Tamásiban (alul) termesztett levendulából kinyert illóolajok átlagos összetétele a különböző években

A két termőhely szempontjából megállapítható, hogy a Tamásiból származó levendulák linalool tartalma (27-35%) átlagosan minden évben magasabb volt, mint a tihanyi mintáké (21-26%), azonban utóbbi a szórás értékeket tekintve kevésbé ingadozó, ami az állandó minőséget tekintve előnyös. Ezzel szemben a vizsgált évek többségében magasabb linalil-acetát tartalommal rendelkeztek a tihanyi minták, különösen 2022-ben és 2024-ben. A többi komponens mennyiségére a termőterület nincs erős hatással.

A linalool aránya a mintákban 2023-ban volt a legalacsonyabb, amikor a legnagyobb volt a csapadék mennyisége és a legalacsonyabb az átlaghőmérséklet. A legmagasabb értékek 2024-hez és 2025-höz köthetők. A mintáknak linalil-acetát tartalma szintén a 2023-as évben volt a legalacsonyabb, illetve ezek az értékek nagyon nagy szórással is rendelkeznek. A főbb komponensek csökkenése mellett a csapadékos, hűvös időjárás kedvezően hatott az α-pinénnek és az ociméneknek, illetve ebben az évben volt a legmagasabb az egyéb komponensek aránya a mintákban.

Összességében elmondható, hogy a különböző évek időjárási körülményei a Tamási mintákra nagyobb hatással lehetnek, mivel itt a vizsgált minták szórásai nagyobbak, míg a Tihanyban termelt növények felhasználásával egy stabil, állandó minőség érhető el még szélsőséges időjárási körülmények között is. Fontos kiemelni, hogy a laboratóriumi vizsgálatokkal nem teljesen megegyező következtetések is levonhatók, hiszen minden esetben friss, nagy nedvességtartalommal rendelkező levendula lepárlása történt, míg az előzőkben a szárítást követő állási idő nagy mértékben befolyásolja az összetételt és a kihozatalt.

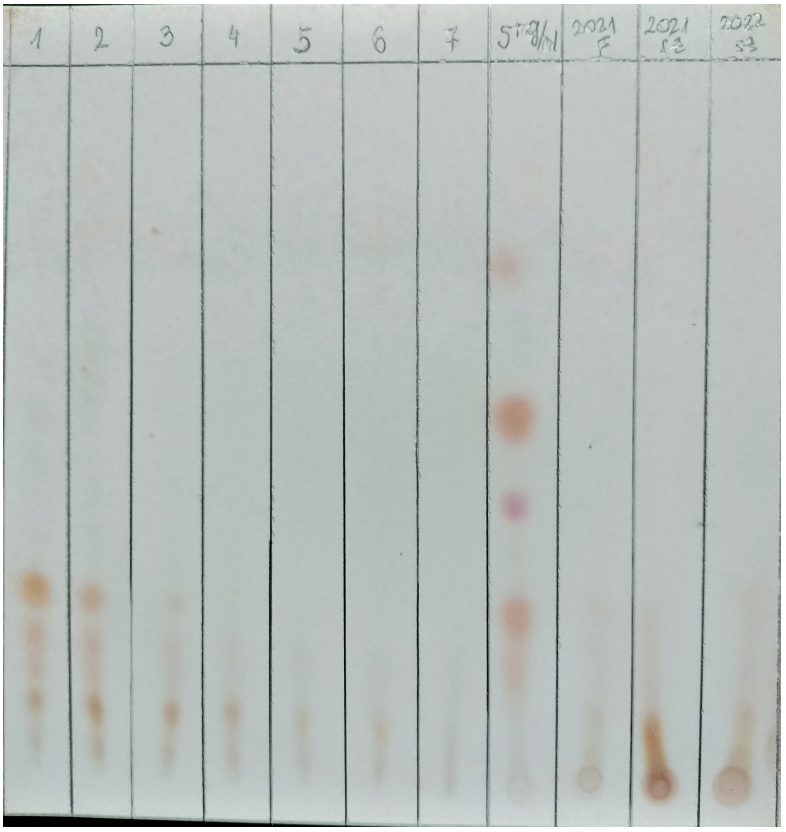
4.2.2. A levendulavíz vizsgálata

A levendulavíz vizsgálatához ipari és laboratóriumi mintákat is felhasználtam. Jelenleg a szakirodalomban fellelhető aromavíz elemzések mindegyike gázkromatográfiával történik. A célom az volt, hogy egy gyors, egyszerű és költséghatékony módszert dolgozzak ki a levendulavíz vizsgálatára. A módszer kidolgozásához több analitikai módszert és kísérletet végeztem el.

Első lépésként vékonyréteg kromatográfiával vizsgáltam meg a levendula vizet. A méréseket a 3.3.2. fejezetben ismertetett módon végeztem el. A 3.4. ábra alapján három komponens, a linalool, linalil-acetát és az 1,8-cineol beazonosítása volt lehetséges.

Mivel ismeretlen összetételű és koncentrációjú anyag volt jelen a levendulavízben, folyadék-folyadék extrakcióval kivontam az olajos komponenseket a vízből és szintén felvittem a VRK lapra. Az extrahálásokhoz pentánt, hexánt, heptánt és dietil-étert használtam több fokozatban. Az extrakcióhoz elválasztótölcsért alkalmaztam, melybe a mintákból 50 cm^3-t mértem be, majd fokozatonként 10 cm^3 extrahálószerrel érintkeztettem. A lapokra referenciaként 5 mg/ml koncentrációjú etanolos levendula illóolaj oldatot vittem fel. A 4.40. ábra mutatja be

egy hexános extrahálás, egy referencia oldat, valamint három levendulavíz futtatását. Az ábrán 1-7 számmal az egyes extrakciós fokozatban nyert extraktumok vannak jelölve, ezt követi a referencia illóolajoldat, majd a három különböző eredetű víz futtatása.



4.40. ÁBRA. Az extraktumok, a levendulaolaj és a levendulavizek futtatása

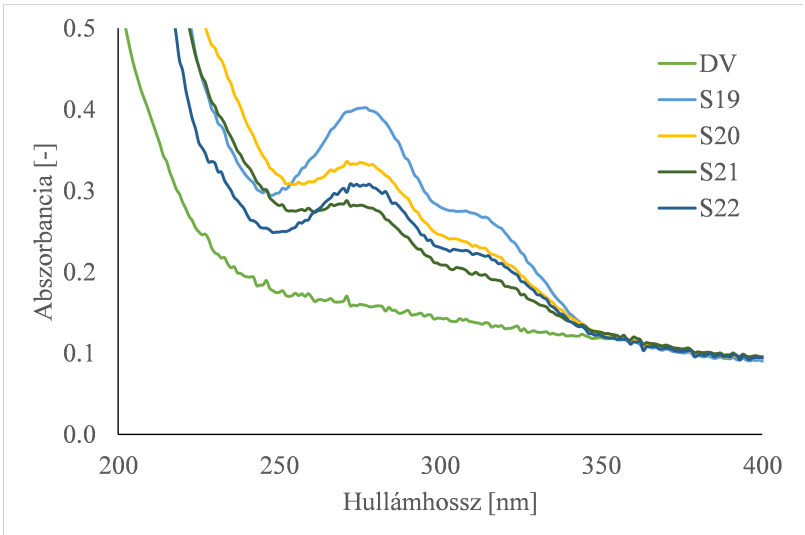
A szakirodalom alapján beazonosítható komponensek jól elkülöníthető foltokat adtak a lapon, melyet az ábra is mutat. A levendulavizek futtatásáról elmondható, hogy valamennyire magával tudta vinni az eluens az olajos komponenseket, azonban a vizes fázis miatt nem volt megfelelő az elválasztás. Az extraktumok futtatása alapján elmondható, hogy a beazonosított komponensek közül a linalool van jelen, azonban egyéb, a VRK-val be nem azonosítható komponenseket is tartalmaz a levendulavíz.

Az elemzést UV-Vis spektrofotometriával, valamint gázkromatográfiával folytattam. A főbb komponensek változásának megfigyeléséhez az extraktumok és raffinátumok spektrumait vettem fel 200-600 nm hullámhosszon és figyeltem a változásokat, melyet az oldott komponensek koncentrációváltozása okozott. A fő komponensek beazonosításához az extraktumokat GC-vel vizsgáltam, majd az eredményeket összehasonlítottam a minták spektrumával.

Ezt követően parciális legkisebb négyzetek regressziót (PLS) alkalmaztam annak érdekében, hogy kapcsolatot teremtsek a víz összetételének (GC alapján) és az UV-Vis spektrumok változásai között. A PLS regressziót soft szenzorként alkalmazva a GC elhagyhatóvá vált, így a virágvíz összetételének változásai közvetlenül levezethetők voltak az UV-Vis spektrumok változásaiból.

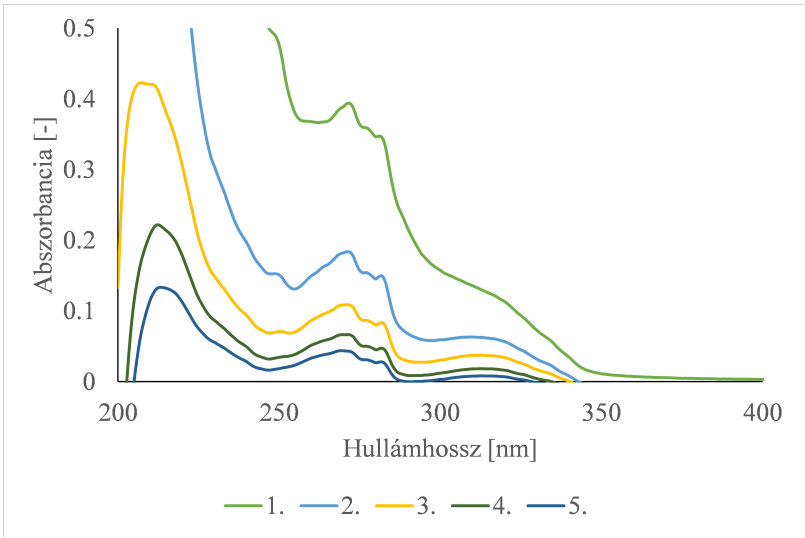
A módszer kidolgozását 22 minta (S1-S22) felhasználásával végeztem. Az S1-S5 és S6-S10 minták alapanyaga ipari eredetű levendulavíz volt 2024-ből és 2023-ból. Az egyes mitákat heptánnal extraháltam 5 fokozaton keresztül. Ugyanazon ipari minták esetén pentános (S11-S12), valamit dietil-éteres (S17-S18) extrakciót végeztem. Az S13-S16 jelű minták laboratóriumi eredetű, pentánnal történő extrahálást takarnak, míg az S19-S22 minták másik levendulából származó, de szintén laboratóriumi mintákat jelölnek dietil-éteres extrakció esetén. A pentános és dietil-éteres extrakciót már csak egy fokozatban alkalmaztam, mivel ezen esetekben a spektrum az első extrakciós fokozat után már nem mutatott jelentős változást, illetve így több különböző vízmintát lehetett feldolgozni.

A spektrumok felvétele előtt a mintákat százszorosára hígítottam. Ehhez egy automata pipettával 0,1 ml-t mértem be egy 10 cm^3-es mérőlombikba, majd jelre töltöttem. A küvettát ezt követően megtöltöttem a vizsgált mintákkal és a spektrofotométerbe helyeztem, majd felvettem a spektrumokat. A levendulavizek esetében vak mintának desztillált vizet, míg az extraktumok esetén az adott extrahálószert alkalmaztam. Az S19-S22 jelű levendulavizek, valamint a desztillált víz spektrumát a 4.41. ábra mutatja.

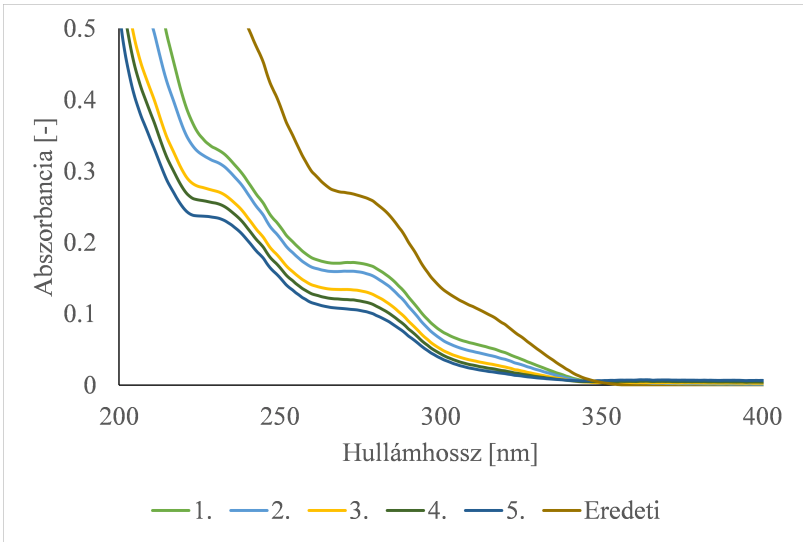


4.41. ÁBRA. A desztillált víz és néhány levendulavíz spektruma

Az ábrán jól látható, hogy a levendulavizek spektruma nagyban eltér a desztillált vízétől. Ezen kívül maguk a levendulavizek spektruma is nagyban különbözik, más-más maximum abszorbancia értékkel, melyből arra lehet következtetni, hogy különböző mennyiségű szerves komponenst tartalmaznak. Az abszorbanciaértékeket a legnagyobb változásnál, ez esetben 278 nm-en olvastam le és korrigáltam a desztillált víz abszorbanciájával. A fő komponensek meghatározásához a korábban ismertetett módon végeztem extrakciót a különböző mintákon. A heptános extrakciót öt fokozatban hajtottam végre, fokozatonként friss oldószert alkalmazva, majd az extraktumok és raffinátumok spektrumát is felvettem megfelelő hígítást követően. Az öt fokozatban végzett extrakció során kapott extraktumok és raffinátumok spektrumai a 4.42. és 4.43. ábrán láthatók.



4.42. ÁBRA. A heptános extraktumok spektrumai minden fokozat után



4.43. ÁBRA. Az eredeti levendulavíz és a raffinátumok spektrumai minden fokozat után

A 4.42. ábrán látható, hogyan változik az szerves komponensek mennyisége az oldószerben az egyes fokozatok során. Az első fokozat után a spektrum maximális abszorbancia értéke 278 nm-en 0,4 körüli érték volt, míg a második fokozat mintája esetén már csak 0,2, melyet folyamatos csökkenés követett. Hasonló tendencia figyelhető meg a 4.43. ábrán. A kiindulási levendulavíz, valamint az első fokozat után maradt levendulavíz maximális abszorbanciaértéke között a különbség közel 0,1, míg az utolsó négy raffinátum maximum abszorbanciájánál már nem tapasztalhatók ilyen jelentős különbségek.

A spektrumok felvételét követően az extraktumokat gázkromatográffal vizsgáltam. A vizsgálat során a mintákat nem hígítottam, így összesen kilenc fő komponens beazonosítására volt lehetőség: α-pinén, β-transz-ocimén, β-cisz-ocimén, linalool, oktén-1-ol, kámfor, 4-terpineol, hexil-butirát és lavandulil-acetát. A különböző extrahálószerekkel kapott extraktumok illékony komponenseinek összetétele az első fokozat után a 4.7. táblázatban látható.

Komponens	Összetétel [m/m%]		
	Pentán	Dietil-éter	Heptán
α-pinén	2,28	1,84	0,40
β-transz-ocimén	6,33	5,49	4,73
β-cisz-ocimén	1,52	1,17	0,00
Linalool	43,80	41,65	39,66
Oktén-1-ol	2,64	2,79	2,65
Kámfor	3,75	3,71	4,28
4-terpineol	16,14	15,04	18,36
Hexil-butirát	6,70	6,70	11,48
Lavandulil-acetát	0,37	0,53	0,33

4.7. TÁBLÁZAT. Azonos levendulavízből kivont illóolaj összetétele különböző extrahálószerek esetén (S16, S12, S18)

A 4.7. táblázat az extrahált illóolaj összetételét mutatja be. A modell felállításához azonban a vízben található komponensek pontos mennyiségének meghatározása szükséges, így az oldószer mennyisége a mintákban nem elhanyagolható. A 4.8. táblázatban szereplő adatokat használtam fel minden minta esetén az extraktumban található különböző mennyiségű komponensek kiszámításához.

4.8. TÁBLÁZAT. Azonos levendulavíz extrahálásakor kapott extraktumok összetétele különböző extrahálószerek esetén (S16, S12, S18)

Komponens	Összetétel [m/m%]		
	Pentán	Dietil-éter	Heptán
Oldószer	99,283	97,404	99,490
α-pinén	0,008	0,033	0,001
β-transz-ocimén	0,010	0,040	0,024
β-cisz-ocimén	0,006	0,026	0,001
Linalool	0,299	0,970	0,212
Oktén-1-ol	0,007	0,025	0,014
Kámfor	0,015	0,063	0,020
4-terpineol	0,152	0,491	0,102
Hexil-butirát	0,032	0,116	0,056
Lavandulil-acetát	0,005	0,025	0,002
Egyéb	0,183	0,807	0,078

Az összetételi adatok felhasználásával meghatároztam az extrakciós folyamat fokozatai után bekövetkező összetételbeli változásokat. Ezt követően PLS módszert alkalmaztam annak vizsgálatára, hogy milyen kapcsolat áll fenn az UV-Vis spektrumok változásai, a felhasznált oldószer típusa, valamint a levendula illóolaj komponenseinek a vízben bekövetkező tömegváltozásai között. A tömegváltozást az 4.1. egyenlet alapján számítottam ki.

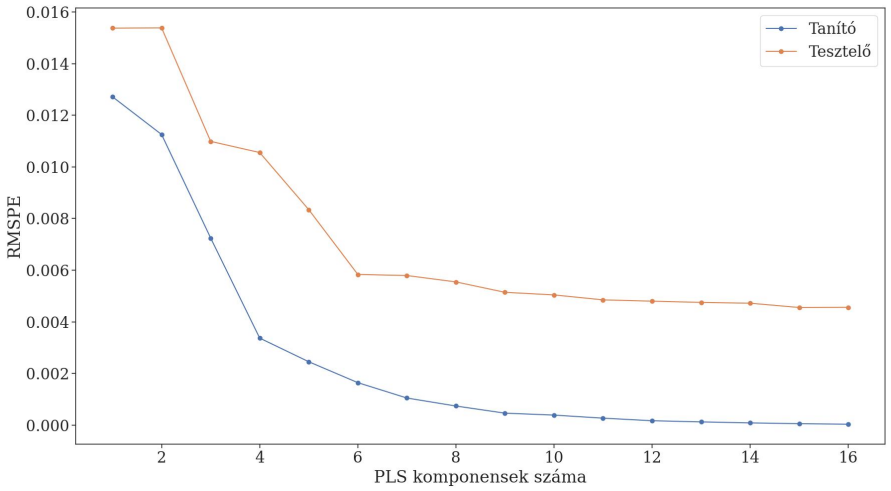
$$\Delta m_{i,j} = x_i \rho_j V_j \tag{4.1}$$

A 4.1. egyenletben x_i az i-edik komponens tömegarányát jelöli, melyet a 4.8. táblázat eredményei alapján számítottam ki. A ρ_j változó az adott mintához felhasznált extrahálószer sűrűségét, míg V_j a térfogatát jelöli. A levendulavízben lévő illóolaj komponensek tömegében végbe menő változásokat minden egyes minta és extrahálószer esetén kiszámítottam, melynek eredményeit a 4.9. táblázat tartalmazza, ahol a dietil-éter oldószert a DEE rövidítés jelöli.

4.9. TÁBLÁZAT. Az illóolaj komponensek tömegének változása a levendulavízben különböző oldószerek alkalmazása esetén

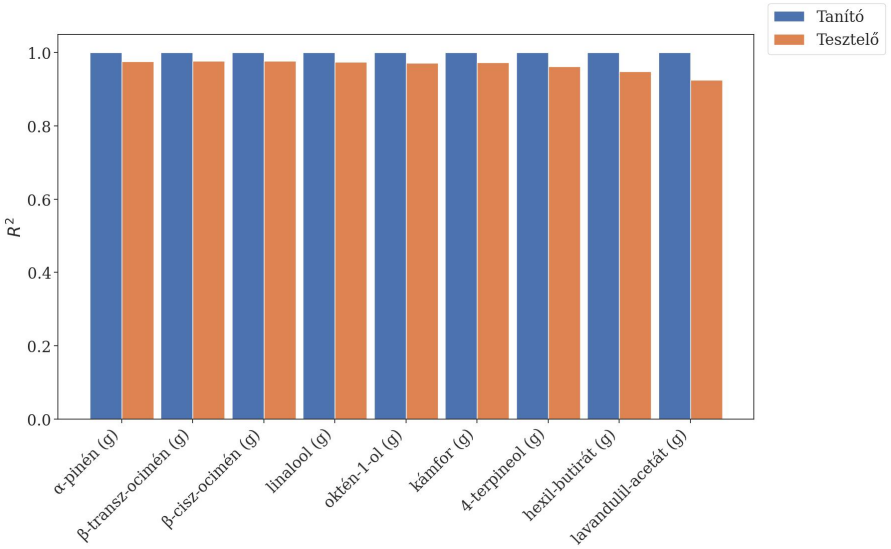
Oldószer	Minta	Komponens mennyisége (g)								
		α -pinén	β-transz -ocimén	β-cisz- ocimén	linalool	oktén- 1-ol	kámfor	4-ter- pineol	hexil- butirát	lavan- dulil- acetát
Heptán	S1	0,078	0,084	0,089	0,092	0,093	0,093	0,090	0,086	0,080
Heptán	S2	0,008	0,009	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014	0,016
Heptán	S3	0,007	0,007	0,007	0,008	0,009	0,009	0,009	0,011	0,011
Heptán	S4	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Heptán	S5	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004
Heptán	S6	0,070	0,076	0,082	0,082	0,089	0,089	0,087	0,083	0,079
Heptán	S7	0,015	0,016	0,017	0,019	0,022	0,022	0,024	0,025	0,027
Heptán	S8	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006
Heptán	S9	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007
Heptán	S10	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Pentán	S11	0,040	0,042	0,044	0,046	0,048	0,049	0,050	0,052	0,053
Pentán	S12	0,019	0,021	0,022	0,022	0,020	0,020	0,018	0,017	0,015
Pentán	S13	0,014	0,015	0,017	0,018	0,016	0,016	0,015	0,015	0,013
Pentán	S14	0,039	0,042	0,044	0,044	0,045	0,045	0,045	0,052	0,053
Pentán	S15	0,023	0,026	0,028	0,032	0,035	0,032	0,038	0,038	0,039
Pentán	S16	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,016	0,017
DEE	S17	0,026	0,029	0,031	0,033	0,036	0,039	0,041	0,043	0,045
DEE	S18	0,024	0,027	0,030	0,032	0,034	0,038	0,040	0,042	0,044
DEE	S19	0,037	0,039	0,043	0,044	0,047	0,051	0,054	0,056	0,057
DEE	S20	0,037	0,039	0,041	0,044	0,047	0,051	0,057	0,061	0,062
DEE	S21	0,035	0,038	0,041	0,043	0,046	0,049	0,051	0,053	0,055
DEE	S22	0,025	0,027	0,029	0,028	0,030	0,031	0,031	0,031	0,031

A 22 különböző minta felhasználásával felépítettem a PLS regressziós modellt. A bemeneti változóként az oldószer típusa, valamint az spektrumban bekövetkező változások, míg kimeneti változóként az illóolaj komponensek tömegében bekövetkező változások szolgáltak. A dimenziócsökkentés során a látens változók, vagyis PLS komponensek optimális számát ötszörös keresztvalidációval határoztam meg, míg a modell illeszkedésének értékeléséhez az R^2 és az RMSPE (root mean square percentage error) mutatókat alkalmaztam. A 4.44. ábra mutatja be a modell illeszkedését a PLS-komponensek számának függvényében az RMSPE alapján.



4.44. ÁBRA. A PLS modell átlagos RMSPE értéke a tanító- és tesztadatokra a PLS-komponensek számának függvényében, ötszörös keresztvalidációt alkalmazva

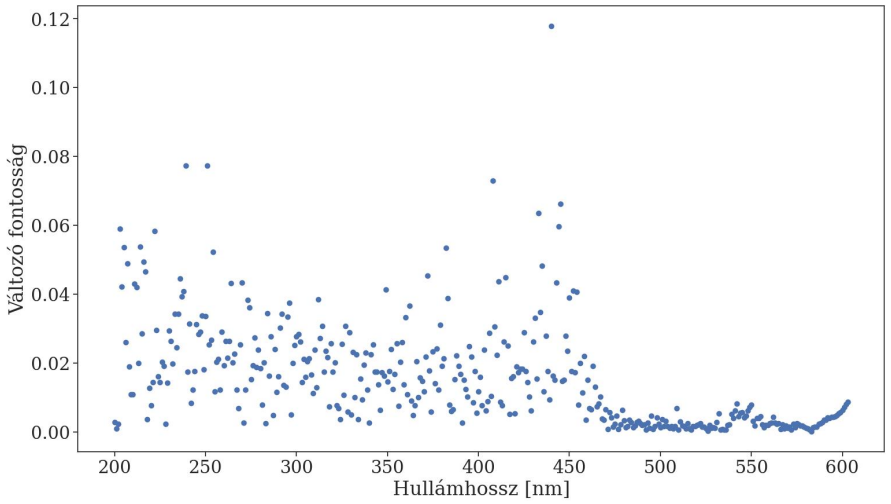
Az ábra alapján elmondható, hogy egy pont után több látens változó hozzáadása nem javítja tovább szignifikánsan a modell illeszkedését a tesztadatokra. Ebből következően a további vizsgálatokhoz a PLS-komponensek optimális száma 7, mely esetben az illeszkedés RMSPE értéke 0,5%. A különböző előre jelzett illóolaj-komponensek esetében a keresztvalidált R^2 értékek láthatók a 4.45. ábrán.



4.45. ÁBRA. Az egyes illóolaj-komponensekre vonatkozó átlagos R^2 értékek ötszörös keresztvalidációt alkalmazva

A modell becslésének pontosságát jelző R^2 értékek minden esetben 0,9 vagy annál nagyobb

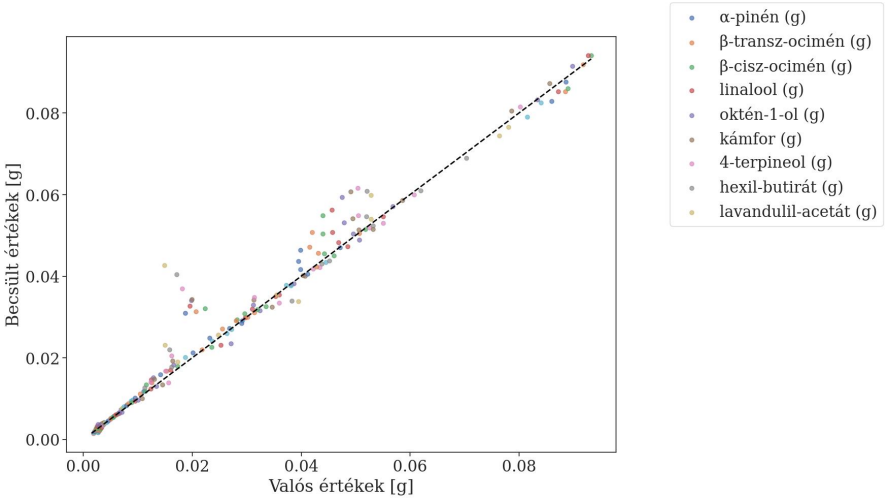
értéket vettek fel. Az eredmények alapján elmondható, hogy a modell képes volt előre becsülni a levendulavízben lévő komponensek tömegének a változását a spektrumokban bekövetkező változások alapján minden komponens esetén. Minden egyes hullámhossz esetén meghatároztam és kiértékeltem a becslő változók közötti változófontosságot. A kapott eredmények a 4.46. ábrán láthatók.



4.46. ÁBRA. Különböző UV-Vis hullámhossz értékek változófontosságának meghatározása a vízben lévő illóolaj komponensek tömegváltozásának meghatározásához

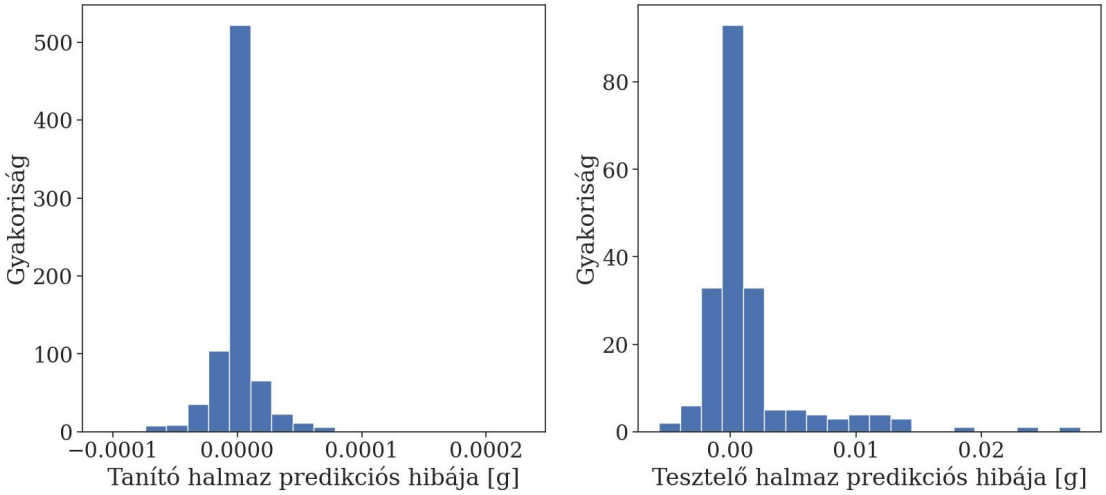
A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a 200-450 nm közötti hullámhosszak játszanak nagy jelentőséget az összetétel változások meghatározása szempontjából, ahogy ez a korábbi eredményeken is jól látható volt. A nagyobb hullámhossz-tartományba eső abszorbancia értékek a modell jövőbeli alkalmazása során elhagyhatók, mivel nem relevánsak az illóolaj-összetevők szempontjából.

Az optimalizált modell validálásához ötszörös keresztvalidációt alkalmaztam, hogy megfigyeljem, mennyire illeszkedik a modell a tesztadatokra. Az optimalizált PLS modell segítségével sikerült előre jelezni az illóolaj-komponensek vízfázisban bekövetkező változásait az extrakció során az UV-Vis spektrumokban fellelhető változások alapján, különböző oldószerek esetén. Az optimalizált modell felhasználásával, az ötszörös keresztvalidáció során kapott, előre jelzett és mért illóolaj-komponensek tömegváltozásait a 4.47. ábra mutatja be.



4.47. ÁBRA. Az optimalizált PLS modell illeszkedése a tesztadatokra ötszörös keresztvalidációt alkalmazva

A kapott R^2 értékek alapján a modell magas pontosságot mutatott az egyes illóolaj komponensek levendulavízben bekövetkező tömegváltozásainak becslésében az extrakciós folyamat során, különböző oldószerek esetén. Jelentősebb eltérés csupán két komponens a lavandulil-acetát és a hexil-butirát esetében figyelhető meg. Ezek nagyságrendileg 0,02 g eltérést mutattak. Ez az eltérés egy adott mintához tartozik, mely adódhat az alapanyag tulajdonságaiból is, mivel laboratóriumi eredetű a minta, nem pedig ipari, ahol a levendulavizet ömlesztve gyűjtik, nem pedig egy-egy sarzshoz külön. A keresztvalidációs folyamat során az összes komponens tömegváltozására vonatkozó előrejelzési hibák eloszlását is meghatároztam a PLS modell megfelelősségének értékeléséhez. Ezek a hibák megközelítőleg normális eloszlást mutatnak, ami arra utal, hogy a modell hibájának jellege véletlenszerű és nem a modell alkotása során elhanyagolt tagokból ered. A hibatagok eloszlását a 4.48. ábra mutatja.



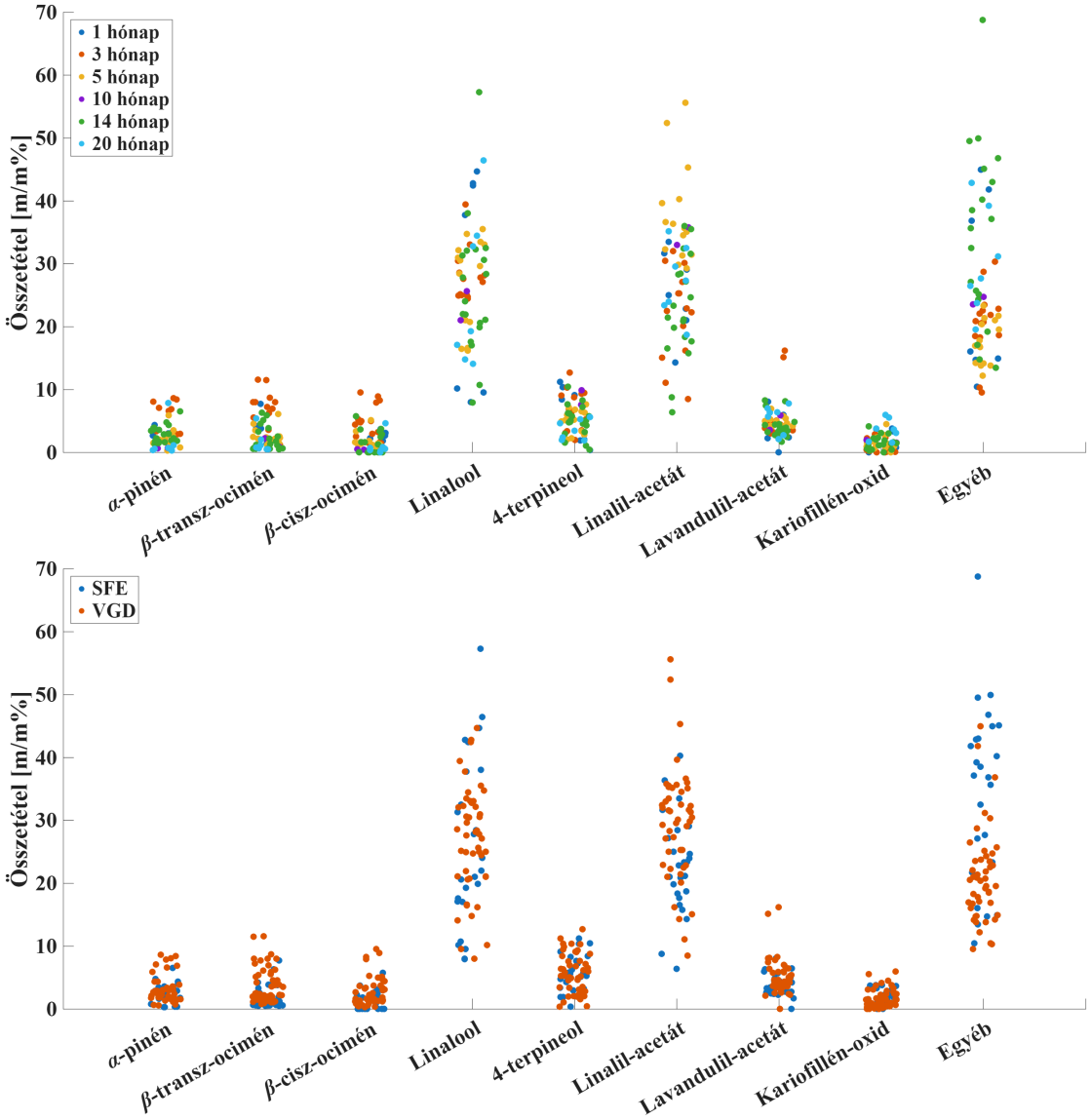
4.48. ÁBRA. A PLS modell hibáinak eloszlása az ötszörös keresztvalidációs folyamat során

Az eredmények azt mutatják, hogy az UV-Vis spektrofotometrián alapuló PLS modell alkalmas lehet a levendulavíz összetételének gyors, költséghatékony becslésére a kalibrációs adatbázis által lefedett mintatípusok és koncentrációtartományok esetén. A módszer ilyen módon alkalmazható előszűrési és minőség ellenőrzési célra, mivel az UV-Vis spektrumainak változásából következtetni lehet a levendulavíz összetételének változására. A modell alkalmazhatósága adatbázisfüggő, tehát a GC elemzés általános kiváltása nem állítható, azonban a validált kalibrációs tartományon belül az UV-Vis/PLS módszer ígéretes minőség ellenőrzési eljárásként alkalmazható.

4.3. A vízgőzdesztilláció és a szuperkritikus extrakció összehasonlítása

Amint korábban bemutattam, a levendula illóolaj kinyerésének módja nagy mértékben befolyásolhatja a kihozatalt, valamint az összetételt. A vízgőzdesztillációs, valamint szuperkritikus extrakciós mérések elvégzését követően célom volt az eredmények összehasonlítása, melyet a korábban bemutatott korrelációs vizsgálatokkal és regressziós modellek alkalmazásával vizsgálok. Annak érdekében, hogy megvizsgáljam, milyen mértékben befolyásolja a kinyerés módja az illóolaj összetételét, az állási időt, valamint az időjárást jelző paramétereket is bele vettem a vizsgálatokba, mint fontos változók. A szuperkritikus extrakciós mérésekből azonos hőmérséklet-és nyomásértéken végzett kísérletek eredményeit vettem figyelembe, annak érdekében, hogy a műveleti paraméterek változtatásának hatása ne legyen befolyással az

eredményekre. A kihozatali, valamint összetételi eredményeket az előzőkhöz hasonló technikákkal vizsgáltam. Először szórásdiagramon ábrázoltam az adatokat, minden esetben az adott változó szerint színezve. Az állási idő és kinyerési módszer szerinti színezéssel kapott szórásdiagramokat a 4.49. ábra mutatja be.

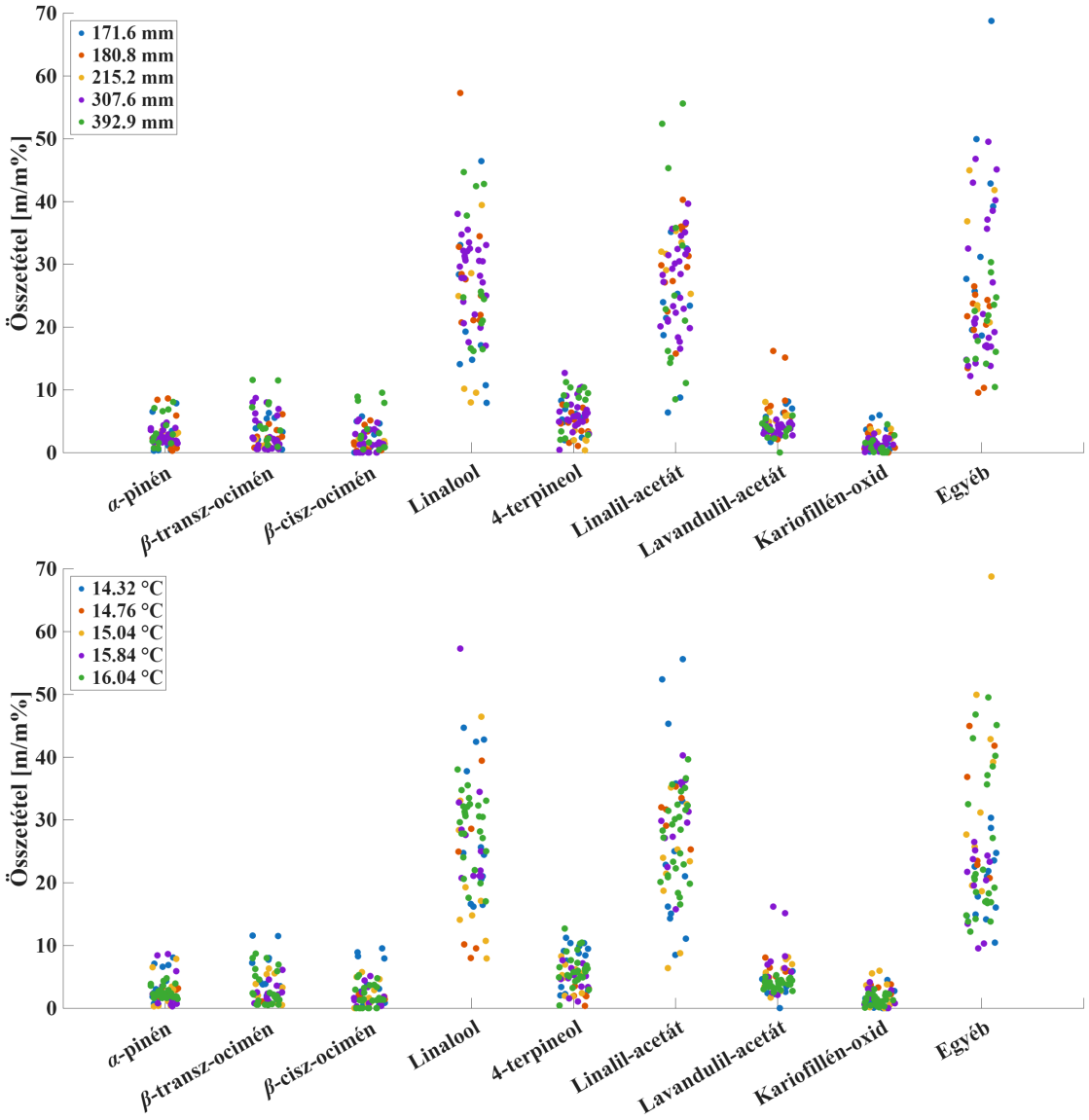


4.49. ÁBRA. A minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva az állási idő (felül) és a kinyerési módszer (alul) szerint színezve

Az állási idők szerint színezett ábra alapján elmondható, hogy a két fő komponens esetén a szórásdiagramon nem láthatók egyértelműen elkülönülő adathalmazok, a linalil-acetát aránya az 5 hónapos állási idejű minták esetén volt a legnagyobb (29-55,5%), míg a 3 hónapos minták alacsonyabb értéket képviselnek (8,5-32%), csakúgy mint a hosszabb állási idők, azonban ezek alapján egyértelmű trend nem mutatható ki. Számos komponensnek, mint az

α-pinén, β-transz-ocimén, β-cisz-ocimén és 4-terpineol, a rövid állási idő a kedvező az adathalmaz alapján. Ezzel ellentétben a kariofillén-oxid, valamint egyéb komponensek aránya nőtt az állási idővel.

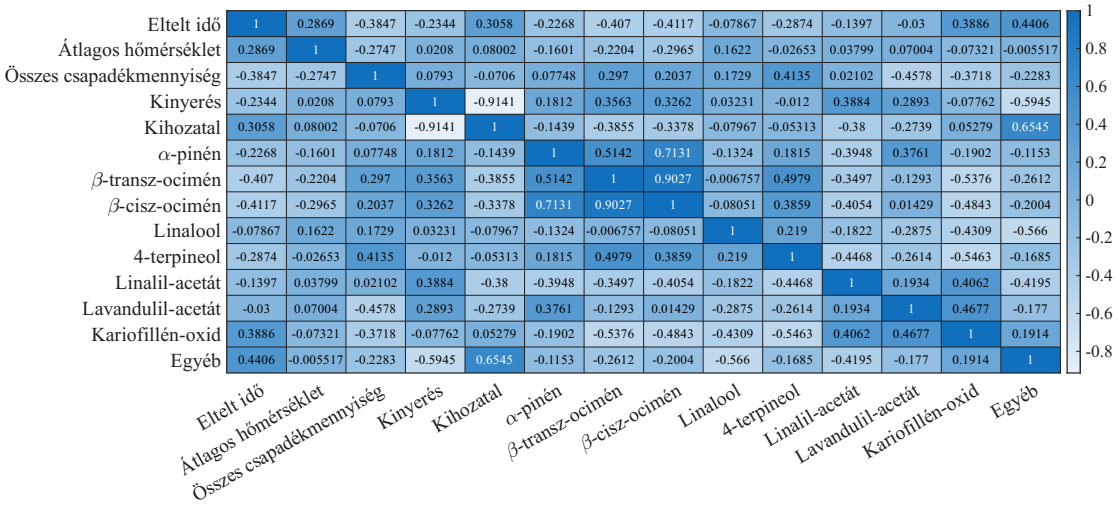
Az alsó, kinyerés módja szerint történt színezés esetén elmondható, hogy a linalool mennyiségében nem látható egyértelmű elkülönülése a csoportoknak, míg linalil-acetát aránya összességében a vízgőzdesztillációs módszerrel (VGD) nagyobb volt a mintákban, bár ezek az értékek is nagy mértékben szórnak. Vízgőzdesztillációval 8,5-55,5%, míg szuperkritikus extrakcióval 6,5-40% között. Ezen kívül jól elkülöníthető a két módszer hatása az egyéb komponensek esetén, ahol a szuperkritikus extrakcióval történő kinyerés nagyobb mennyiségben tartalmaz egyéb be nem azonosított komponenseket. A többi vizsgált komponens mennyiségére nem egyértelműen beazonosítható a módszer hatása a szórásdiagramok alapján, az adatok sokasága miatt. A csapadékmennyiség, valamint az átlagos hőmérséklet szerint színezett szórásdiagramokat a 4.50. ábra mutatja.



4.50. ÁBRA. A minták összetételi eredményei szórásdiagramon ábrázolva a csapadékmennyiség (felül) és az átlagos hőmérséklet (alul) szerint színezve

A csapadékmennyiség szerint színezve a diagramot az látható, hogy a linalil-acetát tekintetében nem alakultak ki jól elkülöníthető csoportok. A linalool esetében elmondható, hogy néhány kivételtől eltekintve a minták nagyobb mennyiségben tartalmazták a komponenst 300 mm feletti csapadékmennyiség esetén. Ez szintén elmondható a 4-terpineol mennyiségéről, míg a kariofillén-oxid és a lavandulil-acetát arányának a kevesebb csapadék kedvező. A többi komponens esetén nem látható egyértelmű trend a szórásdiagramon. Az átlagos hőmérsékletet megvizsgálva a szórásdiagram színezésével nem állapítható meg egyértelmű hatás egyik komponens esetén sem a vizsgált adathalmaz esetén.

Az összefüggések vizsgálatára ebben az esetben is alkalmaztam a Pearson korreláció analízist. A kapott korrelációs együtthatókat színtérképen ábrázoltam a könnyebb átláthatóság érdekében (4.51. ábra).



4.51. ÁBRA. A kinyerési módszerek összehasonlítása során vizsgált változók Pearson korrelációs együtthatóinak értékei színtérképen ábrázolva

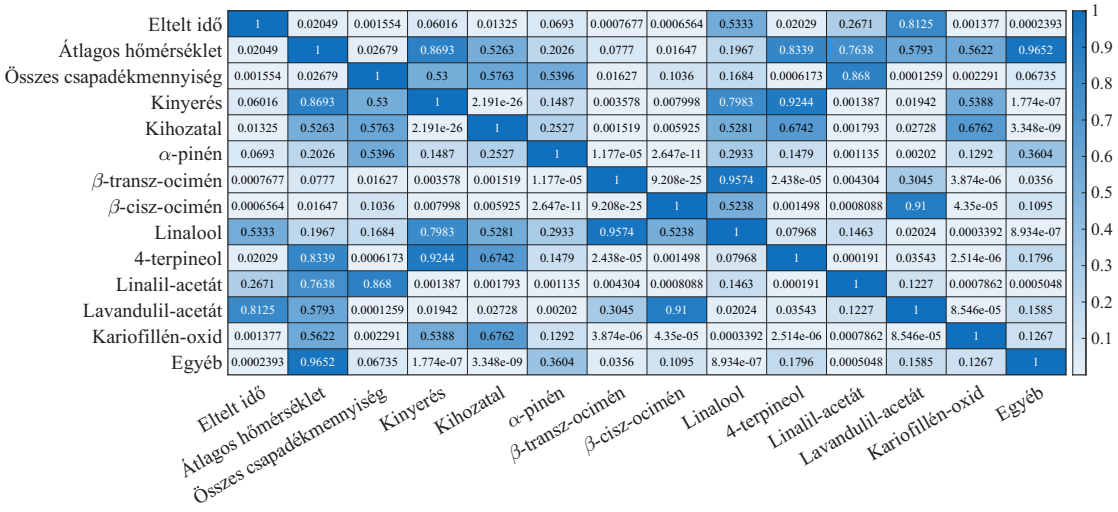
Az állási idő hatását vizsgálva a korrelációs együtthatók alapján megállapítható, hogy pozitív kapcsolat figyelhető meg a kihozatal esetében (0,3), valamint a kariofillén-oxid és az egyéb komponensek arányával is (0,38 és 0,44), mely a korábbi vizsgálatok esetén is megmutatkozott. A kihozatal tekintetében a korábbi adathalmazokra vonatkozó elemzések azt mutatták, hogy szuperkritikus extrakció esetén pozitív, míg vízgőzdesztilláció alkalmazásakor enyhén negatív korreláció volt megfigyelhető. Fontos hangsúlyozni, hogy a korrelációs együtthatók értelmezése minden esetben az adott vizsgált adathalmazra érvényes. A korábban elemzett adathalmazokhoz hasonlóan az állási idő negatív korrelációt mutat több komponenssel (α-pinén:-0,22, β-transz-ocimén:-0,4, β-cisz-ocimén:-0,4, 4-terpineol:-0,3, linalil-acetát: -0,14), míg a linalool és a lavandulil-acetát esetén az érték közel nulla.

Az aggregált meteorológiai indikátorok közül a hőmérséklet negatív korrelációt mutat az α-pinénnel (-0,16), valamint a β-transz-és β-cisz-ocimménnel (-0,2 és-0,3), míg enyhe negatív kapcsolat figyelhető meg a linaloolal (0,16), a többi vizsgált változóval nem mutatkozott számottevő összefüggés. A csapadékmennyiség tekintetében pozitív korreláció látható a β-transz- és β-cisz-ocimén mennyiségével (0,3 és 0,2), valamint a linalool és 4-terpineol arányával is (0,17 és 0,4). Ezzel szemben negatív korrelációt mutat a lavandulil-acetáttal, kariofillén-oxiddal és egyéb komponensekkel (-0,45, -0,37 és -0,23), míg a többi vizsgált változó esetén a korrelációs együttható közel nulla.

A kinyerési módszer hatásának vizsgálatához a két alkalmazott eljárást kódoltam annak érdekében, hogy a statisztikai elemzés során kezelhetők legyenek: a vízgőzdesztilláció az 1-es, míg a szuperkritikus extrakció a 0-s kódot kapta. A kapott korrelációs együtthatók alapján erős negatív kapcsolat figyelhető meg kihozatallal, ami azt jelzi, hogy a kódolt érték csökkenésével (vagyis a szuperkritikus extrakció alkalmazásával) nagyobb mennyiségő illóolaj kinyerése lehetséges. Ez a korábbi ismeretek alapján is elmondható, hogy az SFE alkalmazása esetén nagyobb mennyiségű olaj volt kinyerhető a mintákból.

Az összetétel tekintetében több komponens esetében pozitív korreláció mutatkozik a kinyerési módszerrel, úgy mint az α-pinénnel (0,18), β-transz-és cisz ociménnel (0,35 és 0,33), linalil-acetáttal (0,4) és lavandulil-acetáttal (0,3). Ezeknél a komponenseknél tehát a vízgőzdesztillációs eljárás tekinthető kedvezőbbnek. Ezzel szemben negatív korreláció áll fenn az egyéb komponensek esetén (-0,6). A linalool, 4-terpineol és kariofillén-oxid vizsgálata során a korrelációs együttható értéke közel nulla, ami arra utal, hogy a kinyerési módszer nem befolyásolja ezen komponensek mennyiségét.

A korábbi vizsgálatokhoz hasonlóan a következő lépésben megvizsgáltam az egyes korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékeket. A kapott eredményeket ez esetben is színtérképen ábrázoltam, melyet a 4.52. ábra mutat.

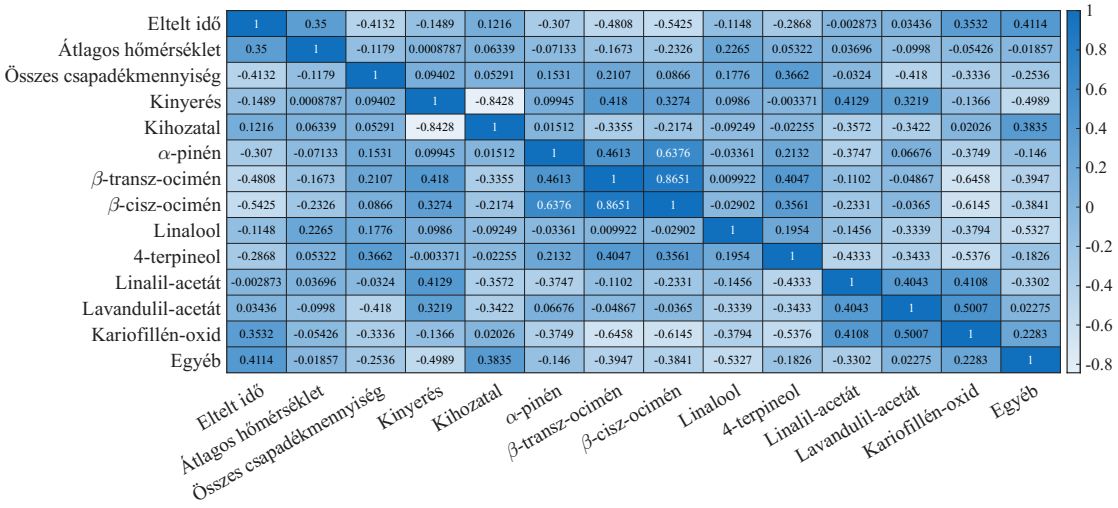


4.52. ÁBRA. A kinyerés módjának vizsgálata során kapott korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva

A p-értékek áttekintése alapján megállapítható, hogy ebben az adathalmazban a kihozatal alakulása elsősorban a kinyerési módtól, valamint az állási idővel mutatott kapcsolatot. Az α-pinén esetében az állási idő bizonyult a legmeghatározóbb tényezőnek (0,07). A β-transz-és

cisz-ocimén szempontjából mindegyik vizsgált változó alacsony p-értéket kapott. A linalool esetén ezzel az adathalmazzal az átlagos hőmérséklet és csapadékmennyiség kapták a legalacsonyabb értéket (0,2 és 0,17), a 4-terpineol mennyiségére vonatkozóan pedig az állási idő és a csapadékmennyiség, csakúgy mint a kariofillén-oxid esetében. A linalil-acetát mennyiségét az adathalmaz alapján nagy valószínűséggel a kinyerés módja befolyásolja (0,001) és az állási idő is viszonylag alacsony (0,26) p-értéket kapott. Lavandulil-acetát aránya esetében a csapadékmennyiség és a kinyerési mód kapta a legalacsonyabb értékeket, az egyéb komponensek tekintetében pedig az állási idő, a csapadékmennyiség és a kinyerés módja.

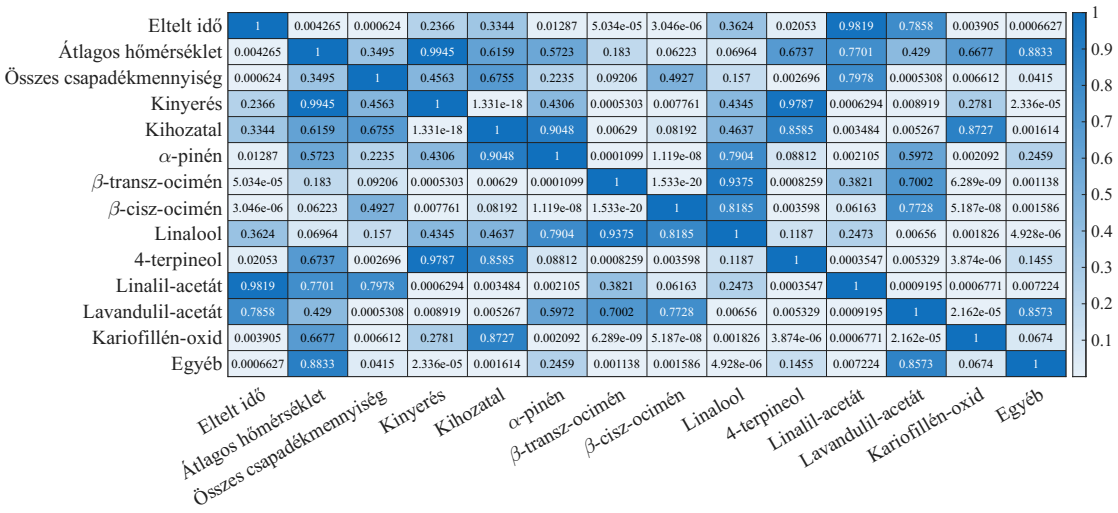
Az adathalmazt a következő lépésben megvizsgáltam Spearman-féle korreláció analízissel is, melynek eredményeit a 4.53. ábra mutatja be.



4.53. ÁBRA. A kinyerési módszerek összehasonlítása során vizsgált változók Spearman korrelációs együtthatóinak értékei színtérképen ábrázolva

Az eredmények nagyon hasonlóak a vizsgált adathalmaz Pearson-korrelációs eredményeihez viszonyítva. Hasonló negatív korrelációk figyelhetők meg az α-pinén (-0,31), β-transz- és β-cisz-ocimén (-0,48, -0,54), valamint 4-terpineol (-0,29) és az eltelt idő között, mint a Pearson korreláció esetén. Pozitív korrelációt mutat az eltelt idővel a kariofillén-oxid (0,35) és az egyéb komponensek (0,41). Az aggregált meteorológiai mutatók esetében a hőmérséklet enyhén pozitívan korrelál a linaloollal (0,23), míg a csapadékmennyiség a β-transz-ociménnel (0,21) és a 4-terpineollal (0,36) mutat pozitív kapcsolatot. A lavandulil-acetáttal (-0,42), kariofillén-oxiddal (-0,33) és egyéb komponensekkel (-0,25) pedig negatívan korrelál. A kihozatal esetében ez esetben is erős negatív korreláció (-0,84) áll fenn a kinyerés módjával. A kinyerés módja esetén kiemelendő még a pozitív korrelációs együttható az ociménekkel (0,42 és 0,33), linalil-acetáttal (0,41) és lavandulil-acetáttal (0,32), valamint a negatív korreláció az egyéb

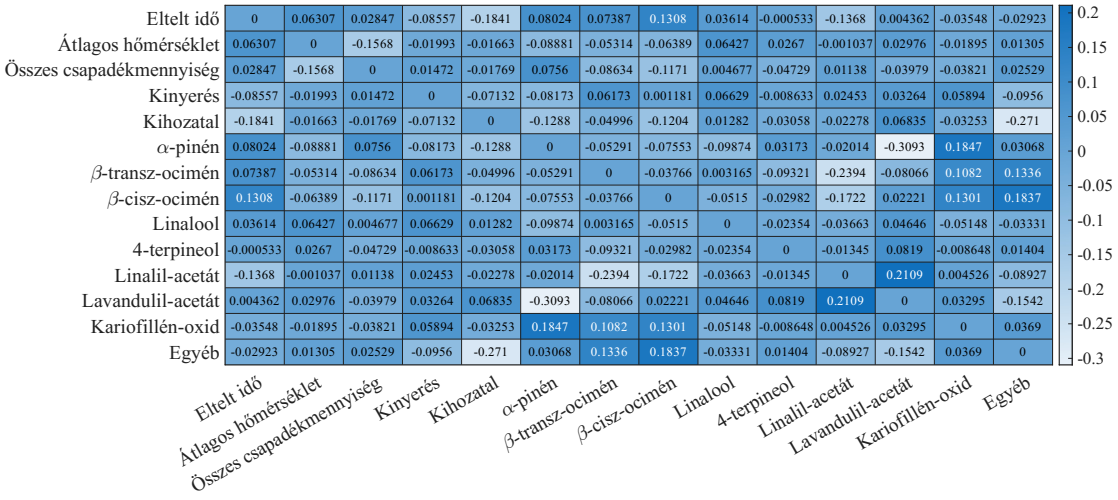
komponensekkel (-0,5) a vizsgált adathalmazban. A kapott Spearman-féle rangkorrelációs együtthatók értékéhez tartozó p-értékeket a vizsgált adathalmazban a 4.54. ábra tartalmazza.



4.54. ÁBRA. A kinyerés módjának vizsgálata során kapott Spearman korrelációs együtthatókhoz tartozó p-értékek színtérképen ábrázolva

Számos komponens esetében, úgy mint az α-pinén, β-transz- és β-cisz-ocimén, az eltelt idő kapta a legalacsonyabb p-értéket. Az aggregált időjárási paraméterek esetében a hőmérséklet a linalool esetén, míg a csapadékmennyiség a 4-terpineol és a lavandulil-acetát esetében kapta a legalacsonyabb p-értékeket. A kinyerés módja szempontjából a kihozatal, valamint a linalil-acetát és az egyéb komponensek kapták a legalacsonyabb p-értéket.

A kapott Spaerman- és Pearson-korrelációs együtthatók abszolút értékeinek a különbsége látható a 4.55. ábrán.



4.55. ÁBRA. A Spearman- és Pearson-korrelációs együtthatók abszolút értékeinek a különbsége a kinyerési mód vizsgálata esetén színtérképen ábrázolva

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a két módszer ugyanolyan irányú kapcsolatot jelzett és a legtöbb esetben csak nagyon kicsi eltérés figyelhető meg a korrelációs együtthatók nagyságában, például az eltelt idő és a kihozatal, β-cisz-ocimén, valamint linalil-acetát között, azonban ezek az eltérések sem kiemelkedően magasak. A vizsgált adathalmaz tekintetében tehát elmondható, hogy a két korreláció analízis esetén az eltérés kismértékű, ami jelzi azt, hogy a Pearson korreláció is megfelelően tükrözi a változók közötti kapcsolatokat.

Az összevont adathalmaz vizsgálata esetén figyelembe kell venni, hogy a két kinyerési módszer eltéró fizikai-kémiai folyamatokon alapul. Az SFE során a CO_2 sűrűsége, valamint a növényi mátrixból történő kioldódás és anyagátadás játszik szerepet, míg vízgőzdesztilláció esetén a komponensek illékonysága, hőérzékenysége és növényi mátrixból történő felszabadulása lehet meghatározó. Az SFE jobb oldási tulajdonságait jelzi a sokkal magasabb kihozatali értékek elérése. A linalil-acetát vízgőzdesztillációs mintákban lévő nagyobb mennyisége magyarázható azzal, hogy ez egy illékony és vízgőzzel jól együtt desztillálható komponens, így nagyobb arányban jelenhet meg az olajban ennél a kinyerési módnál. Ugyanakkor az SFE esetében a nagyobb oldóképesség és a szélesebb komponenskör kioldása a teljes kivonat összetételének átrendeződését okozhatja, ami a linalil-acetát relatív arányának csökkenéséhez vezethet, mely az egyéb komponensek mennyiségének növekedésével is jól látható. Az adathalmaz vizsgálata jól szemlélteti, hogy az illóolaj relatív összetétele jelentős mértékben függ a kinyerési módtól.

A vizsgált adathalmaz eredményeit összehasonlítottam néhány, a szakirodalomban fellelhető vízgőzdesztillációs, valamint szuperkritikus extrakciós eredményekkel a kihozatalra, linaloolra, linalil-acetátra, 4-terpineolra, valamint lavandulil-acetátra koncentrálva. Az összehasonlító adatokat a 4.10. táblázat tartalmazza.

4.10. TÁBLÁZAT. A szakirodalmi és saját eredmények összehasonlítása tömegszázalékban [m/m%] megadva

Kinyerés módja	Kihozatal	Linalool	Linalil-acetát	4-terpineol	Lavandulil-acetát	Referencia
VGD	1,0–2,0	28,78–30,68	12,35–17,67	2,66–4,00	2,39–3,23	[69]
VGD	0,8-2,1	37,70–43,48	12,68–21,48	2,03–2,86	2,53–2,91	[65]
HD	0,86–1,17	11,55–17,19	12,84–16,78	2,06–2,29	4,64–5,40	[66]
VGD	1,36 ± 0,14	29,9–35,4	31,1–39,9	n.a.	n.a.	[110]
VGD	0,2-1,78	14,19-39,43	8,54-55,64	0,47-12,6	2,15-16,22	-
SFE	3,81-13,2	~43	~23	~2,1–2,2	~1,3–1,5	[75]
SFE	4,6–14,7	12,95–32,2	17,53–43,03	1,54–3,6	n.a.	[74]
SFE	3,05-10,46	7,98-57,28	6,38-40,29	0,35-11,2	0,2-8,09	-

Az irodalmi adatokhoz viszonyítva a saját mérések eredményei több esetben szélesebb tartományt fednek le a feltüntetett komponensek esetében. Ez a nagyobb változékonyság ugyanakkor összefüggésbe hozható az adathalmaz összetettségével, mivel vizsgálat számos különböző változót dolgozott fel az évek során. Az irodalmi közlemények többsége ezzel szemben kevesebb változó figyelembe vételével vizsgálta a levendula illóolaj kihozatalát és összetételét. A saját eredmények szélesebb szórása ezért az alapanyag biológiai változékonyságát és a kinyerési körülmények összetett hatását is mutatja.

5. fejezet

Összefoglalás

Doktori munkám során a levendula illóolaj kinyerése közben bekövetkező funkcionális változásokat vizsgáltam szuperkritikus fluidum extrakció és vízgőzdesztilláció alkalmazása mellett kemometriai módszerek alkalmazásával. Kutatásom célja volt, hogy feltárjam az illóolaj kihozatalát és összetételét befolyásoló tényezők szerepét, valamint értelmezzem azok együttes hatását különböző kinyerési technológiák esetén.

A szuperkritikus extrakció vizsgálata során elemeztem a főbb műveleti paraméterek (nyomás, hőmérséklet, oldószer térfogatáram, koszolvens mennyiség) hatását a kihozatalra és az összetételre. A vizsgált adathalmazon alkalmazott kemometriai módszerekkel megállapítottam, hogy a kihozatal növeléséhez a nyomás, valamint az oldószer térfogatárama kiemelkedő szerepet játszik. Az egyes komponensek mennyiségének vizsgálata során kimutattam, hogy a nyomás és az extrakciós hőmérséklet a leginkább befolyásoló tényezők, míg a koszolvens mennyisége a vizsgált tartományban nem bizonyult meghatározó paraméternek.

A kutatást kiterjesztettem az alapanyaghoz köthető tényezők vizsgálatára is, ide értve az aggregált időjárási indikátorokat, származási helyet és a szüretelés óta eltelt időt. A vizsgált adathalmazban szintén megmutatkozott a nyomás hatása az illóolaj kihozatalára, míg a műveleti paraméterek egyéb hatásai nagy mértékben hátra szorultak. A vizsgált időjárási indikátorok számos komponenssel mutattak lehetséges pozitív, illetve negatív kapcsolatot, ami arra utal, hogy az időjárási körülmények nagy mértékben befolyásolják a kinyerhető illóolaj minőségét. A származás helyét tekintve az adathalmazban kapcsolat mutatkozott a linalool mennyiségére, miszerint a Tamásiban szüretelt levendulák linalool tartalma magasabb. A szüretelés óta

eltelt idő számos komponenssel mutatott negatív kapcsolatot, míg az egyéb komponensekkel pozitív összefüggés figyelhető meg.

A szuperkritikus extrakció eredményeit a vízgőzdesztillációval előállított mintákéval is összehasonlítottam, mely esetén az alapanyagot befolyásoló tényezők hatása jobban érvényesült. Az állási idő számos komponens arányával mutatott negatív összefüggést, kivéve a kariofillén-oxdiot és az egyéb komponenseket. Az átlagos hőmérséklet a linaloollal pozitív összefüggést mutat, míg a csapadékmennyiség a kihozatalt, valamint számos komponens arányát is befolyásolhatja. A friss levendulával Tihanyban végzett kísérletek megmutatták, hogy az időjárási indikátorokkal vizsgált változók hatása a Tamásiból származó minták esetén jobban érvényesülnek, az összetétel szempontjából fő komponensek esetén nagyobb szórások figyelhetők meg, míg a Tihanyban termesztett növény felhasználásával stabilabb minőség elérésére van lehetőség. Mennyiségileg a Tamásiban termelt növényből nyerhető ki átlagosan több illóolaj a vizsgált években gyűjtött adathalmaz alapján. Összességében a minták átlagos linalool tartalma a Tamási mintákban magasabb volt, mint a tihanyi mintákban, melyekben a linalil-acetát arány a vizsgált évek többségében magasabb volt.

A vízgőzdesztilláció során nagy mennyiségben melléktermékként keletkező levendulavíz vizsgálatára alkalmas, gyors és költséghatékony analitikai módszert fejlesztettem ki UV-Vis spektroszkópia és PLS modell alkalmazásával. A kidolgozott módszer alkalmasnak bizonyult a levendulavíz összetételének spektrumok alapján történő becslésére a kalibrációs adatbázis által lefedett koncentrációtartományokban a vizsgált mintatípusok esetén, így jól alkalmazható gyors minőségellenőrzési célra a felépített adatbázis tartományain belül.

Összességében a kapott eredmények alapot nyújtanak az alkalmazott technológiai paraméterek célorientált megválasztásához, valamint az alapanyagot jellemző, közvetlenül nem befolyásolható tényezők hatásának becsléséhez. A Pearson- és Spearman-korreláció, az LMG-indexek és a LASSO regresszió alkalmazása hatékony eszköznek bizonyult a főbb tendenciák feltárásában és a változók relatív szerepének értékelésében. Az eredmények ugyanakkor rámutatnak arra is, hogy az illóolaj kihozatala és összetétele több, egymással összefüggő technológiai, alapanyag- és környezeti tényező együttes hatására alakul ki.

6. fejezet

Tézispontok

1. **A műveleti paraméterek szerepének vizsgálata szuperkritikus extrakció esetén**

   Megvizsgáltam a *Lavandula angustifolia* szuperkritikus extrakciója során alkalmazott műveleti paraméterek — nyomás, hőmérséklet, oldószer-térfogatáram és koszolvens-mennyiség — hatását a kinyert illóolaj kihozatalára és összetételére. A paraméterek szerepének értékelésére kemometriai és statisztikai módszereket alkalmaztam, többek között Pearson-korrelációt, Spearman-féle rangkorrelációt, p-érték elemzést, LMG fontossági indexet és LASSO regressziót. Az alkalmazott modellek alapján, a vizsgált kísérleti tartományban megállapítottam, hogy a kihozatal alakulásában a nyomás és az oldószer térfogatárama bizonyult a legfontosabb változónak. Mindkét paraméter értékének növelése pozitívan befolyásolta az illóolaj hozamát. Az illóolaj összetételének elemzése alapján a nyomás és az extrakciós hőmérséklet mutatott jelentősebb kapcsolatot egyes komponensek mennyiségével. A két fő komponens esetében a nyomás pozitív összefüggést mutatott a linalool mennyiségével, míg a linalil-acetát mennyiségével épp ellentéteset. Az extrakciós hőmérséklet a linalool mennyiségével gyengébb negatív irányú tendenciát mutatott. Az oldószer térfogatárama az összetételre kisebb mértékű hatással volt, míg a koszolvens mennyisége a vizsgált tartományban nem bizonyult meghatározó változónak. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a vizsgált adathalmazban és kísérleti tartományban a műveleti paraméterek eltérő mértékben járulnak hozzá az illóolaj kihozatalának és összetételének változásához. Az alkalmazott modellekkel kapott változófontossági eredmények támogatják az extrakciós paraméterek előzetes értékelését és a további kísérletek tervezését az illóolaj tulajdonságainak befolyásolásához.

2. **Az alapanyag jellemzőinek szerepe a levendula illóolaj szuperkritikus extrakciója során**

   Megvizsgáltam a műveleti paraméterek mellett a *Lavandula angustifolia* alapanyag jellemzőit befolyásoló tényezők — az időjárási körülmények, a termőterület és a szüretelés óta eltelt idő — kapcsolatát a szuperkritikus extrakcióval nyert illóolaj kihozatalával és összetételével. Az összefüggések értékeléséhez Pearson-korrelációt, Spearman-féle rangkorrelációt, p-érték elemzést, LMG fontossági indexet és LASSO regressziót alkalmaztam. Az alkalmazott modellek eredményei alapján megállapítottam, hogy a vizsgált adathalmazban az alapanyag változékonyságát leíró tényezők a műveleti paramétereknél sok esetben nagyobb változófontosságot mutattak. Ez arra utal, hogy az alapanyag eredetéhez, tárolási idejéhez és termesztési körülményeihez kapcsolódó változékonyság a vizsgált adathalmazban befolyásolja a műveleti paraméterekkel összefüggő tendenciák értelmezését. A vizsgált adathalmaz alapján az extrakciós paraméterek közül a nyomás pozitív kapcsolatot mutatott a kihozatallal, míg az extrakciós hőmérséklet a vizsgált tartományban nem bizonyult meghatározó változónak. A termőterület a kihozatallal, valamint az α-pinén és a linalool mennyiségével mutatott korrelációt. A szüretelés és a feldolgozás között eltelt idő negatív irányú összefüggést jelzett a linalil-acetát mennyiségével. Az aggregált meteorológiai indikátorok közül a csapadékmennyiség a linalool és a 4-terpineol arányával, míg az átlagos hőmérséklet a β-cisz- és β-transz-ocimén mennyiségével korrelál. Az eredmények rámutatnak arra, hogy a szuperkritikus extrakcióval nyert levendula illóolaj kihozatala és kémiai profilja a vizsgált adathalmazban nem kizárólag a műveleti paraméterekkel magyarázható, hanem az alapanyag eredete, állási ideje és az időjárási indikátorok is fontos szerepet játszanak.

3. **Az alapanyagot befolyásoló tényezők szerepe vízgőzdesztilláció esetén**

   Megvizsgáltam a *Lavandula angustifolia* illóolaj vízgőzdesztillációval történő kinyerése során az alapanyagot befolyásoló tényezők — a szüretelés óta eltelt idő és az időjárási körülmények — kapcsolatát a kinyert illóolaj kihozatalával és összetételével. A paraméterek szerepének értékeléséhez Pearson-korrelációt, Spearman-féle rangkorrelációt és p-érték elemzést alkalmaztam. Az állási idő elemzése alapján megállapítottam, hogy a vizsgált adathalmazban negatív irányú korreláció mutatható ki a szüretelés óta eltelt idő és az illóolaj-kihozatal között. Az állási idő ugyancsak negatív kapcsolatot mutatott

egyes komponensek, különösen a linalool és a 4-terpineol mennyiségével. A linalil-acetát esetében a vizsgált tartományban nem lineáris jellegű változás volt megfigyelhető, amely alapján egy optimális állási időtartomány valószínűsíthető. Az időjárást jellemző aggregált indikátorok közül az átlagos hőmérséklet pozitív irányú összefüggést mutatott a linalool mennyiségével. A csapadékmennyiség szintén pozitív korrelációt jelzett a kihozatallal, valamint a linalool mennyiségével. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a vízgőzdesztillációval nyert illóolaj mennyisége és összetétele a vizsgált minták esetében összefüggésbe hozható az alapanyag előéletével és a termesztési időszak meteorológiai jellemzőivel. A vízgőzdesztillációs eredmények szuperkritikus extrakcióval kapott adatokkal való összevetése alapján megállapítottam, hogy az állási időhöz és az aggregált meteorológiai indikátorokhoz kapcsolódó tendenciák nem minden esetben azonos irányban és mértékben jelentkeztek a két kinyerési technológia esetében. Ez arra utal, hogy a vizsgált adathalmazon belül technológiafüggő különbségek figyelhetők meg az alapanyaghoz kötődő paraméterek és a kinyert illóolaj mennyiségi, illetve összetételi jellemzői között.

4. **Levendulavíz vizsgálatára alkalmas analitikai módszer kidolgozása**

   Kidolgoztam egy UV–Vis spektrofotometrián és PLS-regresszión alapuló gyors, egyszerű és költséghatékony becslési módszert a levendula illóolaj-kinyerése során melléktermékként keletkező levendulavíz olajos komponenseinek vizsgálatára. A módszerfejlesztéshez különböző származású, valamint ipari és laboratóriumi körülmények között keletkezett levendulavíz-mintákat használtam. A mintákat különböző szerves oldószerekkel extraháltam, az extraktumok összetételét gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg, majd felvettem az extraktumok és raffinátumok UV–Vis spektrumait. A kromatográfiás és spektroszkópiai adatokból kalibrációs adatbázist hoztam létre, majd PLS-regressziós modellt építettem a levendulavízben található olajos komponensek mennyiségének becslésére. Megállapítottam, hogy a kidolgozott UV–Vis/PLS-alapú módszer az adatbázis által lefedett mintatípusok, koncentrációtartományok és mérési körülmények esetében alkalmas a levendulavízben található egyes értékes komponensek mennyiségének gyors becslésére. A módszer nem általános GC-helyettesítő eljárásként, hanem elsősorban előzetes szűrő- és minőségellenőrzési eljárásként alkalmazható, amely támogathatja a minták gyors összehasonlítását és a további részletes kromatográfiás vizsgálatok szükségességének megítélését.

7. fejezet

Theses points

1. **Investigation of the role of operating parameters in supercritical fluid extraction**

   I investigated the effects of the operating parameters applied during the supercritical fluid extraction of *Lavandula angustifolia* — pressure, temperature, solvent flow rate, and cosolvent amount — on the yield and composition of the extracted essential oil. Chemometric and statistical methods were applied to evaluate the role of these parameters, including Pearson correlation, Spearman rank correlation, p-value analysis, the LMG relative importance index, and LASSO regression. Based on the applied models, I established that, within the investigated experimental range, pressure and solvent volumetric flow rate were the most important variables affecting the essential oil yield. Increasing either parameter had a positive effect on the yield. Analysis of the essential oil composition showed that pressure and extraction temperature exhibited the strongest relationships with the amounts of certain components. For the two major components, pressure showed a positive relationship with the amount of linalool, whereas the opposite relationship was observed for linalyl acetate. Extraction temperature showed a weaker negative trend with the amount of linalool. Solvent flow rate had a smaller effect on the composition, while the amount of cosolvent was not found to be a determining variable within the investigated range. Based on the results, I established that, within the investigated dataset and experimental range, the operating parameters contribute to changes in essential oil yield and composition to different extents. The variable-importance results obtained with the applied models can support the preliminary evaluation of extraction parameters and the design of further experiments aimed at influencing the properties of the essential oil.

2. **Role of raw material characteristics in the supercritical fluid extraction of lavender essential oil**

   In addition to the operating parameters, I investigated the relationships between factors affecting the characteristics of the *Lavandula angustifolia* raw material — weather conditions, cultivation, and time elapsed since harvesting — and the yield and composition of the essential oil obtained by supercritical fluid extraction. Pearson correlation, Spearman rank correlation, p-value analysis, the LMG relative importance index, and LASSO regression were applied to evaluate these relationships. Based on the results of the applied models, I established that, within the investigated dataset, factors describing raw material variability showed greater variable importance than the operating parameters in many cases. This indicates that variability associated with the origin, storage time, and cultivation conditions of the raw material influences the interpretation of trends related to the operating parameters within the investigated dataset. Based on the dataset, among the extraction parameters, pressure showed a positive relationship with the yield, whereas extraction temperature was not found to be a determining variable within the investigated range. The cultivation site showed correlations with the yield and with the amounts of α-pinene and linalool. The time elapsed between harvesting and processing showed a negative relationship with the amount of linalyl acetate. Among the aggregated meteorological indicators, precipitation correlated with the proportions of linalool and 4-terpineol, whereas average temperature correlated with the amounts of β-cis- and β-trans-ocimene. The results demonstrate that, within the investigated dataset, the yield and chemical profile of lavender essential oil obtained by supercritical fluid extraction cannot be explained solely by the operating parameters; the origin of the raw material, the time elapsed since harvesting, and meteorological indicators also play important roles.

3. **Role of factors affecting the raw material during steam distillation**

   I investigated the relationships between factors affecting the raw material — particularly the time elapsed since harvesting and weather conditions — and the yield and composition of *Lavandula angustifolia* essential oil obtained by steam distillation. Pearson correlation, Spearman rank correlation, and p-value analysis were applied to evaluate the role of these parameters. Analysis of the time elapsed since harvesting showed that, within the investigated dataset, a negative correlation could be identified between the time elapsed since harvesting and the essential oil yield. The elapsed

time also showed negative relationships with the amounts of certain components, particularly linalool and 4-terpineol. In the case of linalyl acetate, a nonlinear change was observed within the investigated range, suggesting the possible existence of an optimal storage-time range. Among the aggregated meteorological indicators characterizing the weather conditions, average temperature showed a positive relationship with the amount of linalool. Precipitation also showed a positive correlation with both the yield and the amount of linalool. These results indicate that, for the investigated samples, the quantity and composition of the essential oil obtained by steam distillation are related to the history of the raw material and the meteorological characteristics of the cultivation period. By comparing the steam distillation results with the data obtained by supercritical fluid extraction, I established that the trends associated with the time elapsed since harvesting and the aggregated meteorological indicators did not always appear in the same direction or to the same extent for the two extraction technologies. This indicates that, within the investigated dataset, technology-dependent differences can be observed in the relationships between raw-material-related parameters and the quantitative and compositional characteristics of the extracted essential oil.

4. **Development of an analytical method for the examination of lavender hydrosol**

   I developed a rapid, simple, and cost-effective estimation method based on UV–Vis spectrophotometry and PLS regression for the analysis of the oily components of lavender hydrosol generated as a by-product during lavender essential oil production. Lavender hydrosol samples of different origins and generated under both industrial and laboratory conditions were used for method development. The samples were extracted using different organic solvents, the compositions of the extracts were determined by gas chromatography, and the UV–Vis spectra of the extracts and raffinates were subsequently recorded. A calibration database was created from the chromatographic and spectroscopic data, and a PLS regression model was developed to estimate the amounts of essential components present in the lavender hydrosol. I established that, for the sample types, concentration ranges, and measurement conditions covered by the calibration database, the developed UV–Vis/PLS-based method is suitable for the rapid estimation of the amounts of certain valuable components present in lavender hydrosol. The method is not intended as a general replacement for GC analysis, but rather as a preliminary screening and quality-control procedure that can support the

rapid comparison of samples and assist in determining the need for further detailed chromatographic analyses.

8. fejezet

Publikációk

Folyóiratban megjelent cikkek

- Preiner, S., Tarcsay, B. L., Juhász, C. J., Pethő, D., & Miskolczi, N. (2025). Identifying key parameters to maximize lavender essential oil components during supercritical extraction using machine learning models. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 110523. DOI: 10.1016/j.cep.2025.110523
- Preiner, S., Tarcsay, B. L., Pethő, D., & Miskolczi, N. (2025). Lavender hydrosol analysis using UV spectroscopy data and partial least squares regression. MethodsX, 14, 103304. DOI: 10.1016/j.mex.2025.103304
- Preiner, S., Petho, D., & Miskolczi, N. (2025). Effect of the Supercritical Extraction Parameters on Lavender Essential Oil Yield and Composition. Chemical Engineering Transactions, 117, 937-942. DOI: 10.3303/CET25117157
- Nagy, R., Bejczi, R., & Preiner, S. (2026). Investigation of the Influence of Mixer in the Synthesis of Biodegradable Derivates of Fatty Acids. Results in Engineering, 111280. DOI: 10.1016/j.rineng.2026.111280

Konferencia részvételek

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: Levendula illóolaj előállítás szuperkritikus extrakcióval, Műszaki kémiai napok, Veszprém, 2022. április 26-28.

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: Paraméterváltoztatás hatása a szuperkritikus extrakcióval kinyert levendula illóolaj mennyiségére és minőségére, PhD hallgatók anyagtudományi napja XXII., Veszprém, 2022. november 14.

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: A levendula illóolaj-tartalmának és minőségének változása a betakarítást követően, Műszaki kémiai napok, Veszprém, 2023. április 18-20.

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: Effect of the environmental phenomena and elapsed time since harvesting on the quality and quantity of extracted lavender oil, SSCHE, Tatranské Matliare, Szlovákia, 2024. 05. 20-24.

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: Levendula illóolaj kinyerése különböző módszerekkel, PhD hallgatók anyagtudományi napja XXIV., Veszprém, 2024. november 18.

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: A kinyerés módjának és a környezeti körülményeknek a hatása a levendula illóolajra, Műszaki kémiai napok, Veszprém, 2025. április 15-17.

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: A vízgőzdesztilláció és a szuperkritikus extrakció hatékonyságának vizsgálata levendula illóolaj kinyerésére, XVIII. Szent-Györgyi Albert konferencia, Budapest, 2025. május 9-10.

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: Optimization of lavender essential oil extraction: Method comparison and identification of key parameters, 51st International Conference of SSCHE, Hotel DRUŽBA, Jasná, Demänovská Dolina, Szlovákia, Szlovákia, 2025. május 27-30.

- Preiner S., Pethő D., Miskolczi N.: Effect of the supercritical extraction parameters on lavender essential oil yield and composition,iCheap 17, Firenze, Olaszország, 2025.06.29-07.02.

Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Pethő Dórának és Dr. Miskolczi Norbertnek a kutatómunka, valamint a dolgozat összeállítása során nyújtott segítségüket és szakmai támogatásukat. Köszönetet szeretnék mondani a Tihanyi Levendulaolaj Kft.-nek a képzésem során nyújtott támogatásukért és együttműködésükért. Köszönöm Dr. Szabóné Dr. Ravasz Bernadettnek és Ürmös Istvánnénak a gázkromatográfiás vizsgálatokban nyújtott segítséget, valamint Dr. Tarcsay Bálint Leventének, Juhász Csenge Juditnak és Dr. Virág Lillának a módszerek kidolgozásában és a kísérletek elvégzésében nyújtott segítségüket, mellyel hozzájárultak a kutatómunkámhoz. Ezen felül szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak az egész képzés során kapott támogatást.

Irodalomjegyzék

[1] B Sharmeen Jugreet, Shanoo Suroowan, RR Kannan Rengasamy, and M Fawzi Mahomoodally. Chemistry, bioactivities, mode of action and industrial applications of essential oils. *Trends in Food Science & Technology*, 101:89–105, 2020.

[2] Tihanyi Levendulaplánta. A tihanyi levendula története. https://tihanyilevendulapalanta.hu/tihanyi-levendula-tortenete/. Megtekintve: 2026.01.22.

[3] Seran Kırkıncı, Yusuf Can Gercek, Fatma Nur Baştürk, Nazlıcan Yıldırım, Betül Gıdık, and Nesrin Ecem Bayram. Evaluation of lavender essential oils and by-products using microwave hydrodistillation and conventional hydrodistillation. *Scientific Reports*, 14(1):20922, 2024.

[4] Freddy Valderrama and Fredy Ruiz. An optimal control approach to steam distillation of essential oils from aromatic plants. *Computers & Chemical Engineering*, 117:25–31, 2018.

[5] Vaibhav Shinde and Kakasaheb Mahadik. Supercritical fluid extraction: A new technology to herbals. *Int. J. Herb. Med*, 7(1):27–34, 2019.

[6] Anthony A Clifford and John R Williams. Introduction to supercritical fluids and their applications. In *Supercritical fluid methods and protocols*, pages 1–16. Springer, 2000.

[7] Mariam Koleilat, Karim Raafat, Abdalla El-Lakany, and Maha Aboul-Ela. Designing monographs for rosmarinus officinalis l. and lavandula angustifolia l.: two lebanese species with significant medicinal potentials. *Pharmacognosy Journal*, 9(4), 2017.

[8] Tiziana Fornari, Gonzalo Vicente, Erika Vázquez, Mónica R García-Risco, and Guillermo Reglero. Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography A*, 1250:34–48, 2012.

[9] Ana Clara Aprotosoaie, Elvira Gille, Adriana Trifan, Vlad Simon Luca, and Anca Miron. Essential oils of lavandula genus: a systematic review of their chemistry. *Phytochemistry Reviews*, 16:761–799, 2017.

[10] Mónica Zuzarte and Lígia Salgueiro. Essential oils chemistry. *Bioactive essential oils and cancer*, pages 19–61, 2015.

[11] Amit Kumar Pandey, Prafulla Kumar, MJ Saxena, and Prabhakar Maurya. Distribution of aromatic plants in the world and their properties. In *Feed additives*, pages 89–114. Elsevier, 2020.

[12] K Hüsnü, Can Başer, and Fatih Demirci. Chemistry of essential oils. In *Flavours and fragrances: chemistry, bioprocessing and sustainability*, pages 43–86. Springer, 2007.

[13] Muhammad Asif Hanif, Shafaq Nisar, Ghufrana Samin Khan, Zahid Mushtaq, and Muhammad Zubair. Essential oils. *Essential oil research: trends in biosynthesis, analytics, industrial applications and biotechnological production*, pages 3–17, 2019.

[14] Kanza Saeed, Imran Pasha, Muhammad Farhan Jahangir Chughtai, Zaryab Ali, Hina Bukhari, and Muhammad Zuhair. Application of essential oils in food industry: challenges and innovation. *Journal of Essential Oil Research*, 34(2):97–110, 2022.

[15] Namrata Dagli, Rushabh Dagli, Rasha Said Mahmoud, and Kusai Baroudi. Essential oils, their therapeutic properties, and implication in dentistry: A review. *Journal of International Society of Preventive and Community Dentistry*, 5(5):335–340, 2015.

[16] Hazem S Elshafie and Ippolito Camele. An overview of the biological effects of some mediterranean essential oils on human health. *BioMed research international*, 2017(1):9268468, 2017.

[17] Muhammad Irshad, Muhammad Ali Subhani, Saqib Ali, and Amjad Hussain. Biological importance of essential oils. In *Essential Oils-Oils of Nature*. IntechOpen, 2019.

[18] Damião P De Sousa, Renan Oliveira S Damasceno, Riccardo Amorati, Hatem A Elshabrawy, Ricardo D De Castro, Daniel P Bezerra, Vitória Regina V Nunes, Rebeca C Gomes, and Tamires C Lima. Essential oils: Chemistry and pharmacological activities. *Biomolecules*, 13(7):1144, 2023.

[19] Imaël Henri Nestor Bassolé and H Rodolfo Juliani. Essential oils in combination and their antimicrobial properties. *Molecules*, 17(4):3989–4006, 2012.

[20] Milica Aćimović. Essential oils: Inhalation aromatherapy—a comprehensive review. *J Agron Technol Eng Manag*, 4(2):547–57, 2021.

[21] Erich Schmidt. Production of essential oils. In *Handbook of essential oils*, pages 125–160. CRC Press, 2020.

[22] Cinzia Barbieri, Patrizia Borsotto, et al. Essential oils: market and legislation. *Potential of essential oils*, 77725, 2018.

[23] Fortune business insights. `https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/essential-oils-market-101063`. Megtekintve: 2025.04.03.

[24] Verified market research. `https://www.verifiedmarketresearch.com/product/global-essential-oils-market-size-and-forecast/`. Megtekintve: 2025.04.03.

[25] MT Lis-Balchin. Lavender. In *Handbook of herbs and spices*, pages 329–347. Elsevier, 2012.

[26] Maria Lis-Balchin. *Lavender: the genus Lavandula*. CRC press, 2002.

[27] Katarzyna Pokajewicz, Marietta Białoń, Liudmyla Svydenko, Roman Fedin, and Nataliia Hudz. Chemical composition of the essential oil of the new cultivars of lavandula angustifolia mill. bred in ukraine. *Molecules*, 26(18):5681, 2021.

[28] Fatma Handan Giray. An analysis of world lavender oil markets and lessons for turkey. *Journal of essential oil bearing plants*, 21(6):1612–1623, 2018.

[29] Şeyda Kıvrak. Essential oil composition and antioxidant activities of eight cultivars of lavender and lavandin from western anatolia. *Industrial Crops and Products*, 117:88–96, 2018.

[30] Sara Hedayati, Mohammad Tarahi, Arghavan Madani, Seyed Mohammad Mazloomi, and Mohammad Hashem Hashempur. Towards a greener future: Sustainable innovations in the extraction of lavender (lavandula spp.) essential oil. *Foods*, 14(1):100, 2025.

[31] Zuobing Xiao, Qi Li, Yunwei Niu, Xuan Zhou, Junhua Liu, Yingbo Xu, and Zhiqiang Xu. Odor-active compounds of different lavender essential oils and their correlation with sensory attributes. *Industrial Crops and Products*, 108:748–755, 2017.

[32] Onyoo Yoo and Sin-Ae Park. Anxiety-reducing effects of lavender essential oil inhalation: a systematic review. In *Healthcare*, volume 11, page 2978. MDPI, 2023.

[33] Myoungsuk Kim, Eun Sook Nam, Yongmi Lee, and Hyun-Ju Kang. Effects of lavender on anxiety, depression, and physiological parameters: Systematic review and meta-analysis. *Asian nursing research*, 15(5):279–290, 2021.

[34] Rebecca Wells, Felisha Truong, Ayelign M Adal, Lukman S Sarker, and Soheil S Mahmoud. Lavandula essential oils: a current review of applications in medicinal, food, and cosmetic industries of lavender. *Natural Product Communications*, 13(10):1934578X1801301038, 2018.

[35] Daniela Radu, Petru Alexe, and Nicoleta Stănciuc. Overview on the potential role of phytochemicals from lavender as functional ingredients. *The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati. Fascicle VI-Food Technology*, 44(2):173–188, 2020.

[36] Khalid Rehman Hakeem. *The global floriculture industry: shifting directions, new trends, and future prospects*. CRC Press, 2020.

[37] Marwan MA Rashed, Fangkai Han, Abduljalil DS Ghaleb, Nina Bao, Zeng Dong, Ke-Feng Zhai, Sallah A Al Hashedi, Lin Lin, and Seid Mahdi Jafari. Traceability, authentication, and quality control of food-grade lavender essential oil: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, page 103466, 2025.

[38] Katarzyna Pokajewicz, Darya Lamaka, Piotr P Wieczorek, Olga Bortkiewicz, and Emil Paluch. Lavender essential oil market integrity: A comprehensive study of commercial lavandula angustifolia essential oils adulteration and assessment of industrial standards. *Industrial Crops and Products*, 222:119744, 2024.

[39] E Détár, É Zámboriné Németh, and Zs Pluhár. Antioxidant capacity and total polyphenol content of lavandula cultivars at different growing areas in hungary. *International Journal of Horticultural Science*, 26:65–69, 2020.

[40] Enikő Détár, Éva Zámboriné Németh, Beáta Gosztola, Ildikó Demján, and Zsuzsanna Pluhár. Effects of variety and growth year on the essential oil properties of lavender (lavandula angustifolia mill.) and lavandin (lavandula x intermedia emeric ex loisel.). *Biochemical Systematics and Ecology*, 90:104020, 2020.

[41] Anna Végh, Tímea Bencsik, Péter Molnár, Andrea Böszörményi, Éva Lemberkovics, Krisztina Kovács, Béla Kocsis, and Györgyi Horváth. Composition and antipseudomonal effect of essential oils isolated from different lavender species. *Natural product communications*, 7(10):1934578X1200701039, 2012.

[42] Hasan Yalcin. The effect of harvest time on the bioactive properties and volatile components of lavender (lavandula officinalis). *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 2017.

[43] J Lammerink, AR Wallace, and NG Porter. Effects of harvest time and postharvest drying on oil from lavandin (lavandula× intermedia). *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 17(4):315–326, 1989.

[44] E Détár, É Zámbori-Németh, B Gosztola, A Harmath, M Ladányi, and Zs Pluhár. Ontogenesis and harvest time are crucial for high quality lavender–role of the flower development in essential oil properties. *Industrial Crops and Products*, 163:113334, 2021.

[45] Valtcho D Zheljazkov, Tess Astatkie, and Alexander N Hristov. Lavender and hyssop productivity, oil content, and bioactivity as a function of harvest time and drying. *Industrial Crops and Products*, 36(1):222–228, 2012.

[46] Çiğdem Kuş and Mehmet Emin Duru. Effect of post-harvest drying times on chemical components of essential oils of lavandula angustifolia and l. intermedia species. *European Journal of Science and Technology*, 21:501–505, 2021.

[47] Elena Dušková, Karel Dušek, Přemysl Indrák, and Kateřina Smékalová. Postharvest changes in essential oil content and quality of lavender flowers. *Industrial Crops and Products*, 79:225–231, 2016.

[48] Montserrat Fernández-Sestelo and José M Carrillo. Environmental effects on yield and composition of essential oil in wild populations of spike lavender (lavandula latifolia medik.). *Agriculture*, 10(12):626, 2020.

[49] Milica Aćimović, Biljana Lončar, Jovana Stanković Jeremić, Mirjana Cvetković, Lato Pezo, Milada Pezo, Marina Todosijević, and Vele Tešević. Weather conditions influence on lavandin essential oil and hydrolate quality. *Horticulturae*, 8(4):281, 2022.

[50] Andrzej Sałata, Halina Buczkowska, and Renata Nurzyńska-Wierdak. Yield, essential oil content, and quality performance of lavandula angustifolia leaves, as affected by supplementary irrigation and drying methods. *Agriculture*, 10(12):590, 2020.

[51] CN Hassiotis, F Ntana, DM Lazari, S Poulios, and KE Vlachonasios. Environmental and developmental factors affect essential oil production and quality of lavandula angustifolia during flowering period. *Industrial crops and products*, 62:359–366, 2014.

[52] Alexandros Ch Stratakos and Anastasios Koidis. Methods for extracting essential oils. *Essential oils in food preservation, flavor and safety*, pages 31–38, 2016.

[53] A El Asbahani, Karim Miladi, Waisudin Badri, M Sala, EH Aït Addi, Hervé Casabianca, Abdelhamid El Mousadik, Daniel Hartmann, A Jilale, FNR Renaud, et al. Essential oils: From extraction to encapsulation. *International journal of pharmaceutics*, 483(1-2):220–243, 2015.

[54] Aurore Filly, Anne Sylvie Fabiano-Tixier, Céline Louis, Xavier Fernandez, and Farid Chemat. Water as a green solvent combined with different techniques for extraction of essential oil from lavender flowers. *Comptes Rendus. Chimie*, 19(6):707–717, 2016.

[55] Ying Li, Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Farid Chemat, et al. *Essential oils as reagents in green chemistry*, volume 1. Springer, 2014.

[56] Sandrine Périno-Issartier, Christian Ginies, Giancarlo Cravotto, and Farid Chemat. A comparison of essential oils obtained from lavandin via different extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation. *Journal of Chromatography A*, 1305:41–47, 2013.

[57] Aleksandra B Perović, Ivana T Karabegović, Miljana S Krstić, Ana V Veličković, Jelena M Avramović, Bojana R Danilović, and Vlada B Veljković. Novel hydrodistillation and steam distillation methods of essential oil recovery from lavender: A comprehensive review. *Industrial Crops and Products*, 211:118244, 2024.

[58] Aleksandra Perović, Mihajlo Z Stanković, Vlada B Veljković, Milan D Kostić, and Olivera S Stamenković. A further study of the kinetics and optimization of the essential oil hydrodistillation from lavender flowers. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 29:126–130, 2021.

[59] E Cséfalvay, A Deák, T Farkas, L Hanák, LT Mika, P Mizsey, J Sawinsky, B Simándi, T Szánya, E Székely, et al. Vegyipari műveletek ii., anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok, 2011.

[60] EFK Denny. Distillation of the lavender type oils: theory and practice. In *Lavender*, pages 114–130. CRC Press, 2002.

[61] Cláudia S Tavares, José A Gameiro, Luisa B Roseiro, and A Cristina Figueiredo. Hydrolates: A review on their volatiles composition, biological properties and potential uses. *Phytochemistry Reviews*, 21(5):1661–1737, 2022.

[62] Krzysztof B Śmigielski, Renata Prusinowska, Krzysztof Krosowiak, and Magdalena Sikora. Comparison of qualitative and quantitative chemical composition of hydrolate and essential oils of lavender (lavandula angustifolia). *Journal of essential oil research*, 25(4):291–299, 2013.

[63] Renata Prusinowska, Krzysztof Śmigielski, Agnieszka Stobiecka, and Alina Kunicka-Styczyńska. Hydrolates from lavender (lavandula angustifolia)–their chemical composition as well as aromatic, antimicrobial and antioxidant properties. *Natural product research*, 30(4):386–393, 2016.

[64] Renata Prusinowska and Krzysztof B Smigielski. Hydrosols from lavender (lavandula angustifolia)-determination of the chemical composition using dispersive liquid-liquid microextraction (dllme). *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 18(3):519–528, 2015.

[65] Maria Cantor, Natalia Vlas, Zsolt Szekely-Varga, Denisa Jucan, and Adrian Zaharia. The influence of distillation time and the flowering phenophase on quantity and quality of the essential oil of lavandula angustifolia cv.'codreanca'. *Romanian Biotechnological Letters*, 23(6):14146, 2018.

[66] Aneta Wesołowska, Dorota Jadczak, and Karolina Zyburtowicz. Influence of distillation time and distillation apparatus on the chemical composition and quality of lavandula angustifolia mill. essential oil. *Polish Journal of Chemical Technology*, 25(4):36–43, 2023.

[67] Emir Soltanbeigi and Hasan Maral. Volatile oil content and composition in fresh and dried lavandula species: The impact of distillation time. *Biochemical Systematics and Ecology*, 123:105066, 2025.

[68] Nımet Kara and Hasan Baydar. Influence of distillation time and fractions on essential oil content and composition of lavandin (lavandula× intermedia emeric ex loisel.). *Crops*, 14:1128–1134, 2013.

[69] A Wesolowska, DOROTA Jadczak, and Monika Grzeszczuk. Influence of distillation time on the content and composition of essential oil isolated from lavender (lavandula angustifolia mill.). *Herba Polonica*, 56(3), 2010.

[70] Valtcho D Zheljazkov, Charles L Cantrell, Tess Astatkie, and Ekaterina Jeliazkova. Distillation time effect on lavender essential oil yield and composition. *Journal of oleo science*, 62(4):195–199, 2013.

[71] Marina Cvjetko Bubalo, Senka Vidović, Ivana Radojčić Redovniković, and Stela Jokić. New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents. *Food and Bioproducts Processing*, 109:52–73, 2018.

[72] E Ibáñez, J Mendiola, and M Castro-Puyana. Supercritical fluid extraction. encyclopedia of food and health, 2016.

[73] Mohammad Yousefi, Mehdi Rahimi-Nasrabadi, Seied Mahdi Pourmortazavi, Marcin Wysokowski, Teofil Jesionowski, Hermann Ehrlich, and Somayeh Mirsadeghi. Supercritical fluid extraction of essential oils. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118:182–193, 2019.

[74] E Cruz-Sánchez, JM García-Vargas, I Gracia, JF Rodriguez, and MT García. Supercritical co2 extraction of lavender flower with antioxidant activity: Laboratory to a large scale optimization process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 157:105404, 2024.

[75] Luu Thai Danh, Ngo Duy Anh Triet, Jian Zhao, Raffaella Mammucari, Neil Foster, et al. Antioxidant activity, yield and chemical composition of lavender essential oil extracted by supercritical co2. *The Journal of Supercritical Fluids*, 70:27–34, 2012.

[76] Katarzyna Tyśkiewicz, Marcin Konkol, and Edward Rój. Supercritical carbon dioxide (scco2) extraction of phenolic compounds from lavender (lavandula angustifolia) flowers: A box-behnken experimental optimization. *Molecules*, 24(18):3354, 2019.

[77] Igor Jerković, Maja Molnar, Senka Vidović, Jelena Vladić, and Stela Jokić. Supercritical co2 extraction of lavandula angustifolia mill. flowers: optimisation of oxygenated monoterpenes, coumarin and herniarin content. *Phytochemical analysis*, 28(6):558–566, 2017.

[78] CM Cook and T Lanaras. Essential oils: isolation, production and uses. 2016.

[79] B Sankarikutty and CS Narayanan. Essential oils| isolation and production. 2003.

[80] Fatima Reyes-Jurado, Avelina Franco-Vega, Nelly Ramírez-Corona, Enrique Palou, and Aurelio López-Malo. Essential oils: antimicrobial activities, extraction methods, and their modeling. *Food Engineering Reviews*, 7(3):275–297, 2015.

[81] Attila Nagy. Klasszikus és kvantum gépi tanulás dióhéjban. 2022.

[82] Daniel de Oliveira Miranda, Miller Santos Ferreira, Albert Katchborian-Neto, Renato Almeida de Oliveira, João L Baldim, Tiago Branquinho Oliveira, Danielle Ferreira Dias, Daniela A Chagas-Paula, and Marisi Gomes Soares. Machine learning decision tree-based models for predicting the antibacterial activity of lamiaceae essential oils against staphylococcus aureus. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 140:109116, 2025.

[83] Alvaro Cortes Cabrera and Jose M Prieto. Application of artificial neural networks to the prediction of the antioxidant activity of essential oils in two experimental in vitro models. *Food Chemistry*, 118(1):141–146, 2010.

[84] Noha E El-Attar, Mohamed K Hassan, Othman A Alghamdi, and Wael A Awad. Deep learning model for classification and bioactivity prediction of essential oil-producing plants from egypt. *Scientific Reports*, 10(1):21349, 2020.

[85] Mathieu Daynac, Alvaro Cortes-Cabrera, and Jose M Prieto. Application of artificial intelligence to the prediction of the antimicrobial activity of essential oils. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2015(1):561024, 2015.

[86] Lato Pezo, Biljana Lončar, Olja Šovljanski, Ana Tomić, Vanja Travičić, Milada Pezo, and Milica Aćimović. Agricultural parameters and essential oil content composition prediction of aniseed, based on growing year, locality and fertilization type—an artificial neural network approach. *Life*, 12(11):1722, 2022.

[87] Mohsen Niazian, Seyed Ahmad Sadat-Noori, and Moslem Abdipour. Artificial neural network and multiple regression analysis models to predict essential oil content of ajowan (carum copticum l.). *Journal of applied research on medicinal and aromatic plants*, 9:124–131, 2018.

[88] Mamunur Rashid, Bifta Sama Bari, Yusri Yusup, Mohamad Anuar Kamaruddin, and Nuzhat Khan. A comprehensive review of crop yield prediction using machine learning

approaches with special emphasis on palm oil yield prediction. *IEEE access*, 9:63406–63439, 2021.

[89] Nuzhat Khan, Mohamad Anuar Kamaruddin, Usman Ullah Sheikh, Mohd Hafiz Zawawi, Yusri Yusup, Muhammed Paend Bakht, and Norazian Mohamed Noor. Prediction of oil palm yield using machine learning in the perspective of fluctuating weather and soil moisture conditions: Evaluation of a generic workflow. *Plants*, 11(13):1697, 2022.

[90] Yuhao Ang, Helmi Zulhaidi Mohd Shafri, Yang Ping Lee, Shahrul Azman Bakar, Haryati Abidin, Mohd Umar Ubaydah Mohd Junaidi, Shaiful Jahari Hashim, Nik Norasma Che'Ya, Mohd Roshdi Hassan, Hwee San Lim, et al. Oil palm yield prediction across blocks from multi-source data using machine learning and deep learning. *Earth Science Informatics*, 15(4):2349–2367, 2022.

[91] Manoj Kanti Debnath et al. Statistical and machine learning models for location-specific crop yield prediction using weather indices. *International Journal of Biometeorology*, pages 1–23, 2024.

[92] Amit Kumar Srivastava, Nima Safaei, Saeed Khaki, Gina Lopez, Wenzhi Zeng, Frank Ewert, Thomas Gaiser, and Jaber Rahimi. Winter wheat yield prediction using convolutional neural networks from environmental and phenological data. *Scientific reports*, 12(1):3215, 2022.

[93] Sandra E Fajardo Muñoz, Anthony J Freire Castro, Michael I Mejía Garzón, Galo J Páez Fajardo, and Galo J Páez Gracia. Artificial intelligence models for yield efficiency optimization, prediction, and production scalability of essential oil extraction processes from citrus fruit exocarps. *Frontiers in Chemical Engineering*, 4:1055744, 2023.

[94] Hongxiang Yang, Xiangzhou Li, and Liqun Shen. An approach for extracting essential oils from cinnamomum camphora leaves: genetic algorithms and artificial neural network models for improving yield and extraction mechanism. *Chemical Papers*, 78(11):6457–6469, 2024.

[95] Mohammad Izadifar and Farzad Abdolahi. Comparison between neural network and mathematical modeling of supercritical co2 extraction of black pepper essential oil. *The Journal of supercritical fluids*, 38(1):37–43, 2006.

[96] Sarah Diana Isnin and Sitinoor Adeib Idris. Yield prediction of supercritical fluid extraction of nigella sativa using neutral networks. *Scientific Research Journal*, 22:107–119, 2025.

[97] Ali Asif Khan, Sadaf Zaidi, Fazil Qureshi, Mohammad Yusuf, Abdullah A Al-Kahtani, Hesam Kamyab, Manish Gupta, Bidhan Pandit, Harjot Singh Gill, and Hussameldin Ibrahim. Response surface optimization and support vector regression modeling of microwave-assisted essential oil extraction from cumin seeds. *Industrial Crops and Products*, 208:117895, 2024.

[98] Paniz Salimi Babamiri, Bahman Zarenezhad, and Maryam Khajenoori. Artificial neural network models for forecasting the extracted yield of essential oils from curcuma longa l. by hydro-distillation. *Chemical Product and Process Modeling*, 19(5):847–864, 2024.

[99] Hamed Karami, Saeed Karami Chemeh, Vahid Azizi, Hooman Sharifnasab, Jose Ramos, and Mohammed Kamruzzaman. Gas sensor-based machine learning approaches for characterizing tarragon aroma and essential oil under various drying conditions. *Sensors and Actuators A: Physical*, 365:114827, 2024.

[100] OM Ibrahim. A comparison of methods for assessing the relative importance of input variables in artificial neural networks. *Journal of applied sciences research*, 9(11):5692–5700, 2013.

[101] Jan Hauke and Tomasz Kossowski. Comparison of values of pearson's and spearman's correlation coefficients on the same sets of data. *Quaestiones geographicae*, 30(2):87–93, 2011.

[102] Dominic Edelmann, Tamás F Móri, and Gábor J Székely. On relationships between the pearson and the distance correlation coefficients. *Statistics & probability letters*, 169:108960, 2021.

[103] Monica Franzese, Antonella Iuliano, et al. Correlation analysis. In *Encyclopedia of bioinformatics and computational biology: ABC of bioinformatics*, volume 1, pages 706–721. Elsevier, 2018.

[104] Laura Clouvel, Bertrand Iooss, Vincent Chabridon, Marouane Il Idrissi, and Frédérique Robin. An overview of variance-based importance measures in the linear regression context: comparative analyses and numerical tests. 2024.

[105] Ramakrishnan Muthukrishnan and RLASSO Rohini. Lasso: A feature selection technique in predictive modeling for machine learning. In *2016 IEEE international conference on advances in computer applications (ICACA)*, pages 18–20. Ieee, 2016.

[106] Jonas Ranstam and Jonathan A Cook. Lasso regression. *Journal of British Surgery*, 105(10):1348–1348, 2018.

[107] Svante Wold, Michael Sjöström, and Lennart Eriksson. Pls-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 58(2):109–130, 2001.

[108] Keshav Kumar. Partial least square (pls) analysis: Most favorite tool in chemometrics to build a calibration model. *Resonance*, 26(3):429–442, 2021.

[109] Hervé Abdi. Partial least square regression (pls regression). *Encyclopedia for research methods for the social sciences*, 6(4):792–795, 2003.

[110] Manuel G. Cerpa, Rafael B. Mato, and María José Cocero. Modeling steam distillation of essential oils: Application to lavandin super oil. *AIChE Journal*, 54(4):909–917, 2008.

Mellékletek

1. MELLÉKLET. Az első mérési sorozatnál alkalmazott mérési mátrix

EtOH [V/V%]/$\dot{V}$ [ml/perc]	Nyomás [bar]/Hőmérséklet [°C]			
	100/40	100/50	150/40	150/50
1/4	SC11	SC110	SC119	SC128
1/6	SC12	SC111	SC120	SC129
1/8	SC13	SC112	SC121	SC130
2/4	SC14, SC37	SC113, SC40	SC122	SC131
2/6	SC15, SC38	SC114, SC41	SC123	SC132
2/8	SC16, SC39	SC115, SC42	SC124	SC133
3/4	SC17	SC116	SC125	SC134
3/6	SC18	SC117	SC126	SC135
3/8	SC19	SC118	SC127	SC136

2. MELLÉKLET. A második mérési sorozatnál alkalmazott mérési mátrix

Szüretelés éve	Hőmérséklet [°C]	Nyomás [bar]		
		100	150	200
2021	40	SC21, SC210	SC22, SC211	SC23, SC212
	50	SC24, SC213	SC25, SC214	SC26, SC215
	60	SC27, SC216	SC28, SC217	SC29, SC218
2022	40	SC219	SC220	SC221
	50	SC222	SC223	SC224
	60	SC225	SC226	SC227
2023	40	SC228	SC229	SC230
	50	SC231	SC232	SC233
	60	SC234	SC235	SC236
2024	40	SC237	SC238	SC239
	50	SC240	SC241	SC242
	60	SC243	SC244	SC245
2025	40	SC246	SC247	SC248
	50	SC249	SC250	SC251
	60	SC252	SC253	SC254

- Az SC21-SC29-es minták származási helye: Tihany, állási ideje 10 hónap.
- Az SC210-SC218-as minták származási helye Tamási, állási ideje 20 hónap.
- Az SC219-SC227-es minták származási helye Tihany, állási ideje 5 és 13 hónap.
- Az SC228-SC 236-os minták származási helye Tamási, állási ideje 1 hónap.
- Az SC237-SC245-ös minták származási helye Tihany, állási ideje 13 hónap.
- Az SC246-SC254-es minták származási helye Tihany, állási ideje 1 hónap.