

DEBRECENI EGYETEM

**KERPELY KÁLMÁN NÖVÉNYTERMESZTÉSI, KERTÉSZETI ÉS
REGIONÁLIS TUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA**

Doktori iskola vezető:

Prof. dr. Nagy János
az MTA doktora

Témavezetők:

Prof. Dr. Szabó Zoltán, az MTA doktora

Prof. Dr. Hegedűs Attila, az MTA doktora

**CSONTHÉJAS GYÜMÖLCSÖK ANTIOXIDÁNS KAPACITÁSÁNAK ÉS A MEGGY
POLIFENOL-MINTÁZATÁNAK VIZSGÁLATA**

Készítette:
Papp Nóra
doktorjelölt

Debrecen
2014

CSONTHÉJAS GYÜMÖLCSÖK ANTIOXIDÁNS KAPACITÁSÁNAK ÉS A MEGGY POLIFENOL-MINTÁZATÁNAK VIZSGÁLATA

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
a növénytermesztési és kertészeti tudományok tudományágban készült

Írta: Papp Nóra okleveles élelmiszermérnök

Készült a Debreceni Egyetem **Kerpely Kálmán Doktori Iskolája**
Növénytermesztés és kertészeti tudományok programja keretében

Témavezetők: Dr. Szabó Zoltán DSc, egyetemi tanár
Dr. Hegedűs Attila DSc, egyetemi tanár

A doktori szigorlati bizottság:

	név	tud. fokozat
elnök:	Fári Miklós	DSc
tagok:	Janda Tibor	DSc
	Kovács Béla	PhD

A doktori szigorlat időpontja: 2014. szeptember 12.

Az értekezés bírálói:

név	tud. fokozat	aláírás
.....
.....

A bírálóbizottság:

	név	tud. fokozat	aláírás
elnök:
tagok:

titkár:

Az értekezés védésének időpontja: 20... ..

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	6
1 BEVEZETÉS.....	8
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	9
2.1 A CSONTHÉJAS GYÜMÖLCSÖK TERMESZTÉSÉNEK HELYZETE MAGYARORSZÁGON.....	9
2.2 A GYÜMÖLCSFOGYASZTÁS ÉS EGYES CIVILIZÁCIÓS BETEGSÉGEK KIALAKULÁSÁNAK KAPCSOLATA.....	14
2.2.1 <i>Daganatos megbetegedések</i>	<i>16</i>
2.2.2 <i>Szív- és érrendszeri betegségek</i>	<i>17</i>
2.2.3 <i>Antioxidáns paradoxon.....</i>	<i>18</i>
2.3 CSONTHÉJAS GYÜMÖLCSÖK KEDVEZŐ EGÉSZSÉGI HATÁSÚ VEGYÜLETEI.....	19
2.3.1 <i>C-vitamin.....</i>	<i>19</i>
2.3.2 <i>Terpenoidok</i>	<i>20</i>
2.3.3 <i>E-vitamin.....</i>	<i>21</i>
2.3.4 <i>Polifenolok: flavonoidok és fenolos savak</i>	<i>22</i>
2.3.4.1 <i>Felfedezésük és szerkezetük</i>	<i>22</i>
2.3.4.2 <i>Csoportosításuk.....</i>	<i>23</i>
2.3.4.3 <i>A polifenolok felszívódása, metabolizmusa, humán-egészségi hatásaik</i>	<i>26</i>
2.3.5 <i>Ásványi anyagok</i>	<i>30</i>
2.4 ANTIOXIDÁNS VEGYÜLETEKET MÉRŐ ANALITIKAI MÓDSZEREK.....	30
2.4.1 <i>Összes antioxidáns kapacitás mérésére szolgáló módszerek</i>	<i>31</i>
2.4.1.1 <i>Fotokemilumineszcencián alapuló víz- és zsírolható antioxidáns kapacitás mérés.....</i>	<i>32</i>
2.4.1.2 <i>Vasredukáló képességen alapuló FRAP módszer</i>	<i>32</i>
2.4.1.3 <i>Összes polifenol-tartalom mérése (TPC módszer) Folin-Ciocalteu reagenssel</i>	<i>33</i>
2.4.1.4 <i>DPPH gyök semlegesítésén alapuló módszer</i>	<i>33</i>
2.4.1.5 <i>Troloxra vonatkoztatott összantioxidáns kapacitás meghatározás TEAC módszerrel</i>	<i>34</i>
2.4.2 <i>A polifenolok minőségi és mennyiségi meghatározására leggyakrabban alkalmazott módszerek</i>	<i>35</i>
2.4.3 <i>Az in vitro antioxidáns kapacitás kialakításában szerepet játszó vegyületek azonosítása ..</i>	<i>37</i>
2.5 A GYÜMÖLCSÖK ANTIOXIDÁNS KAPACITÁSÁT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK.....	39
2.5.1 <i>A genotípus hatása az antioxidáns kapacitásra</i>	<i>39</i>
2.5.2 <i>Érés állapot hatása az antioxidáns kapacitásra</i>	<i>40</i>
2.5.3 <i>A biotikus és abiotikus stressz hatása az antioxidáns kapacitásra.....</i>	<i>41</i>
2.5.4 <i>Az évjárat hatása az antioxidáns kapacitásra</i>	<i>41</i>
2.5.5 <i>A termőhely hatása az antioxidáns kapacitásra.....</i>	<i>42</i>
2.5.6 <i>Művelési rendszer hatása az antioxidáns kapacitásra</i>	<i>42</i>
3 CÉLKITŰZÉS.....	44

4	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	45
4.1	NÖVÉNYANYAG	45
4.2	FELHASZNÁLT VEGYSZEREK	45
4.3	MINTA-ELŐKÉSZÍTÉS	46
4.3.1	<i>Antioxidáns kapacitás (FRAP, TEAC, TPC, ACW, ACL) mérése.....</i>	<i>46</i>
4.3.2	<i>Összes flavon- és flavonoltartalom és összes monomer antocianin-tartalom mérése.....</i>	<i>47</i>
4.3.3	<i>HPLC-DAD-ESI-QTOF módszerekhez.....</i>	<i>47</i>
4.3.4	<i>HPLC-DAD-ABTS⁺ és HPLC-DAD-ESI-MS módszerekhez</i>	<i>47</i>
4.4	ALKALMAZOTT MÓDSZEREK.....	48
4.4.1	<i>Összes antioxidáns kapacitás meghatározása FRAP módszerrel</i>	<i>48</i>
4.4.2	<i>Összes antioxidáns kapacitás meghatározása TEAC módszerrel.....</i>	<i>48</i>
4.4.3	<i>Összes polifenol- tartalom meghatározása Folin-Ciocalteu reagenssel</i>	<i>48</i>
4.4.4	<i>Fotokemilumineszcenciás mérés Photochem készülékkel</i>	<i>49</i>
4.4.5	<i>Összes flavon- és flavonol-tartalom meghatározása.....</i>	<i>49</i>
4.4.6	<i>Az összes monomer antocianin-tartalom (TMAC) meghatározása</i>	<i>49</i>
4.4.7	<i>Polifenolok azonosítása HPLC-DAD-ESI-QTOF kapcsolt rendszerrel</i>	<i>49</i>
4.4.8	<i>Antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok vizsgálata HPLC-DAD-ABTS⁺ kapcsolt rendszerrel.....</i>	<i>52</i>
4.5	STATISZTIKAI ÉRTÉKELÉS	55
5	EREDMÉNYEK	56
5.1	CSONTHÉJAS GYÜMÖLCSÖK ANTIOXIDÁNS KAPACITÁSÁT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK VIZSGÁLATA	56
5.1.1	<i>Exogén (környezeti) tényezők hatása csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitására....</i>	<i>56</i>
5.1.1.1	<i>A kajszi és a meggy antioxidáns kapacitásának változása az évjáratok függvényében....</i>	<i>57</i>
5.1.1.2	<i>A kajszi és a meggy antioxidáns kapacitásának változása eltérő termőhelyekről származó minták esetében</i>	<i>58</i>
5.1.1.3	<i>Lombkoronán belüli elhelyezkedés hatása a meggy antioxidáns kapacitására</i>	<i>60</i>
5.1.2	<i>Endogén (genetikai) tényezők hatása a csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitására</i>	<i>61</i>
5.1.2.1	<i>A faj hatása csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitására</i>	<i>61</i>
5.1.2.2	<i>A genotípus hatása a csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitására</i>	<i>62</i>
5.2	A MEGGYFAJTÁK ÁTFOGÓ VIZSGÁLATA BIOAKTÍV KOMPONENSEK SZEMPONTJÁBÓL	73
5.2.1	<i>A meggy antioxidáns kapacitásának jellemzése.....</i>	<i>73</i>
5.2.2	<i>A meggy összes monomer antocianin- és flavonol-tartalmának jellemzése</i>	<i>75</i>
5.2.3	<i>A meggy fő polifenol komponenseinek azonosítása.....</i>	<i>76</i>
5.2.3.1	<i>A 'Fanal' gyümölcsében található flavonoidok azonosítása automatikus kereséssel</i>	<i>77</i>
5.2.3.2	<i>A 'Fanal' gyümölcsében található egyéb polifenolok azonosítása</i>	<i>88</i>
5.2.3.3	<i>A meggyfajták gyümölcsére jellemző polifenol-összetétel összehasonlítása</i>	<i>94</i>
5.2.4	<i>A meggy antioxidáns kapacitással rendelkező polifenoljainak azonosítása</i>	<i>101</i>
5.2.4.1	<i>A minta-előkészítés és az on-line módszer átdolgozása</i>	<i>102</i>

5.2.4.2	A meggy antioxidáns kapacitással rendelkező polifenoljainak azonosítása.....	105
5.2.4.3	A meggy polifenoljainak hozzájárulása az összes antioxidáns kapacitáshoz	108
6	AZ EREDMÉNYEK MEGVITATÁSA.....	110
7	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	117
8	AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI HASZNOSÍTHATÓSÁGA.....	119
9	ÖSSZEFOGLALÁS	120
10	SUMMARY.....	122
11	FELHASZNÁLT IRODALOM	124
12	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	139
13	MELLÉKLETEK.....	141
	A LEGFONTOSABBNAK ÍTÉLT PUBLIKÁCIÓK AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN	147
	NYILATKOZAT.....	150

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

ABTS	2,2'-azino-di-(3-etilbenzotiazolin)-6-szulfonsav
ACL	Lipid Soluble Antioxidant Capacity, zsírolható antioxidáns kapacitás
ACW	Water Soluble Antioxidant Capacity, vízolható antioxidáns kapacitás
AOF	aktív oxigénformák
ASE	aszorbinsav-ekvivalens
CouQA	kumarinsav
CQA	klorogénsav
Cya	cianidin
C3GE	cianidin-3- <i>O</i> -glükózid-ekvivalens
DAD	Diode Array Detector, diódasoros detektor
dH	dezoihexozid
dP	dezoipentozid
DPPH	1,1-difenil-2-pikrilhidrazil gyök
EIC	Extracted Ion Chromatogram (EIC), extrahált ion kromatogram
ESI	Electrospray Ionisation, elektroporlasztásos ionizáció
FRAP	Ferric Reducing Antioxidant Power, vasredukáló képességen alapuló antioxidáns kapacitás
FT	friss tömeg
Gen	genisztein
GSE	galluszsav-ekvivalens
H	hexozid
Ha	hexuronsav
HDL	High Density Lipoprotein, nagy sűrűségű lipoprotein
HPLC	High Performance Liquid Chromatography, nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia
IzoR	izoramnetin
Kaem	kempferol

KSH	Központi Statisztikai Hivatal
LDL	Low Density Lipoprotein, kis sűrűségű lipoprotein
<i>m/z</i>	tömeg/töltés érték
<i>n</i>	mintaszám, a dolgozatomban az azonos évből, azonos termőhelyről származó, azonos fajta/genotípus gyümölcsének összességét nevezem egy mintának
ORAC	Oxygen Radical Absorbance Capacity, oxigéngyök abszorpció kapacitás
P	pentozid
PC	procianidin
ppm	relatív tömegeltérés (elméleti <i>m/z</i> -tapasztalt <i>m/z</i>)/ elméleti <i>m/z</i> *10 ⁶
Que	kvercetin
QuE	kvercetin-ekvivalens
TEAC	Trolox Equivalent Antioxidant Capacity, Troloxra vonatkoztatott antioxidáns kapacitás
TE	Trolox-ekvivalens
TMAC	Total Monomeric Anthocyanin Content, összes monomer antocianin-tartalom
TOF MS	Time-of-flight mass spectrometry, repülési idő elvén működő tömegspektrometria
TPC	Total Polyphenolic Content, összes polifenol-tartalom meghatározás Folin-Ciocalteu reagenssel
TPTZ	2,4,6 tripiridil-S-triazin
Trolox	6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilkromán-2-karboxilsav, az E-vitamin vízoldható formája

1 BEVEZETÉS

*„Rendkívül magas antioxidáns értékek,
halálos szabadgyökök semlegesítése,
kiegyensúlyozott vitamincsomag,
speciális, energetizáló hatású összetevőkkel kiegészítve,
kirobbanó formában flavonoidokkal,
kúrálj magad táplálékkiegészítővel, olcsón ... „*

És még hosszan sorolhatnánk az interneten megtalálható üzenetek sokaságát, melyek egy része hitelt érdemlő ismeretterjesztő anyag, más része inkább a kevésbé jól tájékozott fogyasztókat megcélzó, nem is annyira olcsó készítmények hirdetései. Az igazsághoz azonban hozzátartozik (amit már kevesebb helyen olvashatunk), hogy az „antioxidánsok” a szervezetünkben nem feltétlen antioxidánsként hatnak, hogy a szabadgyökök nemcsak halálosak lehetnek, de bizonyos mértékben szükségünk is van rájuk, így a túlzott védelem ellenük szintén bajt okozhat. Nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a táplálékkiegészítők, vitaminok nyakló nélküli szedése is problémát okozhat, a vitaminkészítményekben levő vitaminok nem olyan hatásosak, mintha gyümölcsökből jutnánk hozzájuk, vagyis hogy a „kiegyensúlyozott vitamincsomag” soha nem lehet annyira kiegyensúlyozott, mint a természet, hogy a flavonoidokkal önmagukban nem kerülhetünk „kirobbanó” formába, hogy ahelyett, hogy táplálékkiegészítővel próbálnánk meg magunkat „kúrálni”, inkább forduljunk orvoshoz. És ha eljutunk odáig, hogy inkább sok zöldséget és gyümölcsöt együnk, akkor nem mindegy, melyik gyümölcsfajtát választjuk, hiszen ezek között is óriási különbségek vannak.

Dolgozatomban igyekszem objektíven értékelni a csonthéjas gyümölcsökkel, azok bioaktív komponenseivel kapcsolatos legújabb kutatásokat, bemutatni a Magyarországon termesztett csonthéjasok közötti óriási különbségeket *in vitro* antioxidáns kapacitás szempontjából. Szerettem volna megvizsgálni néhány környezeti tényezőt, melyek befolyásolhatják ezt, továbbá bemutatni néhány olyan módszert, melyek a különbségek feltárására alkalmasak.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

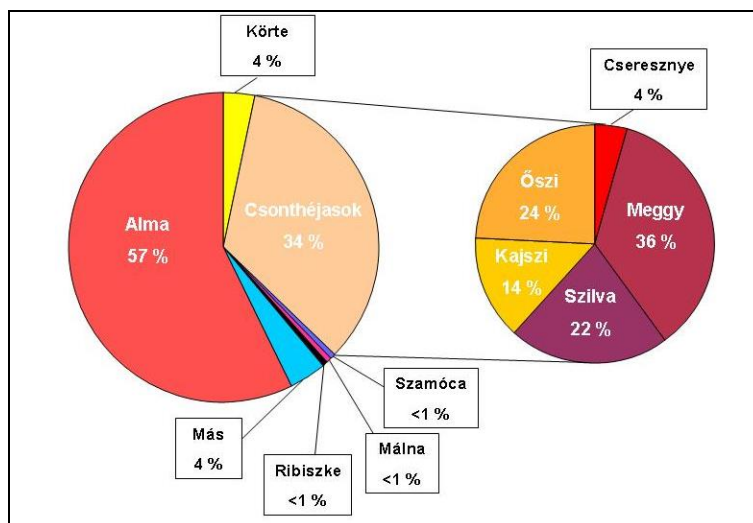
2.1 A csonthéjas gyümölcsök termesztésének helyzete Magyarországon

Magyarország kedvező földrajzi fekvése miatt alkalmas gyümölcsstermesztésre. Ám a nagy terméshozam eléréséhez a termőterületek földrajzi adottságai mellett fontos tényezők még a gyümölcsstermesztés technológiai feltételei és a termesztésbe vont fajták genetikai tulajdonságai is. A XXI. században a fogyasztói elvárások újabb és újabb kihívások elé állítják mind a gyümölcsstermesztőket, mind az élelmiszeripart. Manapság egy friss gyümölcsnek többek között esztétikusnak, sérülésmentesnek és jól eltarthatónak kell lennie, ugyanakkor egy gyümölcsalapú terméknel egyre inkább fontos a kedvező egészségi hatás is. Emiatt került előtérbe manapság a funkcionális nemesítés, melynek célja a fokozott egészségi hatású gyümölcsöket termő genotípusok előállítás, majd később e gyümölcsök feldolgozása funkcionális élelmiszerré. A funkcionális élelmiszerek „meghatározott egészségi hasznosságú élelmiszerek”. A kifejezést először Japánban használták 1991-ben [VERES *et al.*, 2003]. Európában a *Functional Food Science in Europe* (FUFOSE) nevű EU-szervezet megalapítása után meghatározták a funkcionális élelmiszerek főbb követelményeit. Olyan élelmiszerek tekinthetők funkcionális élelmiszereknek, melyek normál tápértékükön kívül elősegítenek egyes testi funkciókat: erősítik a szervezet védekező mechanizmusait, hozzájárulnak betegségek megelőzéséhez, mint például a magas vérnyomás vagy a cukorbetegség.

Gyümölcsstermesztésünket igen nagy termésmennyiség-ingadozás jellemzi. A Központi Statisztikai Hivatal (KSH) adatai alapján Magyarországon 2011-ben 93000 hektáron 512512 tonna gyümölcs termelt [KSH, 2011]. Ennek több mint felét (57 %) fő gyümölcsfajunk, az alma tette ki (**1. ábra**). Az alma mellett a leginkább termesztett gyümölcsök (összesen közel 34 %-ban) a csonthéjasok. A csonthéjas gyümölcsökön belül meggytermesztésünk a legfontosabb, mely a gyümölcsök össztermésének 12 %-át adja, ezt követi az össztermés 8 %-át adó őszibarack-termesztés, majd a szilva- (7 %) és kajszitermesztés (5 %).

Érdeemes azonban megjegyeznünk, bár az össztermés kisebb ezekből a gyümölcsökből, mint az almából, ezek felvásárlási átlagára jóval magasabb. Mint már korábban említettem,

meggytermesztésünk az összes gyümölcstermesztés mennyiségének mindössze 12 %-át teszi ki, mégis az összes gyümölcsünk bruttó termelési értékének 22 %-át adja [KSH, 2011].



1. ábra. Magyarország gyümölcstermelésének százalékos megoszlása 2011-ben [KSH, 2011].

A Kárpát-medence a *meggy* (*Prunus cerasus* L.) másodlagos géncentruma [HROTKÓ, 2003]. A XVII. században terjedt el hazánkban a meggy, és azóta is közkedvelt gyümölcsünk. Ezt jól példázza az a tény is, hogy számos olyan település létezik hazánkban, melynek nevében megtalálható a meggy szó (2. ábra).



2. ábra. A Magyarországon található települések, melyek nevében fellelhető a meggy kifejezés.

A meggyet általában feldolgozott formában fogyasztjuk Európában, így a magyar meggyet is főként a feldolgozóipar vásárolja fel. A 2011-ben összesen betakarított 61 ezer tonnából 40 ezer tonnát felvásárlóknak, feldolgozóknak értékesítettünk. A magyar meggy nagy részét a német konzervgyárak vásárolják fel, a maradék gyorsfagyasztott gyümölcsként kerül a piacra, esetleg lekvár, üdítő alapanyagaként használják fel [HROTÓ, 2003]. Az elmúlt években megfigyelhető a fogyasztói igények változása, így egyre nagyobb az igény más termékekre is, mint például aszalványokra, sűrítvényekre vagy meggypálinkára, meggyborra [HORVÁTH, 2010].

A világ számos országára jellemző, hogy a meggytermesztés egy-egy ipari fajtára korlátozódik. Ilyen fajta például Németországban és más Nyugat-Európai országokban a 'Schattenmorrelle' vagy az USA-ban a 'Montmorency'. Magyarországon a nemesítők munkájának köszönhetően számos értékes fajta áll rendelkezésre. Magyarországon a 'Pándy' meggyfajta volt a jellemző egészen az 1970-es évek végéig. Mellette, mivel önmeddő fajta, pollenadóként a különböző 'Cigánymeggy' típusokat telepítették. Az 1950-es években kezdődött meg a tájfajták szelekciója, melynek célja a magyar természeti adottságokhoz legjobban alkalmazkodó, bőtermő, lehetőleg öntermékenyülő, a kocsányától szárazon elváló és a többi fajtától eltérő időben érő egyedek kiválogatása volt [HROTÓ, 2003]. Ennek eredménye a mára fő áruajtákká vált 'Újfehértói fürtös' (Pethő Ferenc és Szabó Tibor), 'Debreceni bőtermő' (Ménesi Attila és Szabó Tibor) vagy a 'Kántorjánosi 3' (Szabó Tibor). Napjainkban ezek a fajták adják a magyar meggytermesztés nagy részét. Az 'Újfehértói fürtös' meggyünket az USA-ban is honosították 'Balaton' néven, de több európai országban, köztük Németországban is termesztik. 1980-ban kapott állami elismerést a Kovács Sándor által szelektált 'Pipacs 1', 1990-ben a 'Csengődi' (Apostol János). Ez utóbbi a Bosnyák-típusú meggyek közé tartozik, melyek nagy antocianin-tartalommal és jó betegség-ellenállósággal rendelkeznek.

A tájszelekció mellett az 1950-es években Maliga Pál kezdett el foglalkozni a keresztezéses nemesítéssel, melynek célja a kiváló minőségű, bőtermő és ipari célokra alkalmas fajták előállítás volt [TÓTH, 2009]. Maliga a Pándy klónokat több, külföldi fajtaival keresztezte (pl. 'Eugénia császárnő', 'Nagy angol'), majd reciprok-keresztezéssel több mint 100 hibridet állított elő, és vizsgált meg. Az általa létrehozott fajták például a 'Fortuna', 'Meteor korai', 'Érdi nagygyümölcsű', majd az Apostol Jánossal létrehozott 'Favorit', 'Érdi

bőtermő’, ‘Korai pipacsmeggy’, ‘Érdi jubileum’ és ‘Maliga emléke’. Az ‘Érdi bőtermő’ a legnagyobb mennyiségben termesztett fajta ezek közül, fő erénye a korai érésideje.

A meggyel ellentétben a *cseresznyét* (*Prunus avium* L.) inkább frissen fogyasztjuk. A piacokon megvásárolható friss cseresznyén kívül hazánkban jelentős a háztáji cseresznyetermesztés is, ami nem szerepel a statisztikai adatokban. A 2011-ben termesztett majdnem 8 ezer tonnának csak közel 1/3-át értékesítettük felvásárlóknak, feldolgozóknak [KSH, 2011]. Az elmúlt évtizedre jellemző, hogy termesztésünk csökkenő tendenciát mutat, a 2011-es termésmennyiség közel a fele a 2000-es évek elején termesztett mennyiségnek.

A cseresznyetermesztés a XV. században kezdődött meg Magyarországon [HROTKÓ, 2003]. A XVI. századra a magyar cseresznye már Bécsbe is eljutott, ahol igen megkedvelték. 1667-ben jelent meg Lippay János ‘A Pisoni kert’ című művének harmadik kötete, a ‘Gyümölcsös kert’, az első igényes összefoglalása a növénytermesztési és -gondozási ismereteknek. Művében olvashatunk a gyümölcsfák szaporításáról, oltásáról, pontos leírást ad több hazai gyümölcsfajtaról, köztük több cseresznyefajtaról is. Ezen túlmenően ismertette minden gyümölcsfaj termesztésének és felhasználásának módját és lehetőségét is.

Manapság széles fajtasortiment közül választhatják ki a termesztők a számukra legmegfelelőbb tulajdonságú fajtákat. Míg korábban a cseresznye tipikusan önmeddő gyümölcsként volt ismert, és a fajtatársításnál a virágzási időn kívül a kölcsönös inkompatibilitásra is nagyon kellett ügyelni, ma már gyakoriak az öntermékenyülő fajtákból (például ‘Alex’, ‘Paulus’, ‘Sándor’, ‘Celeste’, ‘Stella’, ‘Sunburst’) létesített ültetvények [NYÉKI *et al.*, 2002].

A hazai cseresznyenemesítést az 1950-es években Brózik Sándor kezdte, aki elsőként különböző tájfajtákat szelektált. Sokáig főként keresztezéses nemesítés segítségével az öntermékenyülő (‘Kavics’, ‘Alex’, ‘Péter’, ‘Sándor’, ‘Pál’), a kórokozókkal (*Blumeriella jaapii*, *Cytospora cincta*) szembeni ellenálló fajtaválaszték kialakulásával foglalkozott.

A friss fogyasztásra szánt cseresznyének egységesen nagyméretűnek, sötétpiros színűnek, jól szállíthatónak kell lenni. Ezekon kívül követelmény a repedés-ellenállóság és a nagy termőképesség is. Ezen követelményeknek jól megfelelnek például a ‘Katalin’, ‘Regina’, ‘Giant Red’, ‘Firm Red’ és ‘Carmen’ fajták [NYÉKI *et al.*, 2011].

A *kajszi* (*Prunus armeniaca* L.) oszmán-török eredetű jövevényszó, ami ott önmagában is a gyümölcsöt jelenti. A kajszi Kínából vagy Közép-Ázsiából származik, és már

az ókori Róma idején megtalálható volt Magyarországon [FAUST és SURÁNYI, 2010]. Molekuláris vizsgálatokkal igazolták, hogy a jelenleg termesztett legfontosabb magyar áruajták kialakulásában jelentős szerepet játszottak az ottomán csapatok által hazánkba hozott török kajszigenotípusok [HALÁSZ *et al.*, 2010]. Sokáig a magyar termesztésbe főként a helyi fajtákat javasolták [MÁDY és SZALAY, 2003]. Ezen fajták hazánk területére több irányból érkeztek, és az évszázadok során a klímához legjobban alkalmazkodók szelektálódtak, a gyenge gyümölcsminőségűek pedig eltűntek [SZALAY *et al.*, 2005]. Az utóbbi években azonban egyre több jó alkalmazkodóképességgel rendelkező fajtát honosítottak, ilyenek például a ‘Bayoto’, ‘Harcot’, ‘Toyaco’, ‘Toyesi’ vagy a ‘Toyuda’. Ezek között önmeddő fajták is vannak, míg az európai fajták nagy része öntermékenyülő.

A kajszit sokáig szűk ökológiai tűrőképességű fajnak tartották, és a legtöbb termőhelyen fagyérzékeny tulajdonsága miatt nem tudunk egyenletes termésmennyiséget biztosítani. Fontos szempont a hosszú mélynyugalmi időszakokkal, jó fagyűrő képességgel és kései virágzással bíró fajták elterjesztése a hazai fajtaválasztékban. A tavaszi fagyok hatására az áttelelő szervek közül jellemzően a virágrügyek szenvednek leggyakrabban károsodást, így a későbbi virágzás nagymértékben javítja a termésbiztonságot [SZABÓ és NYÉKI, 1988].

Fajtaválasztékunk egyik legnagyobb hibája, hogy a legfontosabb fajtáink egy időben érnek. Célszerű lenne az érési időt minél inkább kiszélesíteni. Ennek a célnak megfelelnek a korai érésű fajták, mint például a ‘Korai zamatos’ vagy a ‘Harmat’, az augusztusi kereslet kielégítésére azonban egyelőre nincs lehetőségünk. Friss fogyasztásra alkalmas fajtáink például az ‘Orange Red’ vagy a ‘Tomcot’ [SZALAY *et al.*, 2005].

2011-ben közel 25 ezer tonna kajszit került betakarításra, melynek mindössze 1/5-ét vásárolta fel a feldolgozóipar [KSH, 2011]. Ebből főként befőtt, lekvár és rostos gyümölcslé készült. Termésmennyiségünk nagy részét, szemben a meggyel és cseresznyével, a piacokon frissen értékesítettük, és nagy mennyiséget vásárolt fel a szeszipar is.

Az *őszibarackot* (*Prunus persica* L. Batsch) általában két nagy csoportra osztják, a molyhos és a kopasz barackra, melyek közül az utóbbit nektarinnak is nevezik [SOLTÉSZ, 2001]. 2000 óta a molyhos barackok iránti kereslet némi csökkenést mutat, ezzel ellentétben a nektarin iránt egyre nagyobb a kereslet. Az elmúlt 60 évben folyamatosan növekedett a termesztett őszibarack mennyisége világszerte, jelentős mennyiséget importálunk, ezért csak a minőségi őszibarackot lehet eladni [SZALAY *et al.*, 2013].

A nemesítésnek két fő irányát figyelhetjük meg. Az egyik a minél hosszabb szüreti időt biztosító fajták nemesítése. Magyarország az őszibarack-termesztés északi határán fekszik, aminek következménye, hogy a későbbi fajtákkal (például a ‘Babygold 7’, ‘Venus’ vagy ‘Michellini’) általában versenyképesebbek lehetünk [SOLTÉSZ, 2001]. A másik irányzat a különleges fajták előállítására. Ebbe a kategóriába sorolhatók például a magyar piacokon nemrégiben megjelent UFO-sorozat fajtái, melyeket jellegzetes alakjuk után lapos baracknak neveznek [SZABÓ, 2011]. Közel 42 ezer tonna őszibarackot takarítottunk be 2011-ben, melyből 10 ezer tonnát vásárolt fel a feldolgozóipar [KSH, 2011].

A **cseresznyeszilvát** (*Prunus cerasifera* L.) főként az európai szilva alanyként használják, gyümölcsének friss fogyasztása csak a háztáji gyümölcsfákról jellemző. Háromféle színben (lila, sárga és piros) található meg a természetben [LIU *et al.*, 2008].

A **japánszilva** (*Prunus salicina* Lindl.), nevével ellentétben, Kínából származik. Világszerte ezt a diploid fajt értik szilva alatt, nem a hazánkban elterjedt, szilvaként számon tartott *P. domestica* gyümölcsét. A japánszilva hazánkban csak az elmúlt években jelent meg. Termesztésének korlátot szab, hogy a japánszilvák mélynyugalma korán véget ér, ezért a virágrügyek és a korán nyíló virágok érzékenyek a fagyra [SOLTÉSZ, 2001].

A **kökény** (*Prunus spinosa* L.) az egyik leggyakoribb cserje, sokféle előforduló tetraploid faj, termesztése azonban igen korlátozott. Mivel az utóbbi években egészségvédő készítményekben igen gyakran alkalmazzák, így termesztése is növekvő tendenciát mutat. A **kökényszilva** (*Prunus insititia* L.) kissé nagyobb, mint a kökény termése. Ide tartozik például az alanyként használt ‘Saint Julien’ klónok, vagy a ‘Bódi’ szilva.

2.2 A gyümölcsfogyasztás és egyes civilizációs betegségek kialakulásának kapcsolata

Ma már bizonyított tény, hogy a zöldség- és gyümölcsfogyasztás jótékonyan hat egészségünkre, mégis ezen élelmiszerek hatásmechanizmusának megismeréséhez még rengeteg kutatás szükséges. Az orvostudomány egyik nagy felismeréseként tartják számon a szabadgyökös reakciók felfedezését. Már az 1960-as években kimutatták, hogy az aktív oxigénformáknak (AOF) szerepük van bizonyos betegségek kialakulásában.

Az aerob energia felszabadítás alapja az oxigén vízzé történő redukálása. Az oxigén redukciója gyakran nem teljes, így részlegesen redukált AOF képződhetnek. Ezek közé

tartoznak a szabadgyökök, mint a szuperoxid- (O_2^{\cdot}) vagy hidroxilgyök (OH^{\cdot}) és olyan vegyületek, melyek reakciói során további szabadgyökök képződhetnek. Ilyen vegyületek például a hidrogén-peroxid (H_2O_2) vagy a szinglet oxigén (1O_2). A fiziológiásan képződött szabadgyököknek szerepük van a szervezetünkben, szabályozzák a sejtek működését, a sejtosztódást, a programozott sejthalált, valamint elengedhetetlenek a kórokozók elpusztításához. A normál metabolikus folyamatok mellett külső környezeti tényezők, mint például a dohányzás, légszennyezés, UV-sugárzás hatására is keletkeznek AOF. Ezek a molekulák valamennyi biomolekulát képesek károsítani. Kezdetben ezeknek a rendkívül reakcióképes vegyületeknek a lipidkárosító hatásával foglalkoztak, mely folyamatot lipidperoxidációnak nevezzük. A lipidperoxidáció során a membránok kilyukadhatnak, felszakadhatnak, ami a destruktív lizoszómás enzimek kiszabadulásához vezethet. Az így károsodott szövet elveszti funkcióját, mely a sejtek közötti kommunikációban zavart okozhat [LUGASI és BLÁZOVICS, 2001]. Később igazolták, hogy a szabadgyökök nemcsak a lipideket, de a nukleinsavakat, fehérjéket, szénhidrátokat is károsíthatják [BERLETT és STADTMAN, 1997; ESTERBAUER *et al.*, 1992; NIKI *et al.*, 1993].

A szervezetünk antioxidáns védekezőrendszere védelmet nyújt a normál sejtműködés során keletkező AOF káros hatásai ellen. Az antioxidánsok redukáló hatással rendelkeznek. Képesek semlegesíteni a szabadgyököket, az oxidált termékeket nem toxikus vegyületekké alakítani, valamint átmeneti fémionokkal komplexet alkotva megakadályozhatják, hogy ezek szabadgyökök kialakulását idézzék elő.

A természetes antioxidánsokat általában három nagy csoportra szokták osztani:

- intracelluláris, enzimatisz védelmi rendszer, melybe például a szuperoxid-dizmutáz, kataláz vagy peroxidázok tartoznak,
- extracelluláris fehérjék és kis molekulák (például cöruoplazmin, ferritin, piruvát, húgysav stb.),
- kismolekulás védelmi rendszer, melybe különböző vitaminok (C-, A- és E-vitamin), nyomelemek, polifenolok tartoznak.

Az antioxidáns védelmi rendszer egyes tagjait a szervezetünk is elő tudja állítani, ilyenek például az enzimatisz védelmi rendszer tagjai, bizonyos vegyületeket azonban nem vagyunk képesek szintetizálni, így ezeket külső forrásból, táplálékkal kell bejuttatnunk szervezetünkbe. Ilyen molekulák például az aszkorbinsav, β -karotin, E-vitamin vagy a

flavonoidok. Így belátható, hogy nemcsak az esszenciális biomolekulák, hanem bizonyos bioaktív komponensek is fontosak egészségünk megőrzéséhez.

Az elmúlt néhány évtizedben felgyorsultak az antioxidáns hatású vegyületek és ezek élelmi forrásainak *in vitro* és *in vivo* vizsgálatai. Számos epidemiológiai vizsgálat bizonyította, hogy az egészséges táplálkozás, melybe beleértjük a bőséges gyümölcs- és zöldségfogyasztást, fontos szerepet játszik a krónikus betegségek megelőzésében. A bőséges gyümölcs- és zöldségfogyasztás szoros összefüggést mutat a szív- és érrendszeri, daganatos megbetegedések, a cukorbetegség, Alzheimer-kór, szürkehályog és más időskori megbetegedések valószínűségének csökkenésével, ami a bennük található bioaktív vegyületeknek köszönhető [CASSIDY *et al.*, 2013; HOWATSON *et al.*, 2012; LAW és MORRIS, 1998; LIU, 2003; WILLETT, 1995; WILLETT, 2008a]. Dolgozatomban bár használom ezen bioaktív vegyületekre az antioxidáns megnevezést, de meg kell jegyeznünk, hogy ezen vegyületek nemcsak antioxidánsként segítenek a betegségek megelőzésében, hanem például gyulladáshoz vezető mediátorok (COX-2, NF- κ B, AP-1, TNF- α stb.) aktivitásának gátlásával [MIENE *et al.*, 2011], a sejtproliferáció gátlásával és az apoptózis serkentésével is [GIBELLINI *et al.*, 2011]. A következőkben néhány táplálkozással, bioaktív komponensekkel foglalkozó kutatás sikerét vagy éppen kudarcát tekinteném át röviden, a teljesség igénye nélkül.

2.2.1 Daganatos megbetegedések

A zöldség- és gyümölcsfogyasztás, valamint a daganatos megbetegedések kialakulása között inverz összefüggést mutattak ki [BLOCK *et al.*, 1992; STEINMETZ és POTTER, 1996], mégis ezen eredmények nagy része eset-kontroll vizsgálatokból (case-control study) származnak [WILLETT, 2008b], melyben a daganatos betegeket és a kontroll csoportot korábbi étkezési szokásaikról kérdezték meg [KOUSHIK *et al.*, 2007; NICKLETT *et al.*, 2012].

Izoláltan adagolt β -karotin esetében nem találtak bizonyítékot a korábban főként tüdőrák megelőzésében fontosnak tartott β -karotin daganatmegelőző hatására. Ennek lehetséges okai például a nem megfelelő karotinoid, esetleg nem megfelelő dózisban való adagolása, a nem elég hosszú kísérleti idő. Elképzelhető azonban, hogy nem csak –az ebből a szempontból addig egyik legfontosabbnak tartott– β -karotin a felelős a karotinban gazdag gyümölcsök daganatmegelőző hatásáért, hanem például a bennük található élelmi rostok vagy más fitokemikáliák, vagy azok additív és szinergens hatása [WILLETT, 2008b]. Továbbá dohányzók

körében a β -karotin éppen fokozta a daganat kialakulásának esélyét [OMENN *et al.*, 1996; ROWE, 1996].

BLOCK és mtsai. [1992] közel 200 kísérlet adatait foglalták össze, melyben a gyümölcs-, zöldségfogyasztás és a daganatos megbetegedések kapcsolatát vizsgálták. Az esetek 80 %-ában mutatták ki a gyümölcs- és zöldségfogyasztás szignifikáns védő hatását. STEINMETZ és POTTER [1996] 206 humán és 22 állatkísérlet adatait foglalták össze. Külön vizsgálták a daganatok előfordulásának helye szerint az eseteket. Gyomorrák esetében a kísérletek 93 %-ban, míg vastagbél- és tüdőrák esetében közel 80 %-ban tapasztaltak megelőző hatást.

2.2.2 Szív- és érrendszeri betegségek

A daganatos megbetegedést vizsgáló kutatásokhoz hasonlóan a szív- és érrendszeri betegségek kutatásában is sok egymásnak ellentmondó eredmény született. Néhány izolált β -karotinnal végzett kutatásban ez a vegyület nem mutatott védő hatást [HENNEKENS *et al.*, 1996; OMENN *et al.*, 1996]. Ellentmondásos eredményre jutott két kutatócsoport az E-vitamin-utánpótlással kapcsolatban is. A Cambridge Heart Antioxidant Study szerint védelmet nyújt, a GSSI-Prevenzion szerint nem mutatható ki az E-vitamin védő hatása a szív- és érrendszeri betegségekben [HALLIWELL, 2000].

A daganatos megbetegedések vizsgálataihoz hasonlóan a nem izolált vegyületekkel, hanem gyümölcs- és zöldségfogyasztással összefüggő kísérletek többsége szignifikánsan pozitív hatással zárult. Egy holland tanulmány szerint a napi átlagos gyümölcs- és zöldségfogyasztás 400 g/napra való emelése 6-22 %-kal csökkenthetné a szív- és érrendszeri betegségekkel eredő halálozást a holland emberek körében [VAN'T VEER *et al.*, 2000]. LAW és MORRIS [1998] szerint a gyümölcs- és zöldségfogyasztás 15%-kal tudja mérsékelni a szív- és érrendszeri betegségek előfordulását, de a szerzők ezt a hatást nem annyira a táplálékban fellelhető antioxidánsoknak, hanem a bennük található folsavnak és káliumnak tulajdonítják. A kálium köztudottan segít a magas vérnyomás mérséklésében, ami az egyik legfontosabb kockázati tényező ezen betegségek kialakulásában [BRANCATI *et al.*, 1996; TEMPLE *et al.*, 1994]. Az antocianinban gazdag diéta esetleges megelőző hatását mutatták ki nők körében, miokardiális infarktus esetében [CASSIDY *et al.*, 2013].

2.2.3 Antioxidáns paradoxon

Az ellentmondásos eredmények összefoglalására *HALLIWELL* [2000] bevezette az „antioxidáns paradoxon” kifejezést. Ezt a paradoxont két tényező okozhatja. Elsőként táplálékaink egészségvédő hatása nem kizárólag a bennük levő antioxidáns hatású vegyületekkel magyarázható. Másodsorban a humán sejteket általában redukáló közeg jellemzi, de bizonyos organellekben szükség van oxidáló közegre. A programozott sejthalál (apoptózis) kialakulása során a sejten belüli térben fokozódik az oxidáció, de a túlzott mértékű oxidáció le is állíthatja az apoptózis folyamatát. Így az antioxidánsok bizonyos esetekben gátolhatják, más esetekben elősegíthetik az apoptózist [*HAMPTON és ORRENIUS*, 1998].

Az antioxidánsok védő vagy káros hatást is kifejthetnek attól függően, hogy melyik lépésnél csatlakoznak be az események sorozatába. Az oxidatív károsodás első lépéseként a fémtartalmú fehérjékből felszabadulnak az átmeneti fémionok. Ezek a szabad fémionok, különösen redukált állapotukban, tovább fokozzák a szabadgyökök okozta károsodást az ún. Fenton-reakció ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet + \text{Me}^{3+}$) útján. Egy erős redukáló hatású antioxidáns bekerülése megnövelheti az oxidatív károsodás mértékét. Példának említhetünk egy kísérletet, melyben patkányokat oxidatív károsodást okozó paraquat gyomirtószer hatásának tették ki [*KANG et al.*, 1998]. A kísérlet eredményeként azt tapasztalták, hogy a kezelés előtti C-vitamin-adagolás védőhatásúnak bizonyult, a paraquat kezelés után adott C-vitamin viszont súlyosbította a gyomirtószer okozta károsodást, hiszen az aszkorbinsav redukálta az oxidatív károsodás következtében a fehérjékből felszabadult átmeneti fémionokat, így a már említett Fenton-reakció során ezek újabb szabadgyököket képeztek.

Összefoglalva elmondható, hogy a gyümölcsök kedvező egészségi hatásáért a bennük fellelhető közel 8000 fitokemikália additív és szinergista hatása felelős, ami segíthet a civilizációs betegségek megelőzésében [*BLOCK et al.*, 1992; *CASSIDY et al.*, 2013; *LAW és MORRIS*, 1998; *STEINMETZ és POTTER*, 1996], ráadásul a természetes formában történő bevitel esetében nem kell félni a túladagolás veszélyétől sem.

2.3 Csonthéjas gyümölcsök kedvező egészségi hatású vegyületei

A következő fejezetben röviden áttekintjük a legfontosabb vegyületeket, vegyületcsoportokat, melyek a csonthéjas gyümölcsök *in vitro* antioxidáns kapacitásának kialakításában vesznek részt.

2.3.1 C-vitamin

A középkori hosszú felfedezőutak során a hajósok körében egy súlyos betegség ütötte fel a fejét, mely rendkívül fájdalmas duzzanatokkal, erős vérzékenységgel járt, végül halálhoz vezetett. A betegséget skorbutnak nevezték el. Előfordult, hogy a menthetetlenek hitt betegeket a hajóból egy szigetre tették, ahol a betegség csodálatos gyorsasággal elmúlt. Egyes megfigyelések szerint azok, akik tengeri útjukra hagymát vittek magukkal, és azokat az úton elfogyasztották, védettek maradtak e betegséggel szemben. A korabeli orvosok azonban egyszerűen „tengerészmesének” gondolták az egészet, nem akartak hinni a növények gyógyító erejében. Az első tudományos eredményt James Lind hajóorvos szolgáltatta 1747-ben, aki elsőként használt kontrollcsoportot kísérleteiben. A hajón tartózkodó matrózok felének rendszeresen citromlevet adagoltatott, a többiek kezelés nélkül maradtak. Néhány hét elteltével látható eredményre jutottak: a citromlevet kapott matrózok közül egy sem betegedett meg. A C-vitamint később Szent-Györgyi Albertnek sikerült először izolálnia, meghatározta az összegképletét. Munkásságáért 1937-ben Nobel-díjjal tüntették ki.

A vízoldható C-vitamint az állatok nagy részével ellentétben az ember és még néhány állatfaj (gyümölcssevő denevér, tengerimalac és emberszabású majmok) nem képesek előállítani. A C-vitamin legfontosabb kedvező egészségi hatásai:

- segíti a sebgyógyulás folyamatát, sebészeti beavatkozás után nő a szervezet C-vitamin-igénye,
- serkenti az immunrendszer működését, fokozza a fagocita falósejtek mozgékonyosságát [WEBER *et al.*, 1996],
- emeli a vér glutationszintjét [LENTON *et al.*, 2003], részt vesz a karnitin bioszintézisében (zsírok elégetése) [REBOUCHE, 1991],

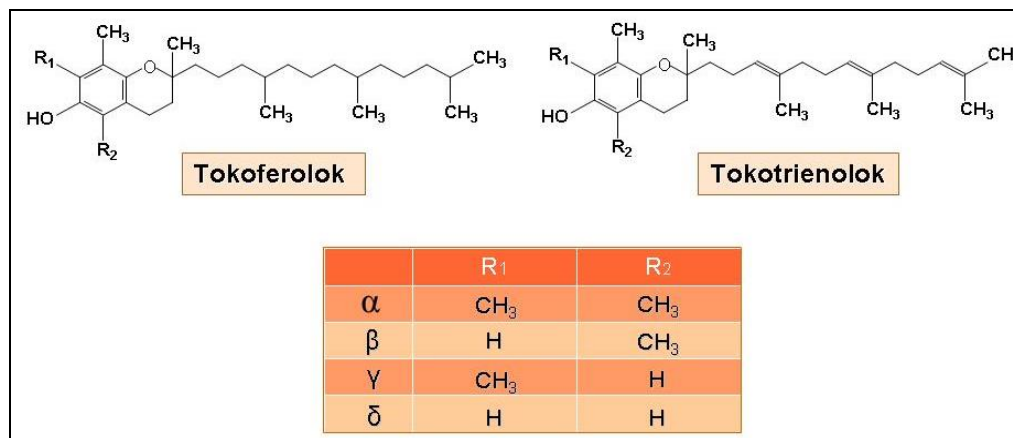
- antihisztamin hatása révén csökkentheti az allergiás tüneteket [JOHNSTON *et al.*, 1992], a prosztaglandin-szintézist is gátolja (természetes aszpirin) [EL ATTAR és LIN, 1992],
- segít az érlemeszesedés kialakulásának megelőzésében, mivel mérsékli az LDL („rossz koleszterin”) oxidatív károsodását, valamint növeli a HDL („védő hatású koleszterin”) vérbeli szintjét [CARR *et al.*, 2000; JIALAL és FULLER, 1995]. Csökkenti a vérlemezkék aggregációját napi 1-2 grammos mennyiség esetén [ROBBINS, 1966],
- hatással van az idegrendszerre, a neurotranszmitterek szintézisében van szerepe [PASTOR-VALERO *et al.*, 2002; VARMA *et al.*, 1982], továbbá
- gátolja a rákkeltő nitrozaminok kialakulását [BYERS és PERRY, 1992; PADAYATTY *et al.*, 2003].

2.3.2 Terpenoidok

Terpéneknek nevezzük az izopren egységekből álló vegyületeket, az ezekből levezethető szénhidrogéneket és oxigéntartalmú származékaikat. Az első sikeres próbálkozás egy vitaminnak vagy annak provitaminjának szerkezeti megismerésében Paul Karrer nevéhez fűződik, akinek 1930-31-ben sikerült meghatároznia a tetraterpének közé tartozó β -karotin molekulaszervezetét. Munkáját 1937-ben szintén Nobel-díjjal jutalmazták. Az A-vitamin β -karotinból képződik a bélhámsejtek dioxigenáz enzimjeinek segítségével (**3. ábra**). A képződő retinolt a máj raktározza. A túlzott A-vitamin-mennyiség nyálkahártya-kiszáradást, bőrhámlást, idegrendszeri panaszokat okozhat, ezenkívül a fölösleges mennyiségű A-vitamin hosszú láncú kisebb, toxikus komponensekre, szabadgyökökre hasad szét a májban, ami DNS-károsodáshoz, daganatos megbetegedésekhez vezethet, ezért a β -karotin fogyasztása biztonságosabb [BIESALSKI, 1989]. Ha több béta-karotint tartalmaz a táplálék, mint amire szükségünk van, a felesleg a zsírszövetben raktározódik, ami kissé sárgás bőrszín eredményez, de ez a szervezetünkre nem jelent veszélyt.

A karotinoidok közé több mint 700 vegyületet sorolunk, melyek közé például a lutein, likopin, fukoxantin vagy zeaxantin tartoznak. Ezeknek a zsírban oldódó vegyületek az érdekessége, hogy a konyhatechnikai műveletek (aprítás vagy főzés) általában nem csökkentik a mennyiségüket, sőt azok bőséges felszabadulását és felszívódását eredményezik [SHI és LE MAGUER, 2000].

Az E-vitamin zsírolható vitamin, melyet csak növények szintetizálnak. A természetben négy tokoferol és négy tokotrienol rendelkezik E-vitamin-hatással (**4. ábra**), de közülük a leghatásosabbnak a d- α -tokoferol bizonyult.



4. ábra. Az E-vitamin hatású tokoferolok és tokotrienolok szerkezeti képlete.

Az E-vitamin legfontosabb kedvező egészségi hatásai:

- szerepet játszik a szív- és érrendszeri betegségek elleni védelemben [GEY *et al.*, 1991], gátolja az LDL oxidációját [DIEBER-ROTHENEDER *et al.*, 1991; VIANA *et al.*, 1996], elősegíti a HDL szintjének emelkedését, csökkenti a vérlemezkék összeragadási hajlandóságát, a vérrögök képződését [FREEDMAN *et al.*, 1996],
 - védi a membránt az oxidatív sérüléstől [TAPPEL, 1972; VAN GOSSUM *et al.*, 1988],
 - megakadályozza, hogy a nitritek (a füstölt, pácolt élelmiszerekből) daganatképző hatású nitrozaminokká alakuljanak át [WATSON és LEONARD, 1986], valamint
 - immunserkentő hatású, serkenti a fagociták működését [MEYDAN és BEHARKA, 1998].

2.3.4 Polifenolok: flavonoidok és fenolos savak

2.3.4.1 Felfedezésük és szerkezetük

A flavonoidok felfedezése, története – a C-vitaminhoz hasonlóan – Szent-Györgyi Albert nevéhez fűződik. Szent-Györgyi és Rusznyák 1936-ban a C-vitaminnal végzett kísérleteik során olyan vegyületeket találtak, melyek segítenek a C-vitamin hatásának megőrzésében, így ezek elnevezésére a C₂-vitamint javasolták. Később megfigyelték, hogy

ezek az anyagok csökkentik a hajszálerek átjárhatóságát vagy permeabilitását, így az elnevezésüket P-vitaminra módosították [LUGASI, 2000].

A polifenolos vegyületeket általában szénatomszám alapján szokták csoportosítani, de találunk közöttük egyszerű, kis molekulatömegű, egy aromás gyűrűvel rendelkező vegyületeket és bonyolultabb, több aromás gyűrűt tartalmazó polifenolokat, tanninokat is. A csonthéjas gyümölcsök legjellemzőbb polifenol vegyületei a flavonoidok és a nem flavonoid típusú fahéjsav- és benzoésav-származékok, így dolgozatomban ezen vegyületcsaládokra térek ki részletesen.

A flavonoidokban és nem flavonoid típusú fenolos savak legalább egy hidroxilcsoportot tartalmazó aromás gyűrűvel rendelkeznek (**5. ábra**). Ezen vegyületek a növények másodlagos anyagcseretermékei, melyek megvédik a növényeket a különböző stresszhatásoktól, mint például a káros UV-sugárzás vagy mikrobiális támadások.

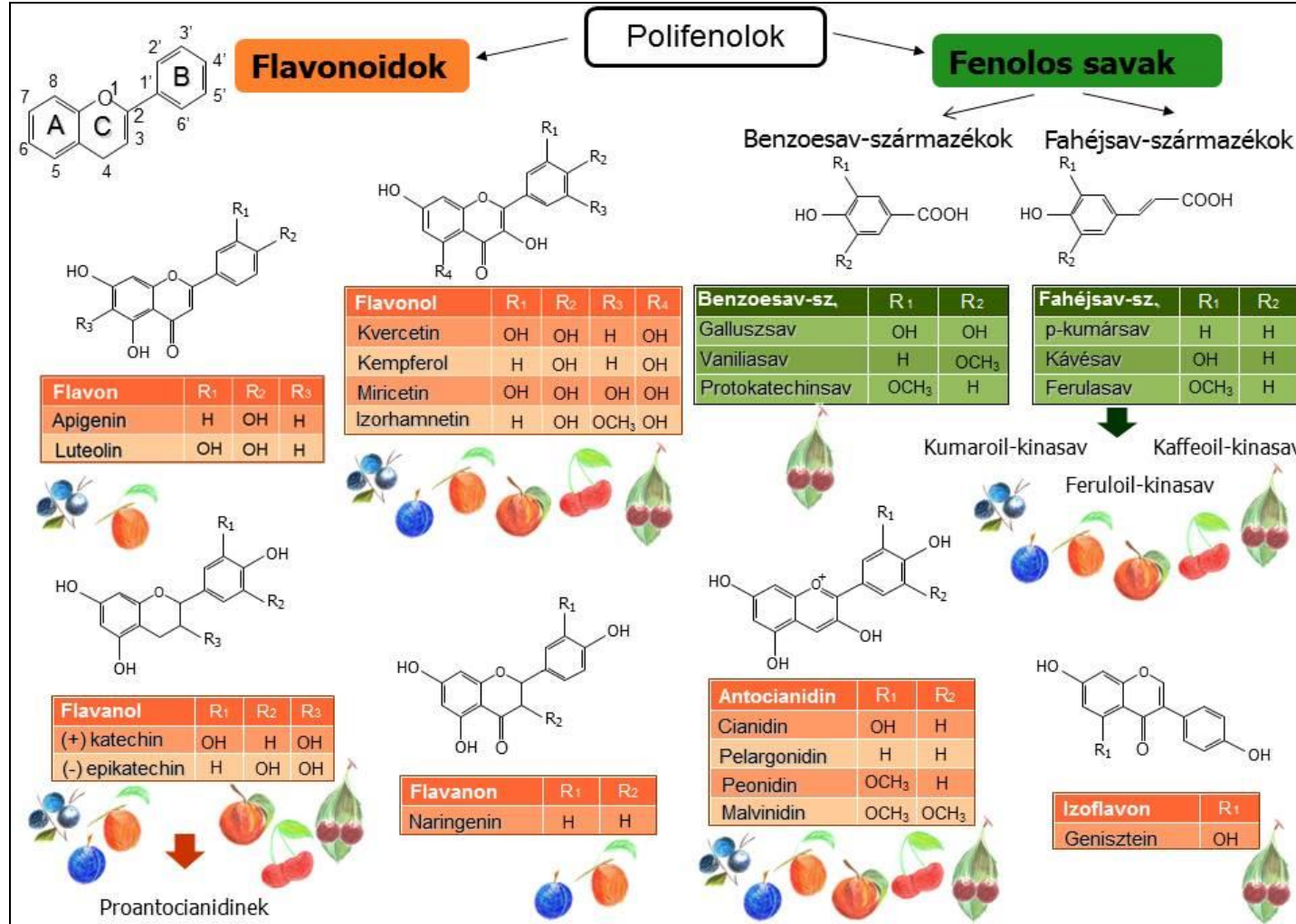
2.3.4.2 Csoportosításuk

Flavonoidok a csonthéjas gyümölcsökben

A flavonoidok 15 szénatomból álló polifenolos vegyületek, melyekre C6-C3-C6 alapváz jellemző, melyben két benzolgyűrű egy oxigénatomot tartalmazó pirán- vagy pirongyűrűn keresztül kapcsolódik. Általában cukormolekulákkal kapcsolódnak össze, vagyis glikozidok alakulnak ki. A 2013 végéig megjelent publikációk alapján az általam is vizsgált csonthéjas gyümölcsökben azonosított flavonoidokat az **5. ábrán** mutatom be.

A **flavonok** általában 7-O-glikozid formában fordulnak elő gabonában, gyógy- és fűszernövényekben. Legismertebb közülük az apigenin és a luteolin. A dolgozatomban vizsgált csonthéjas gyümölcsök közül a szakirodalomban eddig csak kökényben azonosítottak apigenint [GUIMARAES *et al.*, 2013], valamint kajsziában apigenint és luteolint [ERDOGAN és ERDEMOGLU, 2011; HUSSAIN *et al.*, 2013].

A **flavonolok** a legelterjedtebbek a növényvilágban, így csonthéjas gyümölcsökben is nagy mennyiségben vannak jelen [CAMPBELL és PADILLA-ZAKOUR, 2013; DÍAZ-GARCÍA *et al.*, 2013; GONZÁLEZ-GÓMEZ *et al.*, 2010; GUIMARAES *et al.*, 2013; OZTURK *et al.*, 2012; TOYDEMIR *et al.*, 2013]. Általában glikozidok formájában fordulnak elő. A legismertebb flavonolok a kvercetin, kempferol és az izoramnetin.



5. ábra. Polifenolok: flavonoid és fenolos sav csoportok és azok csonthéjas gyümölcsökben azonosított tagjai.

Jelmagyarázat: -kökény, -japánszilva, -kajszi, -őszibarack, -cseresznye, -meggy

A **flavanonok** elsősorban citrusfélékben (narancsban, citromban, grapefruitban), de például paradicsomban, berkenyében is megtalálhatók. Legismertebb képviselőik a naringenin, heszperetin és eriodiktiol. Csonthéjas gyümölcsök közül kajsziban és japánszilvában azonosítottak eddig naringenint [HUSSAIN *et al.*, 2013; OZTURK *et al.*, 2012].

A **flavanolok**, vagy más néven **flavan-3-olok** a legösszetettebb vegyületcsalád a flavonoidokon belül. Megtalálható közöttük az egészen egyszerű monomer katechin és annak izomerje, az epikatechin, de a bonyolultabb szerkezetű flavanol polimerek is, melyeket kondenzált tanninoknak vagy proantocianidineknek is neveznek. Mind az egyszerű monomer flavanolokat, mind a proantocianidineket kimutatták már csonthéjas gyümölcsökben [CAMPBELL és PADILLA-ZAKOUR, 2013; DÍAZ-GARCÍA *et al.*, 2013; GONZÁLEZ-GÓMEZ *et al.*, 2010; JAKOBEK *et al.*, 2009b; MONTEVECCHI *et al.*, 2012; OZTURK *et al.*, 2012; RUIZ *et al.*, 2005; TOYDEMİR *et al.*, 2013].

A flavonoidokkal ellentétben az **izoflavonoidokra** 1,2-difenilpropán alapváz jellemző. Legfontosabb élelmi forrásai a hüvelyesek és a szója, melyek főként daidzeint és geniszteint tartalmaznak. A legújabb kutatások szerint az izoflavonoidok rendelkeznek ösztrogénhatással, így csökkenthetik a prosztatata- és mellrák kialakulásának esélyét [MAGEE és ROWLAND, 2004]. A prosztatata daganatsejtek növekedése tesztoszteronfüggő, mely hormon szintjét az ösztrogén elnyomja. Ha a szervezetben nem áll rendelkezésre elegendő mennyiségű természetes ösztrogén, az izoflavonoidok ösztrogén hatása képes a tumoros sejtek növekedését gátolni [HEALD *et al.*, 2007; PERABO *et al.*, 2008]. A mell daganatsejtek növekedése főként a korai stádiumban függ az ösztrogénellátástól. Az izoflavonoidok megkötődése az ösztrogénreceptorokon korlátozza az ösztrogén hozzáférhetőségét a tumoros sejtekhez [LIMER és SPEIRS, 2004]. A genisztein pozitív hatásai mellett azonban negatív, leukémiát okozó hatását is leírták [AZAROVA *et al.*, 2010]. A közelmúltban sikerült geniszteint azonosítani néhány magyar meggyfajtában [ABRANKÓ L. *et al.*, 2011].

A növényvilágban igen elterjedt pigmentek, az antocianinok az **antocianidinek** glikozidjai. A növények (gyümölcsök, virágok, levelek, magok stb.) piros, kék, lila színének kialakításáért felelősek, így segítenek a rovarok figyelmének felkeltésében, valamint a napsugárzás káros hatásainak kivédésében. Alapvázuk a flavilium kation. Érdekességük, hogy a különböző pH-tartományokban változtatják színüket, így természetes indikátorok. Ennek magyarázata, hogy a hidrogénion koncentrációváltozásával módosul az elektronszerkezetük,

így megváltozik a fényvel szembeni viselkedésük. A legelterjedtebb antocianidinek a természetben a cianidin, pelargonidin, peonidin, delphinidin, petunidin és a malvinidin. Az antocianidinek legfontosabb élelmi forrásainak a gyümölcsöket, azon belül a bogyós és csonthéjas gyümölcsöket tartják [CAMPBELL és PADILLA-ZAKOUR, 2013; DAMAR és EKSI, 2012; DRAGOVIC-UZELAC et al., 2007b; GONZÁLEZ-CEBRINO et al., 2013; KIRAKOSYAN et al., 2009; TOMÁS-BARBERÁN et al., 2001].

Nem flavonoid jellegű vegyületek

Egyes szerzők különböző módon csoportosítják, illetve nevezik el ezeket a vegyületcsoportokat. Míg egyes szerzők a benzoésav-származékokra használják a fenolos sav kifejezést, és a fahéjsav-származékokat nem veszik bele a fenolos savak közé [CROZIER et al., 2009], addig bizonyos szakirodalmakban a fenolos savak közé sorolják a fahéjsav-, illetve benzoésav-származékokat is [RICE-EVANS et al., 1996].

A **benzoésav-származékok** szerkezetére a C6-C1 alapváz jellemző. Legjelentősebb képviselőjük a galluszsav. Ebbe a vegyületcsaládba tartoznak a galluszsav vagy ellágsav alegységekből felépülő tanninok, melyek – a proantocianinokkal (kondenzált tanninokkal) szemben – savval való kezelés hatására gallusz-, illetve ellágsav egységekre bomlanak. Meggyekben vaníliásavat, protokatechinsavat azonosítottak [PICCOLELLA et al., 2008].

A **fahéjsav-származékok** szerkezetére a C6-C3 alapváz jellemző. Legismertebb képviselőik a *p*-kumársav, kávésav és a ferulasav, melyekből kinasavval alkotott származékaik zöldségekben, gyümölcsökben, teában és kávéban nagy mennyiségben fordulnak elő [CLIFFORD, 2000]. A vizsgálatba vont minden csonthéjas gyümölcsfajra jellemző vegyületcsalád [CAMPBELL és PADILLA-ZAKOUR, 2013; CARBONARO és MATTERA, 2001; GUIMARAES et al., 2013; MONTEVECCHI et al., 2012; MOZETIC et al., 2006; OZTURK et al., 2012; RUIZ et al., 2005; TOYDEMIR et al., 2013].

2.3.4.3 A polifenolok felszívódása, metabolizmusa, humán-egészségi hatásai

A polifenolok, mint azt korábban említettem, ritkán található meg aglikonként a gyümölcsökben, többségük cukorhoz kötötten, ritkábban észterezett vagy polimer formában van jelen a növényekben. A polifenolokat a szervezetünk xenobiotikumként (idegen anyagként) ismeri fel, melyek más mikro- és makro tápanyagokkal ellentétben rosszul (0,3-43

%-ban) szívódnak fel [MANACH *et al.*, 2005], de pontos metabolizációjuk, hasznosulásuk a mai napig nem teljesen feltérképezett. Az ezekkel kapcsolatos kutatásoknál egyre gyakrabban találkozunk néhány alapvető fogalommal, melyek véleményem szerint jól példázzák – az esetünkben polifenollokkal kapcsolatos – kutatások irányát és célját. Ezen fogalmak magyar megfelelője egyelőre nem igazán terjedt el, ezért az alábbiakban szeretném ezen fogalmakat és kutatási irányokat röviden magyarázni és áttekinteni.

Biológiai hozzáférhetőség (bioaccessibility): az elfogyasztott élelmiszerből felszabaduló komponensek összessége, melyek elérnek a gyomrunkba, bélrendszerünkbe, és ott elvileg felszívódhatnak.

A biológiai hozzáférhetőséget a következő tényezők befolyásolják például:

- az élelmiszerben található komponensek összessége,
- az elfogyasztott élelmiszer pH-ja,
- vagy a rágásból, enzimeket tartalmazó emésztőnedvekből kialakuló egyéni különbségek [REIN *et al.*, 2012].

Biológiai elérhetőség (bioavailability): jóval összetettebb és nehezebben mérhető fogalom, hiszen itt arra a kérdésre keressük a választ, hogy az elfogyasztott komponensek közül mennyi és milyen formában képes felszívódni. Ennek vizsgálata többek között azért is nehézkes, mert az *in vitro* rendszerek nem helyettesíthetik az *in vivo* tanulmányokat, hiszen a biológiai elérhetőség egyénenként változik.

A biológiai elérhetőséget többek között a következő tényezők befolyásolják:

- a vizsgált komponensek pontos szerkezete, melynek vizsgálatára alkalmas a későbbiekben ismertetett tömegspektrometriás módszer is. Például a nagy molekulatömegű komponensek, mint az oligomer procianidinek nem képesek eredeti formájukban átjutni a belsejtekén, először szükséges ezek kisebb egységekre való lebontása [APPELDOORN *et al.*, 2009]. Továbbá a flavonoid β -glükozidok lebontása lehetséges a vékonybélben a laktáz-florizin-hidroláz enzim segítségével, ezek ramnózzal alkotott származékainak lebontására azonban csak a vastagbél mikrobióta képes [HOLLMAN *et al.*, 1997a; HOLLMAN *et al.*, 1997b; KWON *et al.*, 2007],
- befolyásolja más élelmiszeralkotókkal való kölcsönhatás, például a búza fermentálását követően, a ferulasav-észterek és rostok közötti kötések felszakadásának következtében nőtt az elfogyasztott kenyérből a ferulasav biológiai elérhetősége [ANSON *et*

al., 2011], míg az élelmiszerekben nagy mennyiségben jelenlevő fehérjék komplexet alkotnak a procianidinekkel, így csökkentve azok biológiai elérhetőségét [KEOGH *et al.*, 2007],

- az egészségi állapotunk (például terhesség, krónikus betegségek, emésztőszervi megbetegedések stb.) és a bélrendszer mikrobióta-összetétele [ETCHEVERRY *et al.*, 2012].

Biológiai hatékonyság (bioefficacy): a felszívódott metabolitok egészségmegőrzésben fontos hatásmechanizmusával, a bioaktív komponensek esetleges szinergens hatásával, ezek dóziszfüggésével foglalkozik. A komponensek biológiai hatékonysága nagyban függ elérhetőségüktől, így ennek javítására számos módszert dolgoztak ki a kolloid rendszerektől a nanotechnológiáig [TZENG *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2008].

Polifenolokat tartalmazó élelmiszerek elfogyasztása után a polifenolok kis része (5-10 %) képes (általában dekonjugáció után) felszívódni a gyomorból és a vékonybélből. A vékonybél hámsejtek kefeszegélyében található enzimek, mint például a laktáz–florizin–hidroláz és a citoplazmatikus β -glükozidáz (mely utóbbi működéséhez Na-függő glükóz-transzporter »SGLT1« szükséges) képesek hidrolizálni egyes flavonoidokat (például kvercetin vagy izoflavonoid glikozidokat), így lipofilebb aglikonokat hozva létre, melyek könnyebben átjutnak a bélfalon [DAY *et al.*, 2000; DAY *et al.*, 1998; HOLLMAN *et al.*, 1999]. Ezen vegyületek főként kis molekulatömegű monomer és dimer formák lehetnek [APPELDOORN *et al.*, 2009; MANACH *et al.*, 2005].

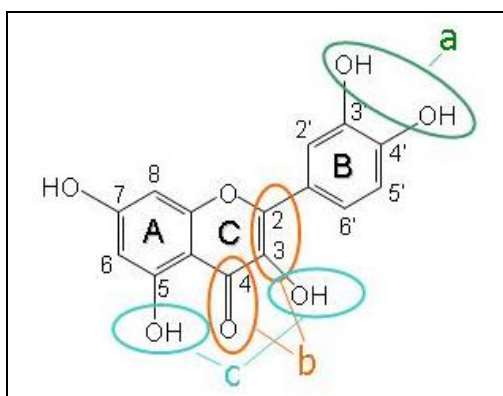
A fel nem szívódott polifenolok szinte változatlanul érik el a vastagbelet és a vastagbél mikrobiótát. Bár a vastagbél mikrobiótát több száz faj alkotja, úgy tűnik, hogy a flavonoidok metabolizációjában mindössze néhány baktériumfajnak (például *Escherichia coli*, *Bifidobacterium* sp., *Lactobacillus* sp., *Eubacterium* sp. stb.) van szerepe [KUTSCHERA *et al.*, 2011]. A metabolizáció során keletkezett vegyületek felszívódnak, a maradék kiürül a szervezetünkben.

A bélsejtekben (enterociták), illetve a máj sejtjeiben (hepatociták) található citokróm P450 enzimrendszer I. fázisú modifikáció (oxidáció, redukció vagy hidrolízis) és II. fázisú konjugáció (szulfatálás - szulfotranszferáz; metilálás - katechol-*O*-metiltranszferáz; glükuronidálás - UDP-glükuronil-transzferáz) révén alakítanak ki vízoldható metabolitokat [VAN DUYNHOVEN *et al.*, 2011]. Ezek a vérkeringésbe kerülve eljutnak a szerveinkhez, vizelettel ürülnek.

A polifenolok kedvező humán-egészségi hatásáról is egyre többet tudunk meg az utóbbi években. Ezek közül a legfontosabbak:

- a flavonoidok lipidperoxidációt gátló hatásúak és fémkelátképzők [HAMINIUK *et al.*, 2012]. Gyökfogyó tulajdonságuk szerkezeti feltételei *in vitro* kísérletek alapján [LETAN, 1966; SILVA *et al.*, 2002]:

- a) két szomszédos szénatomon hidroxilcsoportok jelenléte többnyire a B gyűrűn (3' és 4'),
- b) kettős kötés a 2,3 szénatom között, és 4-oxo csoport jelenléte,
- c) hidroxilcsoportok megléte a 3,5 szénatomon (6. ábra).



6. ábra. A flavonoidok gyökfogyó képességének szerkezeti feltételei: két szomszédos szénatomon hidroxil csoportok jelenléte többnyire a B gyűrűn (a), kettős kötés a 2,3 szénatom között és 4-oxo csoport jelenléte (b), hidroxilcsoportok megléte a 3,5 szénatomon (c).

- Gyulladáscsökkentő [GARCÍA-LAFUENTE *et al.*, 2009]³, asztmaellenes, antiallergén, antivirális, antibakteriális [CUSHNIE és LAMB, 2005; LÓPEZ-VARGAS *et al.*, 2013; PUUPPONEN-PIMIA *et al.*, 2005]^{3,1,1}, továbbá antimutagén és antikarcinogén hatásúak [FAHMI *et al.*, 2013; WALL, 1992]^{2,1}.

- Szerepük van a szív- és érrendszeri betegségek megelőzésében, gátolják az LDL oxidációját és a vérlemezkék aggregációját [CUI *et al.*, 2012; GOLLÜCKE és RIBEIRO, 2012; NEGRE-SALVAYRE és SALVAYRE, 1992; PEREZ-VIZCAINO és DUARTE, 2010]^{1,3,1,3}, a véredényrendszer állapotát befolyásoló, vaszkuláris permeabilitást csökkentő hatásúak [LUGASI és BLÁZOVICS, 2001]⁴.

- Ösztrogénhatás (izoflavonoidok) [PERABO *et al.*, 2008]³.

(¹: *in vitro*, ²: *in vivo*, ³: összefoglaló (review) cikk *in vitro* és *in vivo* vizsgálatok eredményeivel,

⁴: tankönyv. A jelölések a felsorolt hivatkozások sorrendjében vannak feltüntetve.)

2.3.5 Ásványi anyagok

Az élő szervezet számára esszenciális biogén elemek kényes egyensúlya nagyban hozzájárul a redox homeosztázis fenntartásához. Egyes fémionok toxikusak (például Cd és a Hg), míg mások koncentrációjuktól függően rendelkeznek kedvezőtlen hatással (például Ni, Cr, Zn, Cu vagy Mn), és hiányuk is gondot okozhat. Az egészséges szervezetben az esszenciális, átmeneti fémionok koncentrációja szigorúan szabályozott. Az esszenciális elemek közé tartozó Cu, Fe, Mg, Mn, Mo vagy Zn fontosak bizonyos enzimek, koenzimek működésében, segítenek az enzimatikus védelmi rendszer tagjainak zavartalan működésében [FANG *et al.*, 2002].

2.4 Antioxidáns vegyületeket mérő analitikai módszerek

Az *in vitro* antioxidáns hatást mutató vegyületek mérésére az elmúlt évtizedekben igen sok analitikai módszert dolgoztak ki. Ezeket a módszereket három nagy csoportra oszthatjuk.

A módszerek egyik csoportja a mintákban levő vegyületek összességének *in vitro* antioxidáns kapacitását méri. Vagyis arra a kérdésre kaphatunk általuk választ, hogy a mintában levő komponensek összessége mennyire képes antioxidánsként viselkedni egy *in vitro* rendszerben.

Ezzel szemben a másik nagy csoportot olyan módszerek alkotják, melyek arra a kérdésre próbálnak meg választ adni, hogy a mintákban milyen vegyületek találhatóak, esetleg mennyit tartalmaznak ezekből a mintáink. Ezek jóval bonyolultabb, drágább és időigényesebb mérési módszerek.

Sokáig azonban nem tudtuk megmondani, hogy a mintánkban levő mely komponensek tehetők felelőssé az *in vitro* összes antioxidáns kapacitásért. Ennek a problémának a megoldására a Wageningeni Egyetemen [DAPKEVICIUS *et al.*, 2001] kidolgoztak egy olyan kapcsolt rendszert, mely képes a fent említett két nagy csoport közötti hézag kitöltésére.

2.4.1 Összes antioxidáns kapacitás mérésére szolgáló módszerek

Napjainkra számos módszert fejlesztettek ki az antioxidáns kapacitás mérésére [CORNELLI, 2009]. Ezen módszerek hátrányai, hogy

- az emberi szervezetben lezajló természetes folyamatokat egyik sem képes tökéletesen modellezni [FRANKEL és MEYER, 2000] (például a szervezetünkben a vegyületek nem stabil gyökökkel találkoznak, nem savas pH-n stb.),
- minden módszer bizonyos reakciókra, vegyületekre specifikus, ezért van, hogy a különböző módszerekkel kapott eredmények nem korrelálnak egymással [NIKI, 2002], így a gyakorlatban több mérőmódszer együttes alkalmazása ajánlott [HUANG *et al.*, 2005],
- az élelmiszerekben megtalálható polifenolok nem abban a formában jutnak el a szerveinkhez, mint ahogy azokat elfogyasztjuk, vagyis a metabolitok *in vivo* antioxidáns hatásáról semmilyen információt nem kapunk ezekkel a módszerekkel,
- továbbá a kérdéses komponensek nem feltétlenül, mint antioxidáns molekulák fejtik ki hatásukat szervezetünkben, hanem például más jelátviteli utakon keresztül.

Ezért itt, a dolgozatom elején szeretném megjegyezni, hogy az *in vitro* antioxidáns kapacitást mérő módszerekkel kapott eredményeket körültekintéssel kell értékelni. Ezen módszerek egyszerűsége és gyors kivitelezhetősége mégis lehetőséget ad arra, hogy hasonló vegyületeket tartalmazó mintákat gyorsan összehasonlítsunk, továbbá hogy a mintakészletből kiválasszunk néhányat, melyeket költséges és időigényes módszerekkel is szeretnénk megvizsgálni.

Az antioxidáns kapacitás mérésére alkalmas módszereket két csoportba szokták sorolni [FRANKEL és MEYER, 2000].

1. A hidrogénatom átvitelén alapuló módszerek elsősorban reakciókinetikán alapulnak. Ezek közé tartoznak például az ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) és a fotokemilumineszcencia alapú mérések.

2. Az elektronátmeneten alapuló módszerek az oldatok redukálóképességét mérik. A reakciók színváltozással járnak, melyek fotometriásan nyomonkövethetők. Ide tartoznak az általunk is használt FRAP vagy TEAC módszerek.

A következőkben áttekintjük a munkám során alkalmazott módszerek mérési elvét, a módszerek alkalmazhatóságának korlátait, azok legfontosabb előnyeit, illetve hátrányait.

2.4.1.1 Fotokemilumineszcencián alapuló víz- és zsíroldható antioxidáns kapacitás mérés

A víz- (ACW) és zsíroldható (ACL) antioxidáns kapacitás meghatározását az 1990-es évek elején írták le [POPOV és LEWIN, 1994; POPOV és LEWIN, 1996]. Az Analytic Jena (Németország) által gyártott fényérzékeny reagensből UV fény hatására szuperoxid anionok válnak szabaddá. Ezek reakcióba lépnek a mintában jelenlevő antioxidánsokkal, amelyek ezek egy részét semlegesítik. A megmaradt szuperoxid anionok reakcióba lépnek egy detektor vegyülettel, melyek hatására fotonok emittálódnak. A készülék szoftvere a vízoldható antioxidáns kapacitás mérése esetén a minta és a vak oldat ún. lag fázisának meredeksége felhasználásával automatikusan koncentrációt számol (aszcorbinsavra vonatkoztatva). A zsíroldható antioxidáns kapacitás kiszámításához a szoftver a vak és a minta görbe alatti területét integrálással határozza meg, különbségükből és a vak görbe alatti területéből hányadost képez $(\int_{\text{vak}} \text{átlag} - \int_{\text{minta}}) / \int_{\text{vak}} \text{átlag}$, és troloxra vonatkoztatva adja meg a végeredményt.

A mérés egyszerű, de pénz- és időigényes. A mérések kivitelezéséhez mindenképp szükség van egy Photochem készülék megvásárlására a kitekkel együtt. Zsíroldható antioxidáns kapacitás mérésekor a gyártó által előírt metanolos extrakcióból mért eredményekhez hozzájárul például a metanolban jól oldódó aszcorbinsav redukálóképessége, míg a metanolban nem oldható karotinoidek nem [BALOGH *et al.*, 2010].

2.4.1.2 Vasredukáló képességen alapuló FRAP módszer

A FRAP módszer kidolgozása BENZIE és STRAIN [1996] nevéhez fűződik. Lényege, hogy a ferri-ionok (Fe^{3+}) az antioxidáns aktivitású vegyületek hatására ferro-ionokká (Fe^{2+}) redukálódnak, melyek alacsony pH-n (pH 3,6) a tripiridil-triazinnal (TPTZ) komplexet képezve kékszínű terméket adnak. A Fe^{2+} -TPTZ-t tartalmazó oldat kék színének erőssége, melyet leggyakrabban 5 perc után mérnek 593 nm-en. A módszerhez aszcorbinsav sztenderdet használnak, így a vizsgált minták antioxidáns kapacitását aszcorbinsavra vonatkoztatva kapjuk meg. A módszer hátrányai, hogy a mérés nem fiziológiás pH-n zajlik le, és az alkalmazott 5

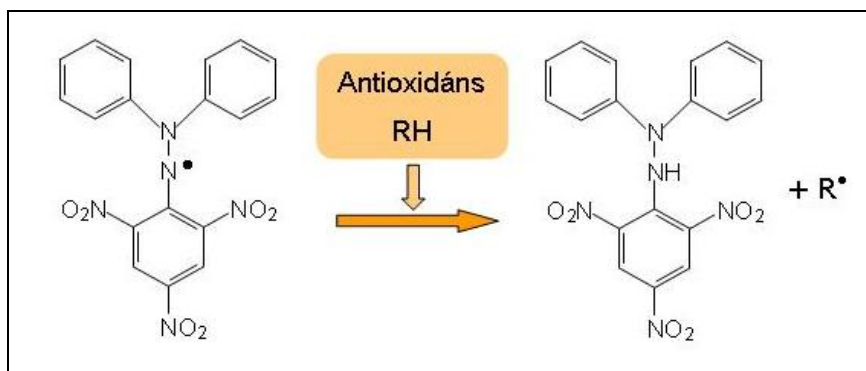
perces várakozási idő után nem áll le a reakció, egyes komponensek (pl. kávésav) reakcióideje hosszabb az alkalmazottnál [APAK *et al.*, 2007].

2.4.1.3 Összes polifenol-tartalom mérése (TPC módszer) Folin-Ciocalteu reagenssel

Az összes polifenol-tartalom mérés módszerét SINGLETON és ROSSI [1965] fejlesztették ki. Lényege, hogy a Folin-Ciocalteu reagensben levő sárga színű Mo(VI) ionok az antioxidánsok hatására kékszínű Mo(V)-té redukálódnak, melyet 765 nm-en mérnek. A módszerhez galluszsav sztenderdet használnak. A módszer hátránya, hogy lúgos pH-n (pH 10) történik a mérés [FRANKEL és MEYER, 2000]. Nem szelektív a polifenolos komponensekre, hiszen például az aszkorbinsav is redukálja a reagenst, így ezt a módszert is sorolhatjuk az antioxidáns kapacitást meghatározó módszerek közé [APAK *et al.*, 2007; BALOGH *et al.*, 2010; SINGLETON *et al.*, 1999].

2.4.1.4 DPPH gyök semlegesítésén alapuló módszer

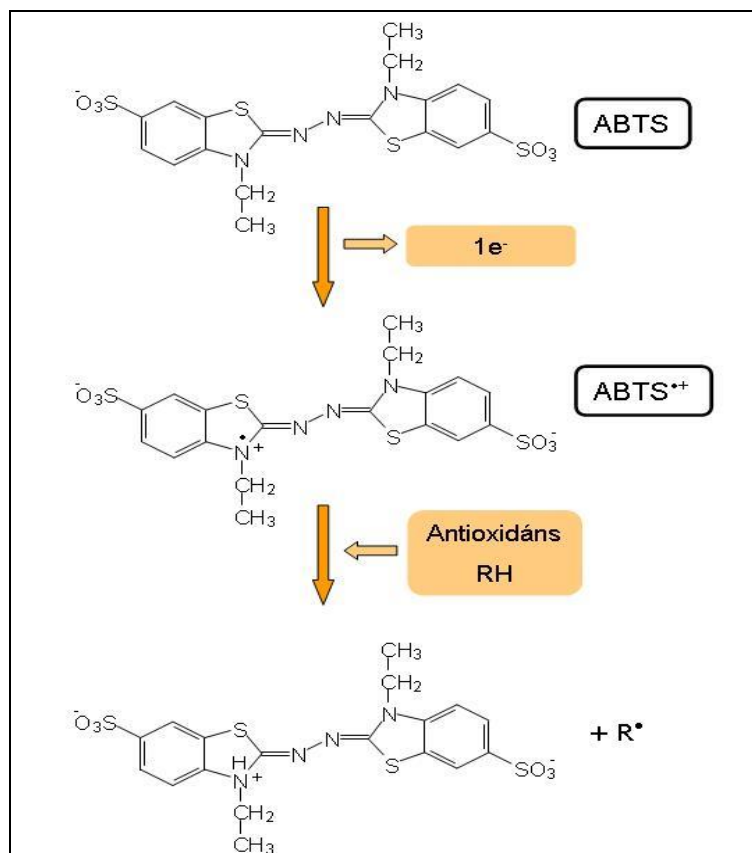
A DPPH gyök lilás színnel rendelkezik. A mintában levő antioxidánsok hatására a reakcióelegy elszíntelenedik, mely színváltozást 517 nm-en követhetnek nyomon (7. ábra). A mérés előnyeként szokták említeni, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható igen stabil gyököt használnak [PRIOR és CAO, 1999], melyet megemlíthetünk a módszer hátrányaként is egyben, hiszen a módszer szintén az élő sejtekben elő nem forduló szabadgyököt használ, ami a szervezetünkben fellelhető szabadgyökökre nem hasonlít. Továbbá a kis molekulák –a jobb hozzáférhetőség miatt– nagyobb *in vitro* antioxidáns kapacitást mutatnak. Az antocianinok zavarják az alkalmazott hullámhosszon a mérést [APAK *et al.*, 2007], a karotinoidok nem mutatnak DPPH gyöksemlegesítő-hatást [MÜLLER *et al.*, 2011].



7. ábra. A DPPH módszer elve.

2.4.1.5 Troloxra vonatkoztatott összantioxidáns kapacitás meghatározás TEAC módszerrel

A TEAC módszer kidolgozása *MILLER és mtsai.* [1993] nevéhez fűződik. Az ABTS (2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin)-6-szulfoninsav) oxidációjával kékeszöld színű ABTS^{•+} szabadgyököt kapunk (**8. ábra**). A mintában levő antioxidánsok hatására a reakcióelegy elszíntelenedik, mely színváltozást 734 nm-en követhetünk nyomon. A kalibrációhoz troloxot használnak. A módszer előnye a korábban bemutatottakkal szemben, hogy a mérés fiziológiás pH-n (pH 7,4) zajlik, az antioxidáns hatás jellemzésére gyököt használ. Hátránya, hogy a méréshez szükséges szabadgyök előállításához egy éjszakára van szükség, így ezt a mérést megelőző napon elő kell készíteni. Ezen kívül a módszer egy, az élő sejtekben meg nem található szabadgyököt használ, mely viszonylag stabil [*BALOGH et al.*, 2010; *FRANKEL és MEYER*, 2000]. Az antioxidáns vegyületek eltérő sebességgel reagálnak a gyökökkel. A C-vitamin például gyorsabban, néhány perc alatt, a galluszsav lassabban redukálja az ABTS^{•+} gyököt [*ZULUETA et al.*, 2009].



8. ábra. A TEAC módszer elve.

2.4.2 A polifenolok minőségi és mennyiségi meghatározására leggyakrabban alkalmazott módszerek

A különböző polifenolok mérésére alkalmas módszereket céljuk alapján két csoportra oszthatjuk:

- célkomponens-meghatározás, ami különböző, előre kiválasztott komponensek jelenlétének kimutatására, mennyiségi meghatározására alkalmas,
- „sejthető komponensek keresése” (suspects screening): azokra az alkotókra „vadászunk”, amelyek jelenlétét csupán gyanítjuk. Ezek száma több tucat, akár több száz is lehet. Azonosításukat nem referencia sztenderdekkel történő összehasonlításra alapozzuk, hanem a keresett molekulák valamilyen jellemző mérhető sajátysága (pl.: tömege, fényelnyelése, fragmentációs képe) alapján teszünk kísérletet az azonosításra. Ennek a módszernek az előnye, hogy nem igényli, hogy referencia sztenderd formájában rendelkezésre álljon minden keresett/gyanított molekula. Számos fontos anyagcseretermék

vagy -származék esetén ugyanis nem érhető el sztenderd, hiszen ezek például nem stabilak, rentábilisan nem előállíthatók.

A célkomponenses módszerek esetében a minta-előkészítés megválasztása a mérendő komponens tulajdonságaihoz igazodik, az azonosítás és mennyiségi meghatározás általában sztenderdek segítségével történik. Kereső módszer esetében minél egyszerűbb, általánosabb minta-előkészítés kiválasztása a cél.

Az egyik leggyakrabban alkalmazott műszeres analitikai technika polifenolok elválasztására, minőségi és mennyiségi meghatározására a fordított fázisú kromatográfia, melyhez általában UV-VIS vagy tömegspektrometriás detektálást alkalmaznak. Az alkalmazott minta-előkészítési technikát a mérés célja és a rendelkezésünkre álló analitikai módszerek határozzák meg. A HPLC-UV-VIS technikák esetében, mintamátrixtól függően a kimutatási határ és érzékenységbeli problémák kivédésére a minta-előkészítésbe dúsítási és tisztítási lépést szoktak beiktatni, mely utóbbinak célja a zavaró komponensek eltávolítása a mintamátrixból. Élelmiszerminták polifenol-tartalmának vizsgálatára manapság a leggyakrabban a HPLC-MS kapcsolt rendszert használják.

Az NMR (mágneses magrezonancia) spektroszkópiát egyre gyakrabban használják élelmiszerminták vizsgálatához is. Előnyei többek között az egyszerű minta-előkészítés, a műszer stabilitása, jól használható szerkezeti meghatározásra valamint kereső módszerként is. A műszer azonban jóval drágább és érzékenysége is rosszabb, mint a HPLC-s technikáknak, valamint mg mennyiségű tiszta mintát igényel.

A tömegspektrometriás detektálás lényege, hogy valamilyen ionizációs technikával töltéssel rendelkező molekulaionokat hoznak létre, melyeknek mérik a tömeg/töltés arányát (m/z). Ezen ionizációs technikák közül az elektro spray ionizáció (ESI) terjedt el a legjobban, de e mellett használnak gyors atom bombázással történő (FAB), valamint mátrix segített lézer deszorpciós ionizációt (MALDI) is. Élelmiszerminták polifenol-összetételének meghatározására sikeresen alkalmazták ioncsapdás, hármas kvadrupol, repülési idő elvén működő tömeganalizátorokat (TOF), és olyan hibrid tömegspektrométereket mint a Q-TRAP vagy a Q-TOF.

Az utóbbi időben polifenolok méréséhez a célkomponenses módszerekről egyre inkább az olyan kereső módszerek felé terelődött az érdeklődés, melyek egy kromatográfiás futtatáson belül minél több komponenst tudnak detektálni. Az általában a cukrokkal vagy más szerves

savakkal alkotott flavonoid-származékok hatalmas szerkezeti variabilitásának köszönhetően a növényekben elvileg több ezerféle flavonoid-származék alkotta molekulacsoportból jelenhetnek meg képviselők a mintában. Azonban a nagyfokú variabilitásból adódó analitikai nehézségek ellenére a jól elkülöníthető alegységek megkönnyítik a szerkezeti azonosítást. Egy ideális flavonoid profilozó módszerrel képesek vagyunk ezen komponensek közül a lehető legtöbbet azonosítani.

A tömegspektrometriás azonosítás alapja, hogy a flavonoid konjugátumok tipikus alegységeinek lehasításából következtetünk a kiindulási szerkezetre. Az azonosításnak két megközelítést alkalmazhatjuk. Az első a „felülről-lefelé” (*top-down*) megközelítés a szerkezeti azonosításhoz, ami azt jelenti, hogy a kiindulási molekulát fragmentálva figyeljük az ebből keletkező ionokat. A módszerhez használt tandem tömegspektrométerek (MS/MS) hátránya, hogy előre meghatározott prekursor tömegszámokat figyelnek csak.

Más megközelítéshez a forrásban történő fragmentáció terjedt el, melyhez általában ESI ionforrásokat használnak. Ennek előnye, hogy válogatás nélkül minden iont fragmentálunk, vagyis anélkül állítjuk elő a termékionokat, hogy a fragmentáció előtt kiválasztottuk volna, hogy mit szeretnénk azonosítani, így korlátlan számú fragmens vizsgálható egy időben, mely fragmensek mindegyike detektálható például repülési idő elvén működő tömegspektrométerrel. Az így kapott adatokból következtethetünk

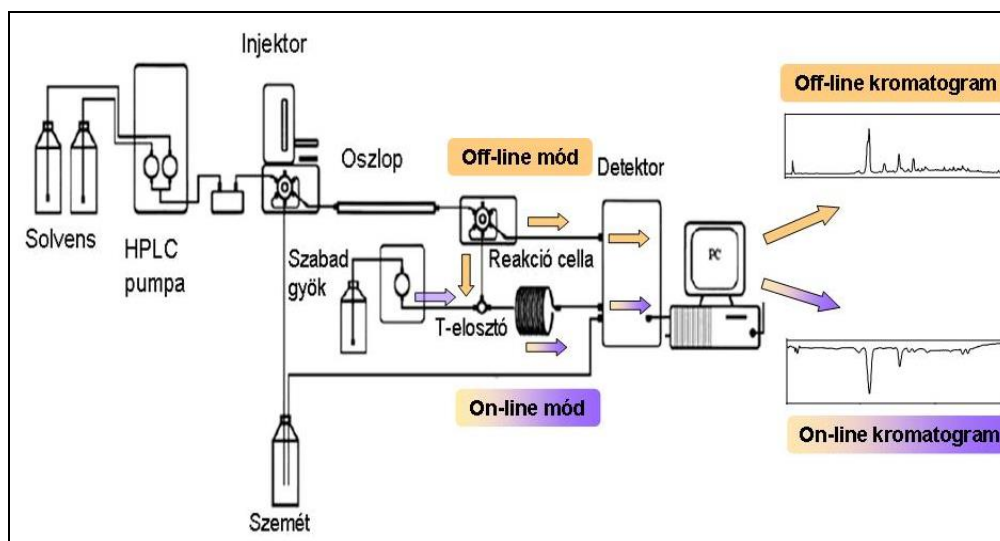
- 1) az aglikonra,
- 2) az aglikonra kötődő alegységekre (például szénhidrátok számára »mono-, di-, tri-stb.«, típusára »pentóz, hexóz stb.«)
- 3) az aglikon és a hozzá kapcsolódó cukrok közötti kötés típusára (*O*- vagy *C*-glikozid)
- 4) aglikonon levő cukrok sorrendjére, elhelyezkedésére (di-*O*-glikozid vagy *O*-diglikozid)
- 5) az aglikonra kapcsolódott cukrok közötti kötésekre [*CUYCKENS és CLAEYS*, 2004].

2.4.3 Az *in vitro* antioxidáns kapacitás kialakításában szerepet játszó vegyületek azonosítása

A fent ismertetett módszerek alkalmasak lehetnek arra, hogy meghatározzuk az élelmiszerek, gyümölcsök *in vitro* antioxidáns kapacitását, és azonosíthassuk külön-külön a

bennük található vegyületeket. Nem alkalmasak azonban arra, hogy megállapíthassuk, mely egyedi komponensek felelősek az összantioxidáns kapacitásért. Ennek a problémának a megoldására néhány évvel ezelőtt kezdtek el használni egy olyan kapcsolt HPLC-DPPH vagy HPLC-ABTS^{•+} technikát, mely ötvözi a folyadékkromatográfiás elválasztást és a szabadgyök semlegesítésén alapuló antioxidáns kapacitást mérő módszereket [DAPKEVICIUS *et al.*, 2001; KOLEVA *et al.*, 2001]. Ezek a kapcsolt rendszerek lehetővé teszik akár komplex mintamátrixok gyors és egyszerű vizsgálatát is.

A kapcsolt technika lényege, hogy a HPLC oszlop után egy csatornaválasztót és egy reakciócellát is bekötünk a rendszerbe (9. ábra). Az oszlopon elvált vegyületeket a csatornaválasztóval elterelhetjük, ahol egy másik pumpa segítségével szabadgyököket tartalmazó oldattal találkozhatnak, és a reakciócellában lehetőségük lehet reakcióba lépni a szabadgyökökkel. A kromatográfiát két lépésben végezzük. A minta-előkészítés után a mintából felveszünk egy hagyományos kromatogramot (off-line mód). Ezek után a mintát újrafuttatjuk a szabadgyököket tartalmazó oldat bekötését követően, így az elválasztott komponensek külön-külön reakcióba léphetnek a szabadgyökökkel (on-line mód). A reakciót a szabadgyök abszorpciós maximumán nyomon követve azt tapasztaljuk, hogy az antioxidáns hatással rendelkező molekulák a kromatogramban negatív csúcsokat rajzolnak ki. A két kromatogramot egymás fölé helyezve láthatóvá válik, hogy a hagyományos kromatogramban mely csúcsok (vegyületek) rendelkeznek *in vitro* antioxidáns kapacitással.



9. ábra. Az off-line (HPLC) és on-line (HPLC-ABTS⁺⁺) módban üzemeltetett kapcsolt rendszer felépítése.

2.5 A gyümölcsök antioxidáns kapacitását befolyásoló tényezők

A gyümölcsök antioxidáns vegyületeinek mennyiségét, arányát különböző endogén (faj, genotípus, érési állapot) és exogén tényezők (termőhely, évjárat, abiotikus és biotikus stressz) határozzák meg.

2.5.1 A genotípus hatása az antioxidáns kapacitásra

Talán a leggyakrabban kutatott *meggy*, a ‘Montmorency’ pozitív egészségi hatásáról amellet, hogy ennek a fajtának mind antocianin-tartalma, mind antioxidáns kapacitása elmarad a mi ‘Balaton’ (az ‘Újfehértói fürtös’ szinonímája) fajtánkhoz képest, rengeteg publikáció jelent meg [BOWTELL *et al.*, 2011; HOWATSON *et al.*, 2012; SEERAM *et al.*, 2001]. Török meggygenotípusok esetében másfélszeres különbségeket találtak a TEAC módszerrel mért antioxidáns kapacitásban [DAMAR és EKSI, 2012]. A vizsgált genotípusok esetében kis korrelációs koefficiens tapasztaltak a TEAC és monomer antocianin-tartalom között. Nagyobb mintaszám mellett, 34 fajta azonos paramétereiben jónagyobb variabilitást (tízszerez) tapasztaltak [KHOO *et al.*, 2011]. A Magyarországon termesztett fajták víz- és zsírolható antioxidáns kapacitását összehasonlítva kiemelkedőnek bizonyult a ‘Csengődi’ és a ‘Kántorjánosi 3’ [VERES *et al.*, 2005].

Kétszeres különbséget mutattak ki tizenhárom *csereznye* esetében összes antioxidáns kapacitás (DPPH módszerrel) és polifenol-tartalom (TPC) tekintetében [USENIK *et al.*, 2008]. Míg ennél nagyobb variabilitást (négyezeres különbséget) figyeltek meg négy genotípus között [KELEBEK és SELLI, 2011].

Kajszi fajták között közel másfélszeres különbséget tapasztaltak C-vitamin-tartalom, antioxidáns kapacitás, összes polifenol- és karotinoid-tartalom tekintetében [ALI *et al.*, 2011]. Új, szilvahimlővírussal szemben rezisztens genotípusokat hasonlítottak össze egymással [SOCHOR *et al.*, 2010]. FRAP módszerrel mért antioxidáns kapacitás tekintetében tízszerez, DPPH módszerrel 50-szeres, TEAC módszer esetében 100-szoros különbségeket figyeltek meg a vizsgált húsz genotípus esetében.

A sárga húsú *őszibarackokban* közel tízszeres összes karotinoid-tartalmat mértek, mint a fehér húsú fajták esetében [GIL *et al.*, 2002]. A vérbarackok tízszer nagyobb antioxidáns kapacitással rendelkeztek, mint a fehér és sárga húsú őszibarackok [VIZZOTTO *et al.*, 2007].

Cseresznyeszilva genotípusokban kisebb FRAP és TPC adatokat mértek összehasonlítva más szilvafajtákkal [GÜNDÜZ és SARACOGLU, 2012]. A természetben háromféle színben (lila, piros és sárga) találhatunk cseresznyeszilva gyümölcsöket. A lila és piros színű gyümölcsök 2-3-szor nagyobb antioxidáns kapacitással és összes polifenol-tartalommal rendelkeztek, mint a sárgák [WANG *et al.*, 2012]. Ez főként a bennük található antocianin-tartalomnak köszönhető. A lila genotípusok az említett két paraméter esetében megelőzték a ‘Santa Rosa’ és ‘Angeleno’ japánszilva gyümölcseiben mért értékeket.

Több, összesen tizennégy piroshúsú *japánszilva* genotípust hasonlítottak össze szintén piroshúsú őszibarackokkal [CEVALLOS-CASALS *et al.*, 2006]. A japánszilvák szignifikánsan nagyobb antocianin és TPC értékekkel rendelkeztek, mint az őszibarackok. A polifenol-tartalom és antioxidáns kapacitás között igen szoros összefüggést tudtak kimutatni. Hat japánszilvafajta antioxidáns kapacitását hasonlították össze, ahol 2-3-szoros különbségeket tapasztaltak a fajták között [LOZANO *et al.*, 2009]. A ‘Black Amber’ fajtában mérték a legnagyobb antioxidáns aktivitást és polifenol-tartalmat, míg a vizsgált fajták között a ‘Fortune’ közepes értékekkel rendelkezett.

2.5.2 Érés állapot hatása az antioxidáns kapacitásra

Hat őszibarack- és hat nektarinfajta fő polifenol komponenseit azonosították mind a héjban, mind a gyümölcshúsban [ANDREOTTI *et al.*, 2008]. A fő komponensek az érett gyümölcsökben a klorogénsav, katechin, epikatechin, rutin és cianidin-3-glükozid voltak. A vizsgált komponensek mennyisége szignifikánsan nagyobb volt a héjban. A ‘Stark Red Gold’ nektarin esetében vizsgálták ezen komponensek mennyiségét az érés során. Mind a héjban, mind a gyümölcshúsban csökkenő tendenciát figyeltek meg az érés előrehaladtával polifenolok esetében. Ezzel ellentétben cseresznye esetében tizennégy érési fázisban vizsgálták a gyümölcs minőségi paramétereit (mint szín, cukor vagy savtartalom) valamint antioxidáns kapacitását és polifenol-tartalmát [SERRANO *et al.*, 2005]. Ez utóbbi két paraméter csökkenést mutatott az első nyolc érési állapotban, majd innen növekedett az érés végéig az antocianinok felhalmozódásának köszönhetően. Három kajszifajta polifenol komponenseinek

és karotinoid-tartalmának változását vizsgálták [DRAGOVIC-UZELAC *et al.*, 2007b]. Az egyes polifenolok mennyisége az érés során szignifikánsan változott. Az éretlen gyümölcsök mutatták a legnagyobb koncentrációt ezekből a vegyületekből, ami az érés elején csökkent, majd a félérett állapottól nem változtak szignifikánsan a kereskedelmi érettség eléréséig. A domináns polifenol komponensek minden érési állapotban a flavan-3-olok, klorogénsav és quercetin-3-rutinozid voltak. Az érés során szignifikánsan nőtt a β -karotin mennyisége.

2.5.3 A biotikus és abiotikus stressz hatása az antioxidáns kapacitásra

Az olyan abiotikus stresszhatások, mint a szárazság, sótartalom növekedése, az extrém hőmérsékleti viszonyok, növényvédőszer okozta toxicitás, egyre nagyobb problémát okoznak a mezőgazdaságnak [WANG *et al.*, 2003]. Az abiotikus stressz komoly morfológiai, fiziológiai és biokémiai változásokat okoznak a növényeknek. Ezek hatással lehetnek a növények növekedésére, termőképességére, a gyümölcsök minőségére, a funkcionális és strukturális fehérjék denaturációját okozhatják [SMIRNOFF, 1998]. A különböző stresszhatások következményeként a növények gyakran hasonló szignálokot aktiválnak, hasonló sejtválaszt adnak, ilyenek lehetnek például stresszfehérjék termelése vagy antioxidáns hatású molekulák túltermelése [CUSHMAN és BOHNERT, 2000; ZHU *et al.*, 1997]. Az abiotikus stresszhatások, mint a szárazság vagy a meleg olyan AOF keletkezését vonják maguk után, mint a O_2^{\bullet} , H_2O_2 és a OH^{\bullet} [MORAN *et al.*, 1994; PRICE *et al.*, 1989]. A növények több védekező mechanizmust fejlesztettek ki, hogy ezen káros vegyületek kialakulását elkerüljék, vagy semlegesíteni tudják. Az AOF keletkezésének elkerülésére példaként említhetjük a növények anatómiai adaptációját, a levelek elmozdulását, az epidermisz fényvisszaverő képességének növelését vagy a fotoszintézis gátlását [MITTLER, 2002]. Semlegesítő mechanizmus lehet antioxidáns enzimek, mint a kataláz vagy a szuperoxid-dizmutáz, esetleg más vegyületek termelése, mint az aszkorbinsav, karotinoidok vagy az antocianinok [ASADA, 2006; MITTLER, 2002].

2.5.4 Az évjárat hatása az antioxidáns kapacitásra

Három mandulafajta antioxidáns kapacitását és összes polifenol-tartalmát vizsgálták három évben (2005-től 2007-ig), ahol az évjáratnak nem volt szignifikáns hatása [BOLLING *et al.*, 2010]. Három almafajta esetében ugyanerre a következtetésre jutottak [VAN DER SLUIS *et al.*, 2001]. Antioxidáns kapacitás, összes polifenol-, antocianin-, flavonoid- és C-vitamin-

tartalom változását vizsgálva 218 őszibarack és nektarin esetében kimutatták, hogy az évjáratnak nem volt szignifikáns hatása a bioaktív komponensek mennyiségére [CANTÍN *et al.*, 2009]. Ezen eredményekkel ellentétben több kutatás az évjárat szignifikáns hatását mutatta ki az antioxidáns kapacitásra, különböző polifenolok mennyiségére [CONNOR *et al.*, 2002; GONCALVES *et al.*, 2007].

2.5.5 A termőhely hatása az antioxidáns kapacitásra

Három kajszifajta polifenol-összetételét hasonlították össze két horvát termőhely esetében, melyek közül az egyik kontinentális, a másik mediterrán éghajlaton fekszik [DRAGOVIC-UZELAC *et al.*, 2007b]. Két fajta esetében a vizsgált polifenolok mennyisége alapján egyik termőhely sem bizonyult egyértelműen jobbnak. Egy fajtánál azonban a vizsgált tizenöt komponens közül tizenkettőből nagyobb értékeket mértek a mediterrán termőhelyről származó mintákban. Hét kajszifajta vitamin- és szeléntartalmát mérték három törökországi termőhelyről származó minták esetében, melyek különböző tengerszint feletti magasságokon helyezkedtek el [MUNZUROGLU *et al.*, 2003]. Szeléntartalom tekintetében nem találtak különbségeket a termőhelyek között, de vitaminok esetében a legmagasabb tengerszint feletti magasságban mérték átlagosan a legnagyobb értékeket, de az eltérések nem voltak szignifikánsak. Négy cseresznyefajtánál szintén vizsgálták a tengerszint feletti magasság hatását [FANIADIS *et al.*, 2010]. Munkájukban a tengerszint feletti magasságnak szignifikáns hatása volt. Magasabban fekvő területen nagyobb antioxidáns kapacitást mértek, melyet a szerzők szerint az alacsonyabb hőmérséklet okozhatott.

2.5.6 Művelési rendszer hatása az antioxidáns kapacitásra

Biotermesztésből származó szőlőlevelekben szignifikánsan nagyobb összes polifenol- és rezveratrol-tartalmat mértek, mint konvencionális termesztésből származó szőlőlében [DANI *et al.*, 2007]. Hat zöldség- és hat gyümölcsfajnál vizsgálták a termesztési rendszer hatását [FALLER és FIALHO, 2010], ahol a legtöbb esetben nem volt megfigyelhető szignifikáns eltérés sem polifenol-tartalom, sem DPPH gyökfogó kapacitás tekintetében a két termesztésmód között. Egyes esetekben szignifikánsan kisebb értékeket mértek a biotermesztésből származó mintákból, több esetben szignifikánsan nagyobbakat.

A 'Flavorcrest' őszibarack héjának és hújának antioxidáns kapacitását és polifenol-tartalmát vizsgálták négy különböző alanyon [RE MORINI *et al.*, 2008]. Eredményeik nem mutattak szignifikáns különbséget a különböző alanyon termesztett gyümölcsök húzában mért paraméterek között. Ezzel szemben alma, szamóca, kajsz és őszibarack fajtaánál az alanyok szignifikáns hatását mutatták ki a gyümölcsök vízdoldható antioxidáns kapacitására [SCALZO *et al.*, 2005].

A talaj típusa, a tápanyag-utánpótlás, talajtakarás, öntözés is befolyásolhatják a gyümölcsök antioxidáns kapacitását. Szamóca kálcium- és magnézium- vagy szerves kompoztt utánpótlása növelte a szüretelt gyümölcsök C-vitamin-tartalmát [PEÑALOSA *et al.*, 1994; WANG és LIN, 2003]. Fekete műanyag fóliás talajtakarás szignifikánsan nagyobb aszkorbinsav- és flavonoid-tartalmat eredményezett szamóca esetében [WANG *et al.*, 2002]. A szabályozott deficit öntözés (regulated deficit irrigation, RDI) csökkentette az őszibarack C-vitamin- és karotinoid-tartalmát, ezzel ellentétben növelte a gyümölcsök flavonoid-tartalmát, főként azok antocianin- és procianidin-tartalmát [BUENDÍA *et al.*, 2008]. A paradicsom összes likopin-tartalmát szignifikánsan nem változtatta, egyes esetekben csökkentette az öntözés, míg a kálium utánpótlás növelte [PÉK *et al.*, 2014]. Két évet felölelő kísérletben vizsgálták az öntözés hatását szőlő beltartalmi paramétereire [ESTEBAN *et al.*, 2001]. Az összes polifenol-, antocianin- és tannintartalom nőtt az öntözés hatására.

3 CÉLKITŰZÉS

A magyar gyümölcsstermesztésben az alma után a csonthéjas gyümölcsök töltik be az egyik legfontosabb szerepet. A termesztőknek a telepítés során hatalmas fajtaválaszték áll rendelkezésükre, melyből azt választják ki, amitől a legnagyobb gazdasági hasznot remélik. A feldolgozóipar egyelőre nem igazán ismerte fel a lehetőséget abban, hogy ne csak a faj, hanem a fajta kiválasztására is hangsúlyt fektessenek, így növelve termékeik eladhatóságát. Ezért doktori munkám során célul tűztem ki:

- a csonthéjas gyümölcsök Magyarországon rendelkezésre álló fajtáinak és még termesztésbe nem vont hibridjeinek átfogó vizsgálatát, azok antioxidáns kapacitására vonatkozóan,
- megvizsgálni, hogy milyen környezeti tényezők (évjárat, termőhely) befolyásolhatják ezen gyümölcsök antioxidáns kapacitását annak érdekében, hogy a jövőben funkcionális élelmiszerek előállítására ajánlásokat tehesünk,
- kiválasztani olyan fajokat esetleg genotípusokat, melyek az előzetes adatok (*in vitro* antioxidáns kapacitás) alapján érdemesnek ítélnünk további vizsgálatokhoz,
- ezen genotípusok összehasonlítását több antioxidáns kapacitást mérő módszerrel, valamint ezek monomer antocianin-, illetve összes flavon- és flavonoltartalmának meghatározását,
- megvizsgálni, hogy a különböző módszerekkel kapott eredmények mennyire korrelálnak egymással,
- a kiemelkedő antioxidáns kapacitásban szerepet játszó polifenolok azonosítását, és azok mennyiségi arányának vizsgálatát a genotípusok között,
- felmérni, hogy a kiválasztott genotípusok *in vitro* antioxidáns kapacitásáért mely komponensek, milyen arányban tehetők felelőssé.

4 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1 Növényanyag

Nyolc csonthéjas gyümölcsfaj (cseresznyeszilva, japánszilva, őszibarack, kajszai, cseresznye, meggy, kökény és kökényszilva) összesen 138 genotípusát vizsgáltuk meg. Cseresznyeszilvából 7, japánszilvából 16, őszibarackból 12, kajsziból 29, cseresznyéből 33, meggyből 32 és végül kökényből 9 genotípust vontunk be a kísérleteinkbe. Az endogén tényezőkön kívül vizsgáltuk egyes exogén tényezők (évjárat, termőhely, lombkoronán belüli elhelyezkedés) hatását az antioxidáns kapacitásra. A dolgozatomban elkészítéséhez felhasznált adatok hat évet felölelő időszakból (2006-2011) származnak. A különböző termőhely a meggyfajták két magyar (Újfehértó és Siófok) és egy lengyelországi (Skierniewice) termőhelyről, míg a kajszifajták Balatonvilágosról és Boldogkőváraljáról érkeztek. A mintagyűjtés helyét és évét az 1. melléklet tartalmazza.

4.2 Felhasznált vegyszerek

A dolgozatomban szereplő vegyszereket a következő gyártóktól rendeltük:

- Sigma (Sigma-Aldrich, Schnellendorf, Németország): kristályvizes vasklorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), TPTZ (2,4,6 tripiridil-S-triazin), ABTS (2,2'-azino-di-(3-etilbenzotiazolin)-6-szulfonsav), Folin-Ciocalteu reagens, kálium-perszulfát ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), kristályvizes alumíniumklorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Na-karbonát (Na_2CO_3), aszkorbinsav, Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilkromán-2-karboxilsav) és a polifenol sztenderdek (daidzein, galluszsav, kvercetin, rutin, klorogénsav, neoklorogénsav, cianidin-3-O-glikozidot, genisztein, genisztin).
- Merck Chemicals Hungary: Na-acetát ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$).
- VWR International (Radnor, PA, USA): HPLC tisztaságú metanol, etanol, hangyasav és acetonitril.
- BPS Business Power System Kft. (Analytic Jena, Németország): a fotokemilumineszcenciás antioxidáns kapacitás méréséhez szükséges kittek.

- A nagytisztaságú vizet ($18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) Millipore Milli-Q (Bedford, USA) rendszerből nyertük.

4.3 Minta-előkészítés

4.3.1 Antioxidáns kapacitás (FRAP, TEAC, TPC, ACW, ACL) mérése

A mérésekhez minden esetben teljes érési állapotban leszedett gyümölcsöket használtunk. Az első években, amikor nem állt rendelkezésünkre liofilizáló berendezés, a laboratóriumba érkezett minták teljes mennyiségét homogenizáltuk turmixgéppel, a 2011-es évtől kezdve a minták egyik felét turmixoltuk, míg másik felét liofilizáltuk, melynek pontos paramétereit itt ismertetjük.

Az eredmények 5.1. fejezetében ismertetett mérésekhez a gyümölcs kivonatokat közel 100 g friss tömegű, magozott, de a héjától meg nem fosztott gyümölcsből készítettük. A homogenizálást turmixgéppel (Bosch MMR0800, Stuttgart, Németország; 350 W, 4 °C, 2 × 2 perc) végeztük, majd a gyümölcspépet centrifugáltuk (Mikro 22 R, Hettich Zentrifugen, Tuttlingen, Németország; 18750 g, 20 perc, 4°C), a vizsgálatokhoz a felülúszót használtuk. Szükség esetén az ülepitett gyümölcshomogenizátumot eppendorf-csövekben -32 °C-on tároltuk. A mintákból két ismétlésben, három párhuzamosban mértünk.

Az eredmények 5.2. fejezetében ismertetett mérésekhez a mintákat liofilizáltuk (Scanvac CoolSafe™ 110-4, Lyngø, Dánia; -110 °C-os jégcsapda, 3-4 nap), és dörzsmozsárban elmorzsoltuk. A mintákat lezárt Falcon-csövekben, sötétben tároltuk. Az antioxidáns kapacitás mérése során a mintákat Milli-Q vízzel extraháltuk. Mintánként három párhuzamos kivonást készítettünk. A minták homogenizálását vortexeléssel segítettük, és egy órára hűtött ultrahangos vízfürdőbe helyeztük őket. Mivel a minták kis mennyiségben tartalmaztak vízben nem oldódó komponenseket is, az extraktumokat centrifugálással (Mikro 22 R; 8000 g, 10 perc, 4 °C) ülepitettük, majd a felülúszót új csövekbe pipettáztuk. Az így nyert mintákat a mérésekig -32 °C-on tároltuk. A spektrofotometriás méréseket Nicolet Evolution 300 BB (Thermo Electron Corporation, Cambridge, Egyesült Királyság) típusú spektrofotométeren végeztük.

4.3.2 Összes flavon- és flavonoltartalom és összes monomer antocianin-tartalom mérése

A mérésekhez a liofilizált mintákat metanol:víz:hangyasav (60:39:1 v/v%) oldattal extraháltuk. A minták homogenizálását vortexeléssel segítettük, majd egy órára hűtött ultrahangos vízfürdőbe helyeztük őket. Az extraktumokat centrifugálással ülepítettük (Mikro 22 R; 8000 g, 10 perc, 4 °C), majd a felülúszókat a mérésekig –32 °C-on tároltuk. Mintánként három párhuzamos kivonást végeztünk.

4.3.3 HPLC-DAD-ESI-QTOF módszerekhez

A polifenolok azonosításához a minta-előkészítést *HARNLY és mtsai.* [2007] által leírt módszer módosításával, az alább ismertetett módon végeztük. A mérésekhez a liofilizált mintákat metanol:víz:hangyasav (60:39:1 v/v%) oldattal extraháltuk, melyekhez daidzein (Extrasynthese, Genay Cedex, Franciaország) oldatot használtunk belső standardként. A minták homogenizálását vortexeléssel segítettük, majd 40 percre hűtött ultrahangos vízfürdőbe helyeztük őket. Ezek után a mintákat centrifugáltuk (Mikro 22 R; 8000 g, 10 perc, 4 °C), négyszeres térfogathígítást készítettünk belőlük Milli-Q víz segítségével, majd az oldatokat 0,22 µm-es pórusátmérőjű membránszűrőn átszűrtük. Mintánként két párhuzamos kivonást végeztünk.

4.3.4 HPLC-DAD-ABTS^{•+} és HPLC-DAD-ESI-MS módszerekhez

Az on-line méréshez a minta-előkészítést *JAKOBEK és mtsai.* [2009a] által leírt módszer módosításával, az alábbiakban ismertetett módon végeztük. A liofilizált mintákat gömblombikba mértük. Mintánként két párhuzamos kivonást és mérést végeztünk. A mintákból négyszer végeztünk mágneses keverővel való keverés mellett etilacetátos (10 ml) extrakciót reflux alatt. Minden extrakció egyenként 10 percig tartott. Ez az etilacetátos extraktum tartalmazhatja a mintában feltételezhetően jelenlevő szabad és konjugált fenolos savakat, flavonol-glikozidokat és flavan-3-olokat. Az etilacetátos extraktumról (40 ml) az oldószert evaporáltuk, és a száraz extraktumot 30 mg/ml-es koncentrációban metanollal oldottuk vissza.

Az etilacetátos extrakció után megmaradt mintát metanol:víz:hangyasav (60:39:1 v/v %) oldattal átmostuk 50 ml-es centrifuga csövekbe, majd 50 ml-re jelre töltöttük. A mintákat vortexelés után egy órára hűtött ultrahangos vízfürdőbe helyeztük, majd papírszűrőn átszűrtük. 10 ml extraktumról az oldószert evaporáltuk, majd a megmaradt extraktumot 30 mg/ml-es koncentrációra metanolban oldottuk vissza. A második metanol:víz:hangyasavas extraktum tartalmazhatja az etilacetátban nem oldódó antocianinokat, valamint az etilacetátos extrakció után a mintákban kis mennyiségben megmaradt fenolos savakat, flavonol-glikozidokat és flavan-3-olokat. Végül mindkét oldatot 0,45 µm-es pórusátmérőjű membránszűrőn szűrtük át.

4.4 Alkalmazott módszerek

A minta-előkészítésnek megfelelően az antioxidáns paramétereket vagy az ülepített gyümölcs pép felülúszójának egy liter térfogatára számítva adtuk meg, vagy a magozott, de héjától meg nem fosztott gyümölcs friss (100 g) tömegére vonatkoztatva.

4.4.1 Összes antioxidáns kapacitás meghatározása FRAP módszerrel

A FRAP értékek meghatározása spektrofotometriás ($\lambda=593$ nm) úton történt [BENZIE és STRAIN, 1996]. Az eredményeket aszkorbinsavval készített kalibrációs görbe segítségével értékeltük ki.

4.4.2 Összes antioxidáns kapacitás meghatározása TEAC módszerrel

Az összantioxidáns kapacitást MILLER és mtsai. [1993] alapján is meghatároztuk. Az antioxidáns hatású vegyületek következtében létrejövő színváltozást 734 nm-en mértük. Trolox oldatot használtunk kalibrációs sztenderdnek.

4.4.3 Összes polifenol- tartalom meghatározása Folin-Ciocalteu reagenssel

A vizsgált minták összes polifenol-tartalmának meghatározása SINGLETON és ROSSI [1965] alapján történt. A kalibrációs egyenest galluszsav segítségével vettük fel. A reakció során keletkező kékszínű vegyület mennyiségét fotometriásan ($\lambda=760$ nm) mértük.

4.4.4 Fotokemilumineszcenciás mérés Photochem készülékkel

A víz- (ACW) és zsíroidható (ACL) antioxidáns kapacitás mérése fotokemilumineszcencia elvén történt [POPOV és LEWIN, 1994; POPOV és LEWIN, 1996]. A mérésekhez liofilizált mintákat használtunk. Az eredményeket vízdoldható antioxidáns kapacitás esetében aszkorbinsav egyenértékben, míg zsíroidható antioxidáns kapacitás esetében trolox egyenértékben adtuk meg. A mérés menete a gyártó cég (Analytic Jena) által kiadott dokumentációban megfogalmazottak alapján történt. A vizsgálathoz a gyártó által forgalmazott, négyféle reagens oldatot használtuk, melyek összetétele nem ismert. A vízdoldható antioxidáns kapacitás meghatározásakor a mintát a nem ismert hígító oldattal elegyítjük, a zsíroidható antioxidáns kapacitás mérésekor metanollal.

4.4.5 Összes flavon- és flavonol-tartalom meghatározása

Mintáink flavon- és flavonol-tartalmát ($\lambda=415$ nm) WOISKY és SALATINO [1998] alumínium-klorid kolorimetrikus módszere szerint spektrofotometriásan mértük liofilizált mintákból. Az eredményeket kvercetin egyenértékben adtuk meg.

4.4.6 Az összes monomer antocianin-tartalom (TMAC) meghatározása

A TMAC mérést liofilizált mintából, két eltérő kémhatáson (pH 1,0 és pH 4,5), illetve két különböző hullámhosszon (520 és 700 nm-en) végeztük el [LEE *et al.*, 2005]. Az eredményeket cianidin-3-glükózid egyenértékben fejeztük ki az alábbi számítással:

$$\text{Abszorbancia} = (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}}) \text{ pH } 1,0 - (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}}) \text{ pH } 4,5$$

Összantocianin-tartalom (mg/L) = $(A * M_w * \text{hígítás} * 1000) / (\epsilon / l)$, ahol cianidin-3-glükózid standard esetén $M_w = 449,2$ g/mol és $\epsilon = 26.900$ L/(mol*cm), l = a fényút hossza cm-ben. Az eredményeket később átszámoltuk a friss minták 100 g-jára.

4.4.7 Polifenolok azonosítása HPLC-DAD-ESI-QTOF kapcsolt rendszerrel

A polifenolok elválasztása és azonosítása a BCE Alkalmazott Kémia Tanszéken kidolgozott módszer alapján történt [ABRANKÓ L. *et al.*, 2011; ABRANKÓ *et al.*, 2012]. A

folyadékkromatográfiás elválasztáshoz, ultraibolya- és látható fény hullámhossz tartományban (UV-VIS) történő detektálásához diódasoros detektorral felszerelt Agilent 1200 (Agilent, Németország) HPLC készüléket használtunk fordított fázisú kromatográfiával, C₁₈-as Phenomenex Kinetex oszloppal. A polifenolok ionizációja és detektálása ESI-QTOF (Agilent 6530 QTOF, Németország) tömegspektrométerrel történt. A készüléket pozitív ionizációs módban használtuk. Az alkalmazott módszer kromatográfiás és tömegspektrometriás paramétereit az **1. táblázatban** foglaltam össze.

1. táblázat. A polifenolok azonosításához alkalmazott HPLC-DAD-ESI-QTOF kapcsolt rendszer kromatográfiás és tömegspektrometriás paramétereit

HPLC-DAD-ESI-QTOF rendszer			
Állófázis	Phenomenex Kinetex C ₁₈ oszlop, 2,6 µm, 4,6 x 150 mm		
Mozgófázis „A”	0,5 v/v %-os hangyasav/víz elegy		
Mozgófázis „B”	0,5 v/v %-os hangyasav/acetonitril elegy		
Időtartam	45 perc, 10 perc „post-time” kondicionálás		
Injektálási térfogat	5 µl		
Áramlási sebesség	500 µl/perc		
Oszlop-hőmérséklet	30 °C		
Detektálási hullámhossz	190–600 nm		
	Perc	A %	B %
	0	92	8
	5	92	8
Gradiens program	35	55	45
	40	0	100
	45	92	8
Ionforrás	ESI dual-spray		
Kapilláris feszültség	4000 V		
Porlasztó gáz nyomása	40 psi		
Szárító gáz térfogatárama	9 l/perc		
Gázhőmérséklet	325 °C		
Skimmer feszültség	65 V		
Fragmentor feszültség	160 és 210 V		
Teljes letapogatás („full scan”)	50-1000 <i>m/z</i> tartomány		

A komponensek azonosítása az *ABRANKÓ és mtsai.* [2012] által összeállított adatbázis alapján történt az Agilent Mass Hunter Qualitative Analysis Szoftver „Find Formula” opciója segítségével ± 5 mDa mass window érték mellett. A flavonoid adatbázis tartalmazza az aglikonok (Y_0) és az ezekre elméletileg rákapcsolódó cukrok (dezoxipentóz-dP, pentóz-P, dezoxihexozid-dH, hexozid-H, hexuronsav-Ha) kombinációinak pontos tömeg/töltését (m/z). Az azonosítás az adatbázis alapján adott pozitív találatok „lentől-felfelé” (*bottom-up*) való értékelésével történt, ami azt jelenti, hogy a kiértékelés az aglikonnál kezdődött és a különböző fragmensek azonosítása a legegyszerűbbtől ment az egyre összetettebb szerkezetek felé, míg elértük a kiindulási molekulát.

Az azonosítás első lépéseként kiválasztjuk azt a fragmenst, melynek tömeg/töltés értéke (m/z) megegyezik a vizsgált aglikon ionnal (Y_0^+). Ez jelzi számunkra azoknak a molekuláknak a jelenlétét, melyeknek ez az aglikon a magja. Itt kell megjegyezni, hogy a keresett aglikon csak abban az esetben jelenik meg, ha az azonosítani kívánt vegyületben a cukormolekulák labilis *O-C* kötéssel kapcsolódnak egymással, mert a stabilabb *C-C* kötés alacsony vagy közepesen erős fragmentációs energiával nem bontható fel. Ebben az esetben a Y_0^+ fragmens nem jelenik meg a molekula fragmentáció utáni tömegspektrumában, bár ugyanazon aglikon az alapja a kiindulási molekulánknak. Így az aglikon azonosításához egy másik, alternatív fragmensiont kell figyelnünk, amely az aglikon jelenlétére utal. Ez a fragmension mono-*C*-glikozid esetében a $[Y_0+C_2H_2O+H]^+$ ion, melyhez hasonló elven működik a di-*C*-glikozidok azonosítása is. Következő lépésként végignézzük azokat az előre meghatározott elméleti kombinációs lehetőségeket, melyek erre az aglikonra épülhetnek. Ezt a keresést automatikusan elvégezhetjük az adatbázis alapján, mely tartalmazza ezen kombinációk pontos tömeg/töltés értékét. Végül megkapjuk azokat a lehetőségeket, melyek m/z értéke megegyezik az adatbázisban szereplővel. Ezek lehetnek egyszerű flavonoid monoszacharidoktól elindulva összetettebb, több cukor egységet tartalmazó molekulák is. Végül az azonosítás az azonos retenciós időnél érkező fragmensek szerkezeti azonosítása alapján történik addig, míg eljutunk a kiindulási molekuláig. A kiindulási molekula Na-adduktjának $[M+Na]^+$ megléte ugyanannál a retenciós időnél jelzi a keresés végét. Ez a „Na-kupak” $[M+Na]^+$ segít nekünk annak eldöntésében, hogy a vizsgált ion csak egy kiindulási molekula fragmense, és a keresést tovább kell folytatnunk, vagy maga a kiindulási molekula $[M+H]^+$. A Na-addukt $[M+Na]^+$ általában megjelenik az intakt flavonoid-származékok

tömegspektrumában, de a fragmensek nem képesek Na-adduktokat képezni. Így amikor megtaláljuk egy ion Na-kupakját, nincs szükség további keresésre, megtaláltuk a kiindulási molekulát. Kivételt képeznek ez alól az antocianinok, melyek nem képeznek Na-adduktot, hiszen már ionos formában érkeznek az ionforrásba.

A fent ismertetett azonosítást nehezítheti, hogy egyes flavonoidoknak és antocianinoknak pozitív módban azonos a tömeg/töltés értéke. Így pozitív módban azonos m/z értékkel rendelkeznek a kvercetin-delfinidin, apigenin-pelargonidin, kempferol-cianidin valamint izoramnetin-petunidin párosok. Ennek oka, hogy az alkalmazott savas mobil fázis hatására az antocianinok megtartják flavílium kation formájukat, így pozitív módban ezeket detektáljuk Y_0^+ ionként, míg más semleges töltésű aglikonokat $[M+H]^+$ ionként detektálunk. Így lehetséges, hogy a $[C_{15}H_{10}O_7]$ összegképlettel rendelkező kvercetin és a $[C_{15}H_{11}O_7]$ összegképletű delfinidin a pozitív ionizáció után azonos Y_0^+ ionként jelenik meg a tömegspektrumban. Ezek megkülönböztetésében a diódasoros detektor segíthet, hiszen 520 nm környékén jellegzetesen csak az antocianinoknak van fényelnyelése.

4.4.8 Antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok vizsgálata HPLC-DAD-ABTS^{•+} kapcsolt rendszerrel

Az antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok vizsgálatához a Jaéni Egyetem Szerves és Szervetlen Kémia Tanszékén kidolgozott módszert dolgoztuk át [*PÉREZ-BONILLA et al.*, 2006]. A mérésekhez egy Water 600E típusú (Chromatography Division, Milford, MA, U.S.A.) HPLC készüléket használtunk diódasoros detektorral (Waters CapLC 2996, Waters Chromatography Division, Milford, MA, U.S.A.). A mintákat a 2.4.3. fejezetben ismertetett módon kétszer futtattuk le (off-line majd on-line módban). A HPLC oszlop után egy hatsatornás kapcsolószelep (Waters Switching Valve, Waters Chromatography Division, Milford, MA, USA) volt beépítve a rendszerbe. Off-line üzemmódban az elválasztott komponensek a kapcsolószelepen keresztül egyből a diódasoros detektorba érkeztek. On-line módban a kapcsolószelepet átkapcsolva az elválasztott komponensek egy T-elosztó után az ABTS^{•+} gyököket tartalmazó oldattal találkoztak. A gyököket tartalmazó oldat áramlását, melyet Exarchou és mtsai. munkája alapján készítettük el [*EXARCHOU et al.*, 2006], egy pumpa (Waters Reagent Manager, Waters Chromatography Division, Milford, MA, USA) segítette. Az ABTS^{•+} oldat egy 3 méter hosszú, 0,5 mm belső átmérőjű reakció cellában reagált a

mintában levő antioxidánsokkal, melynek eredményeként 734 nm-en egy „inverz” kromatogramot kaptunk. Az alkalmazott módszer kromatográfiás paramétereit a **2. táblázatban** foglaltam össze.

2. táblázat. Antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok vizsgálatához használt HPLC-DAD-ABTS⁺⁺ kapcsolt rendszer kromatográfiás és tömegspektrometriás paramétereit

HPLC-DAD-ABTS⁺⁺ rendszer			
Állófázis	Waters Spherisorb ODS-2 C ₁₈ oszlop, 5 μm, 3,0 x 125 mm		
Mozgófázis „A”	0,1 v/v %-os hangyasav/acetonitril elegy		
Mozgófázis „B”	0,1 v/v %-os hangyasav/víz elegy		
Időtartam	30 perc		
Injektálási térfogat	10 μl		
HPLC pumpa áramlási sebesség	700 μl/perc		
ABTS⁺⁺ oldatot szállító pumpa áramlási sebesség	500 μl/perc		
Oszlop-hőmérséklet	30 °C		
Detektálási hullámhossz	Off-line üzemmódban: 190–600 nm On-line üzemmódban: 734 nm		
Reakciócella	3 m x 0,5 mm		
	Perc	A %	B %
Gradiens program	0	0	100
	30	40	60

Az antioxidáns aktivitással rendelkező polifenolok azonosítását egy Agilent 1100 HPLC (Agilent, Palo Alto, CA, USA), Esquire 6000 (Bruker Daltonics, Bréma, Németország) ioncsapdás tömegspektrométerrel végeztük. Az elválasztáshoz ugyanazt az oszlopot és gradiens programot használtuk, mint az előző fejezetben ismertetett HPLC-DAD-ABTS⁺⁺ kapcsolt rendszerénél. Az ionforrást (ESI) negatív és pozitív módban is használtuk. Az alkalmazott módszer kromatográfiás és tömegspektrometriás paramétereit a **3. táblázatban** foglaltam össze.

3. táblázat. Az antioxidáns aktivitással rendelkező polifenolok azonosításához alkalmazott HPLC-DAD-ESI-Ion Trap MS kapcsolt rendszer kromatográfiai és tömegspektrometriás paraméterei

HPLC-DAD-ESI-Ion Trap MS rendszer			
Állófázis	Spherisorb ODS-2 C ₁₈ oszlop, 5 µm, 3,0 x 125 mm		
Mozgófázis „A”	0,1 v/v %-os hangyasav/acetonitril elegy		
Mozgófázis „B”	0,1 v/v %-os hangyasav/víz elegy		
Időtartam	30 perc		
Injektálási térfogat	2 µl		
Áramlási sebesség	700 µl/perc		
Oszlop-hőmérséklet	30 °C		
Detektálási hullámhossz	190–600 nm		
	Perc	A %	B %
Gradiens program	0	0	100
	30	40	60
Ionforrás	ESI		
Kapilláris feszültség	4000 V		
Porlasztó gáz nyomása	50 psi		
Szárító gáz térfogatárama	10 l/perc		
Gázhőmérséklet	350 °C		
Skimmer feszültség	- 40 V és -75 V		
Fragmentor feszültség	- 100 V és -290 V		
Teljes letapogatás („full scan”)	50-1000 <i>m/z</i> tartomány		

4.5 Statisztikai értékelés

A dolgozatomban szereplő eredmények első felének ismertetéséhez (az antioxidáns kapacitást befolyásoló tényezők vizsgálatához) doboz ábrákat (*boxplot*) készítettem az SPSS 13.0 (SPSS Inc., Chicago, USA) program segítségével, mely lehetővé teszi a csoportokon belüli eloszlások szemléltetését is. A boxplot egy minimum és maximum értékek között húzódó vonalból áll, valamint az adatok középső 50 %-át (interkvartilis) határoló dobozból, melyben vonal jelzi az adatok mediánját. A program körrel (az interkvartilis terjedelem több mint 1,5-szerese) valamint csillaggal (az interkvartilis terjedelem több mint 3-szorosa) jelzi a kiugró értékeket. Ennek az ábrázolásnak az előnye, hogy nem a számtani átlagot, hanem a mediánt mutatja (mely a kilógó adatokkal szembeni kis érzékenysége miatt jobban jellemzi a nem normális eloszlásokat), valamint láthatóvá teszi az eloszlásokat is. Dolgozatom második felében az oszlop diagramokat a Microsoft Office Excel 2010 programmal készítettem el.

A statisztikai értékeléshez szintén az SPSS 13.0 programot használtam. Az értékelést minden esetben normalitás és homogenitás vizsgálat előzte meg, melynek függvényében választottam ki a megfelelő variancia-analízist. Két csoport szignifikáns eltéréseinek vizsgálatához egytényezős ANOVA vizsgálatot (csoportokon belüli szórásazonosság esetén) vagy a robusztus Welch-tesztet (csoportokon belüli szóráskülönbség esetén) használtam. Kettőnél több csoport összehasonlításához az SPSS programban megtalálható *post-hoc* tesztek közül a csoportok szórásának egyezése esetében Duncan-tesztet, míg a csoportok szórásának különbözősége esetében Games-Howell-tesztet alkalmaztam. Az ábrákon az eltérő betűk a szignifikánsan eltérő csoportokat jelölik. Az ábraalírásokban minden esetben feltüntettem az alkalmazott variancia-analízist. Az antioxidáns paraméterek közötti összefüggés-vizsgálathoz a Pearson-féle korrelációs koefficiens értéket számoltam. A szignifikancia szintet 5%-ban állapítottam meg.

5 EREDMÉNYEK

5.1 Csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitását befolyásoló tényezők vizsgálata

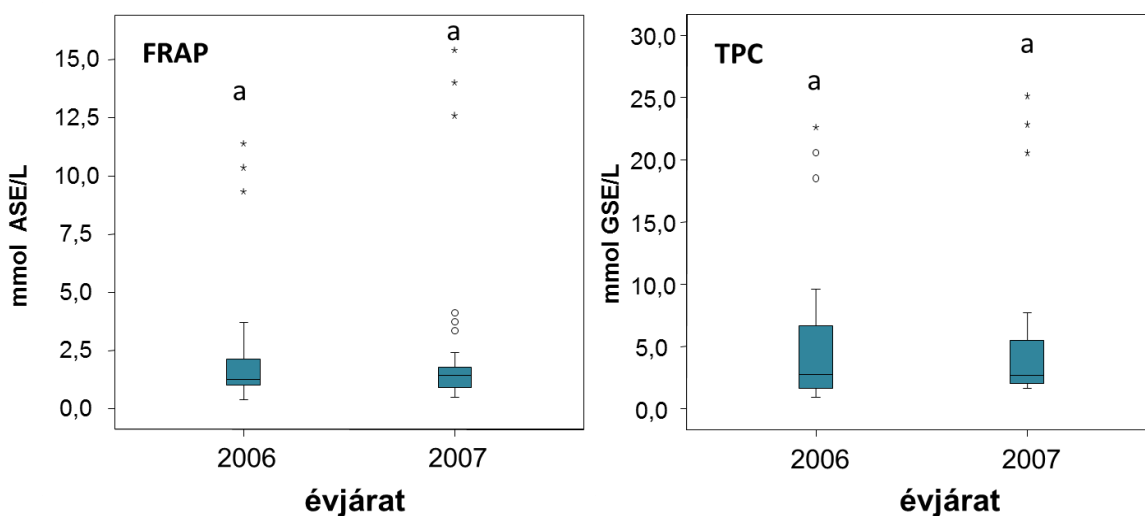
Az ebben az alfejezetben ismertetett munka célja volt, hogy megvizsgáljuk, milyen tényezők (környezeti és genetikai) befolyásolják a csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitását. Vajon ha egy fajtáról azt állítjuk, hogy nagy antioxidáns kapacitása miatt ajánlatos lehet élelmiszerek kialakítására, akkor számolnunk kell-e azzal, hogy a kiválasztott fajtánk más termőhelyen, más évben esetleg másként viselkedik? Kiválaszthatók-e feltehetően nagyobb egészségi hasznosságú fajok vagy fajták a csonthéjas gyümölcsökön belül? Két egyszerű, gyors, olcsó és széles körben alkalmazott módszert választottunk a jellemzéshez, melyek a FRAP módszer és az összes polifenol-tartalom mérésére alkalmas Folin-Ciocalteu reagenssel történő meghatározás (TPC) voltak. A mérésekhez a minták felülúszóját használtuk, mivel az első években nem állt rendelkezésünkre liofilizáló berendezés. A továbbiakban, az összehasonlíthatóság kedvéért, minden évben ezt a minta-előkészítési módszert választottuk. A felülúszóból és liofilizált mintákból mért adatok korrelációjára az eredmények megvitatásában fogok kitérni.

5.1.1 *Exogén (környezeti) tényezők hatása csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitására*

Az exogén tényezők hatásának vizsgálatához néhány reprezentatív fajt és fajtát választottunk ki. Szerettük volna megtudni, hogy a különböző években, a különböző mezőgazdasági gyakorlattal, és termőtalajjal rendelkező termőhelyekről, valamint a lombkorona különböző részeiről szedett minták között tapasztalható-e szignifikáns különbség antioxidáns kapacitás tekintetében. A különböző évjáratú és különböző termőhelyekről származó minták vizsgálatát azért tartottuk fontosnak, hiszen munkánk végső célja az általunk értékesnek ítélt fajok, fajták élelmiszeripari felhasználása. A lombkoronán belüli elhelyezkedés hatásával vizsgálataink első évében a megfelelő mintaszedés miatt foglalkoztunk.

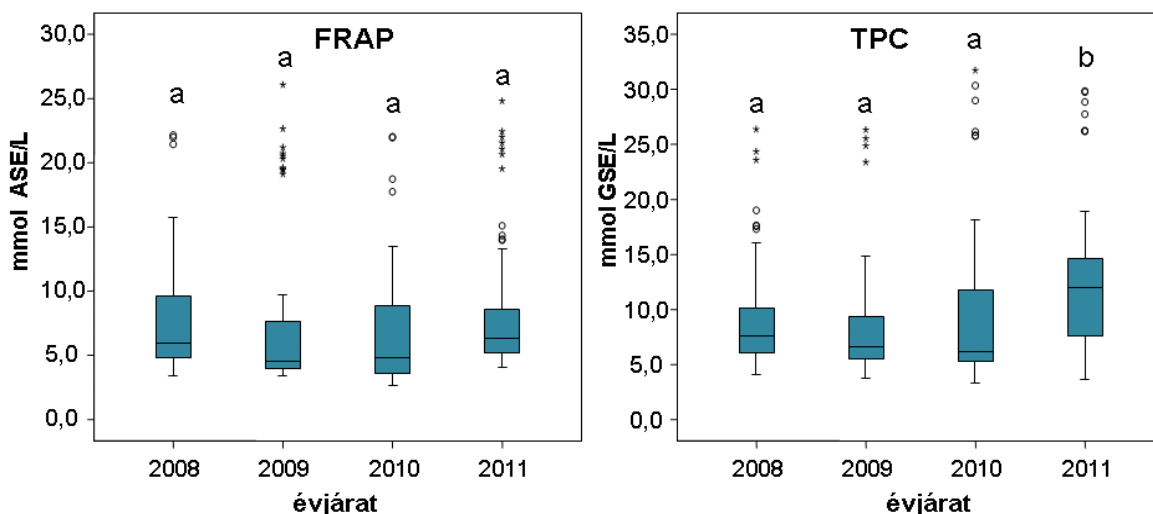
5.1.1.1A kajszi és a meggy antioxidáns kapacitásának változása az évjáratok függvényében

Az évjáratok közötti különbségek statisztikai értékelésére két fajt, a kajszit és a meggyet választottam ki. Tizennégy *kajszifajtát* vizsgáltunk a 2006-os és 2007-es években. A vizsgált minták esetében egytényezős ANOVA alapján sem az antioxidáns kapacitásra ($p=0,763$), sem az összes polifenol-tartalomra ($p=0,964$) nem volt szignifikáns hatása az évjáratnak a 2006. és 2007. években (**10. ábra**). 2007-ben átlagosan 10 %-kal nagyobb FRAP értékeket mértünk, de ez a polifenol-tartalomról nem mondható el.



10. ábra. A vizsgált tizennégy kajszifajta összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) változása az évjáratok függvényében. Az azonos betűkkel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p>0,05$) egytényezős ANOVA alapján.

Tizenkét *meggyfajta* négyéves (2008-2011) adatait hasonlítottam össze. Vasredukáló képességben átlagosan a 2011-es évben mértük a legnagyobb adatokat, de nem volt szignifikáns különbség a vizsgált évek között, ezzel szemben a 2011-es minták összes polifenol-tartalma kis mértékben meghaladta a többi évekből származó mintákét (**11. ábra**).



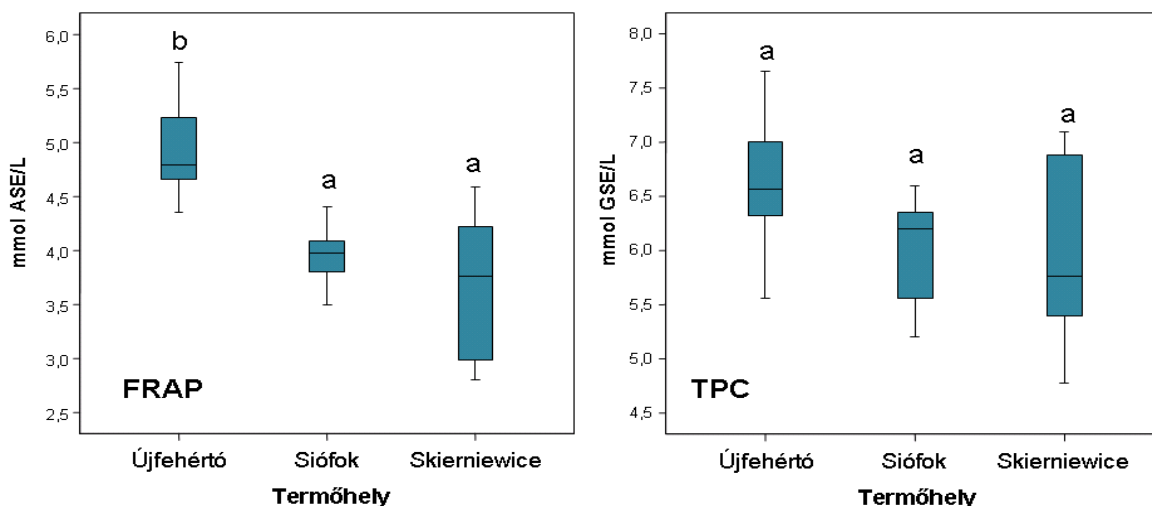
11. ábra. A vizsgált tizenkét meggyfajta összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) változása az évjáratok függvényében. Az azonos betűkkel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p > 0,05$) Duncan-teszt alapján.

5.1.1.2 A kajszi és a meggy antioxidáns kapacitásának változása eltérő termőhelyekről származó minták esetében

A különböző termőhelyekről származó minták antioxidáns kapacitásának összehasonlításához három meggyfajtát és három kajszifajtát vizsgáltam meg. A termőhelyek mezőgazdasági gyakorlatát a vizsgálatokhoz nem egységesítettük. A három meggyfajta ('Debreceni bőtermő', 'Újfehértói fürtös' és 'Kántrojánosi 3') három termőhelyről érkezett. Ezek két magyarországi, Újfehértó és Siófok, valamint egy lengyelországi (Skierniewice) termőhely voltak. A vizsgálatba vont három kajszifajta a 'Flavor Cot', 'Tomcot' és 'Bergarouge' voltak, melyek két termőhelyről, Balatonvilágosról és Boldogkőváraljáról érkeztek.

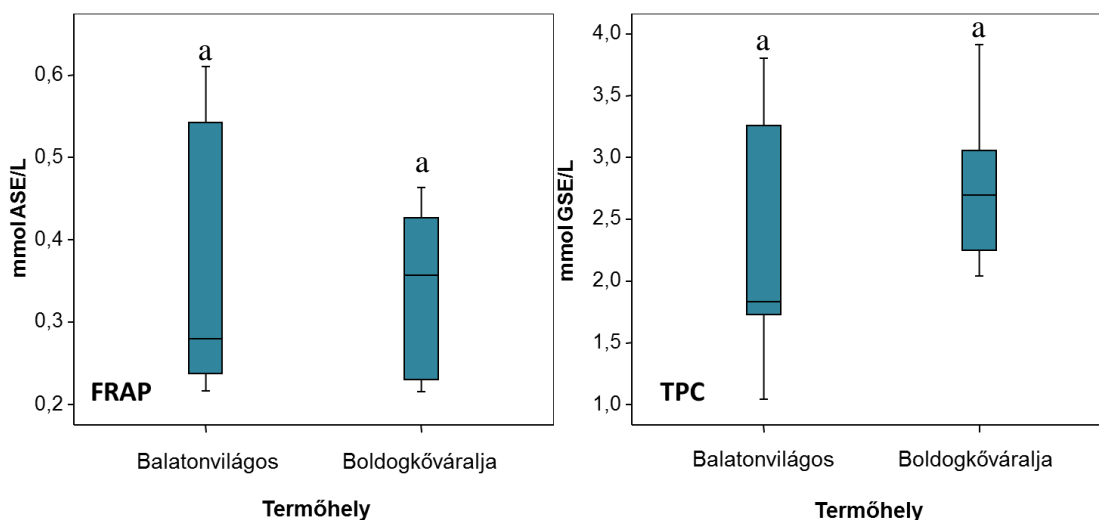
A vizsgált *meggyfajták* esetében a Siófokról és Skierniewicéből érkezett minták szignifikánsan nem tértek el egymástól összantioxidáns kapacitás tekintetében (**12. ábra**). Az Újfehértóról származó meggyek átlagosan 25, illetve 35 %-kal nagyobb összantioxidáns kapacitással rendelkeztek a már említett két termőhelyhez képest. Ez az eltérés szignifikánsnak bizonyult. Az összes polifenol-tartalom tekintetében nem volt szignifikáns hatása a termőhelynek, bár ebben az esetben is az újfehértói minták bizonyultak a legjobbnak,

átlagosan 10 %-kal nagyobb polifenol-tartalommal rendelkeztek, mint a Siófokon és Skierniewicében termett gyümölcsök.



12. ábra. A vizsgált három meggyfajta összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) változása különböző termőhelyről származó minták esetében. Az azonos betűvel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p>0,05$) FRAP esetében Games-Howell-teszt, míg TPC esetében Duncan-teszt alapján.

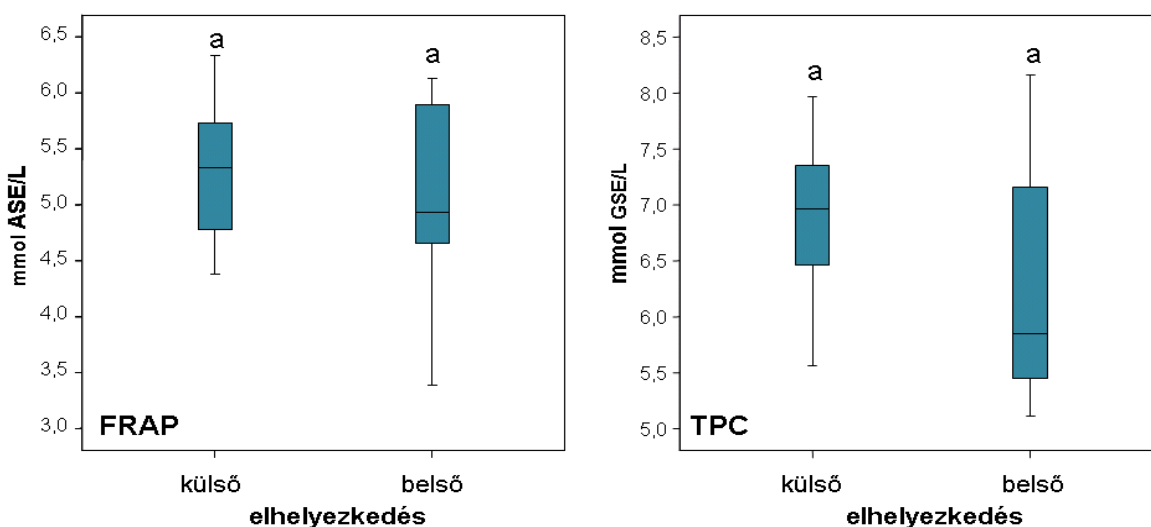
A három *kajszfajta* esetében nem volt szignifikáns hatása annak, hogy a minták Balatonvilágosról vagy Boldogkőváraljáról származtak (**13. ábra**).



13. ábra. A vizsgált három kajszfajta összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) változása különböző termőhelyről származó minták esetében. Az azonos betűvel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p>0,05$) Welch-teszt alapján.

5.1.1.3 Lombkoronán belüli elhelyezkedés hatása a meggy antioxidáns kapacitására

Hét *meggyfajta* esetében hasonlítottam össze a lombkorona külső (napos) és belső (árnyékos) részéről származó mintákat. A vasredukáló képességen alapuló FRAP módszerrel meghatározott értékek átlagosan 5 %-kal voltak nagyobbak a külső lombkoronából vett mintákban a belülről szedettekhez képest (**14. ábra**). A külső minták összes polifenol-tartalma átlagosan 10 %-kal haladta meg a belső mintákat. A lombkoronán belüli elhelyezkedés szignifikánsan nem befolyásolta a minták antioxidáns kapacitását. Mindamellett átlagosan a lombkoronák külső részéről szedett mintákból nagyobb értékeket határoztunk meg, ezért a további vizsgálatokhoz minden esetben a gyümölcsfák teljes lombkoronáját reprezentáló mintákat gyűjtöttünk.



14. ábra. A lombkoronán belüli elhelyezkedés hatása hét meggyfajta összes antioxidáns kapacitására (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmára (TPC, mmol GSE/L). Az azonos betűkkel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p > 0,05$) egytényezős ANOVA alapján.

5.1.2 Endogén (genetikai) tényezők hatása a csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitására

Nyolc csonthéjas gyümölcsfaj (cseresznyeszilva, japánszilva, őszibarack, kajsz, cseresznye, meggy, kökény és kökényszilva) és összesen 138 genotípus esetében vizsgáltuk meg a faj és genotípus esetleges hatását az antioxidáns kapacitásra (a minták termőhely és évjárat szerinti megoszlását az 1. melléklet tartalmazza). Az összesen hat évből (2006-tól 2011-ig) származó teljes adatkészletet használtam fel a statisztikai értékeléshez.

5.1.2.1 A faj hatása csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitására

A mintapopuláció leíró statisztikai eredményeit az **4. táblázat** mutatja. A FRAP módszerrel mért vasredukáló képesség a vizsgált minták között 0,1 ('Belmondo', őszibarack) és 30,8 ('S2', kökény) mmol ASE/L között változott, ami több mint 300-szoros különbség a legkisebb és legnagyobb érték között. Az összes polifenol-tartalom tekintetében a legkisebb értéket az 'PC 2' cseresznyeszilvafajtában (0,5 mmol GSE/L), a legnagyobbat (31,8 mmol GSE/L) a 'Pipacs 1' meggyfajtában mértük. Ez több mint 50-szeres különbség a legkisebb és legnagyobb értékek között.

4. táblázat. A vizsgált minták összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) leíró statisztikai elemzése

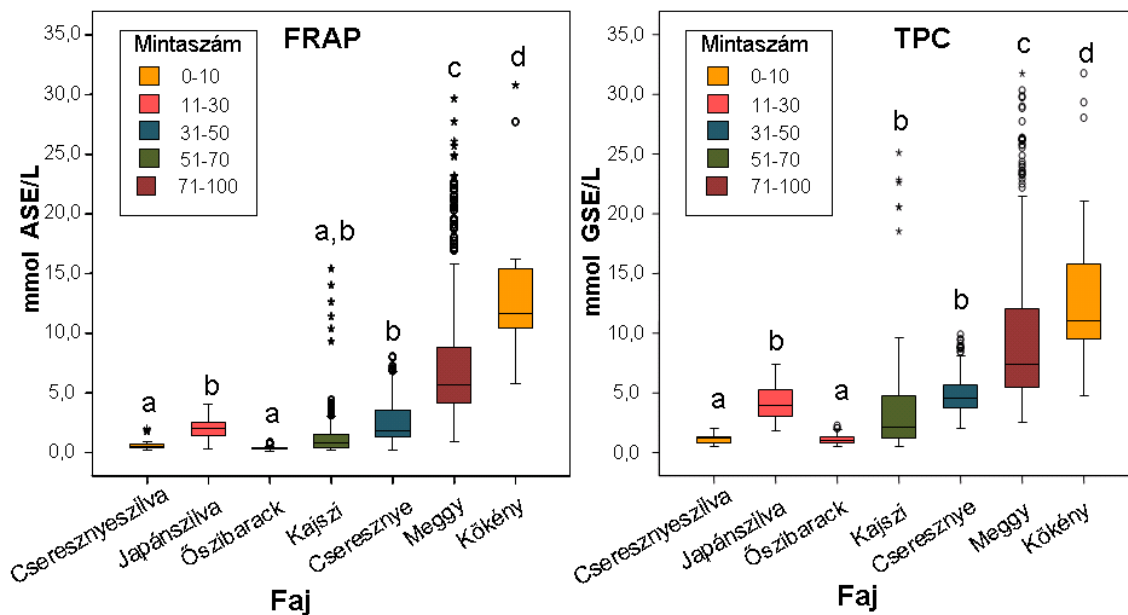
<i>Módszer</i>	<i>Minimum</i> [mmol/L]	<i>Maximum</i> [mmol/L]	<i>Átlag</i> [mmol/L]	<i>Medián</i> [mmol/L]	<i>Szórás</i> [mmol/L]
FRAP	0,1	30,8	4,2	2,8	4,7
TPC	0,4	31,8	6,1	5,0	5,3

A statisztikai analízis igazolta, hogy mindkét vizsgált antioxidáns paramétert szignifikánsan befolyásolja ($p < 0,001$ mindkét esetben), hogy a minta mely fajba tartozik. A fajonként kapott eredményeket a **15. ábra** mutatja.

A következő sorrend állítható fel az átlagértékek alapján mind vasredukáló-képesség, mind összes polifenol-tartalom tekintetében:

őszibarack < cseresznyeszilva < kajsz < japánszilva < cseresznye < meggy < kökény
--

Átlagosan a kökény, majd ezt követően a meggy rendelkezett a legnagyobb antioxidáns kapacitással. Az alkalmazott két módszer eredményei között szoros ($r = 0,886$) korrelációt tapasztaltam.



15. ábra. A vizsgált csonthéjas gyümölcsfajok összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L). Az azonos betűkkel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p > 0,05$) Duncan-teszt alapján.

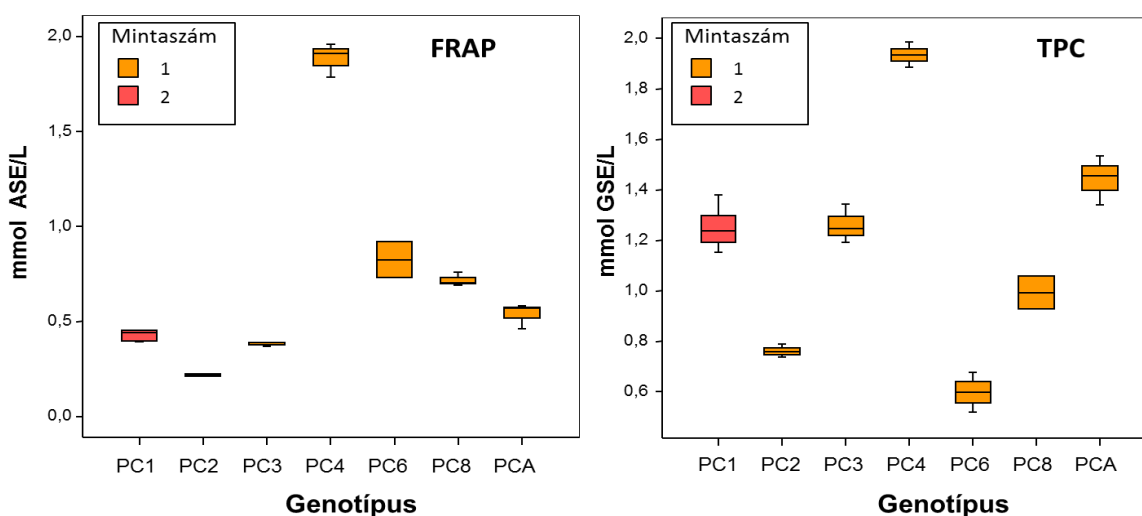
5.1.2.2 A genotípus hatása a csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitására

Vizsgálatainkba összesen hét *cseresznyeszilva* (*Prunus cerasifera* L.) genotípust vontunk be. A minták között antioxidáns kapacitás tekintetében közel 9-szeres, polifenol-tartalom esetében 4-szeres különbségeket tapasztaltunk (5. táblázat). Mintáink átlagosan 0,7 mmol ASE/L antioxidáns kapacitással és 1,1 mmol GSE/L összes polifenol-tartalommal rendelkeztek. A vizsgált genotípusok közül a 'PC 4' mutatta a legkiemelkedőbb összes antioxidáns kapacitást és polifenol-tartalmat (16. ábra). Ennek magyarázata lehet, hogy a vizsgált genotípusok közül ez az egyetlen, mely bordó héjszínnel rendelkezik, így az ebben jelenlevő antocianinok okozhatják a kiugró antioxidáns aktivitását. A többi gyümölcs színe zöldessárga volt.

5. táblázat. A vizsgált cseresznyeszilva-minták összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) leíró statisztikai elemzése

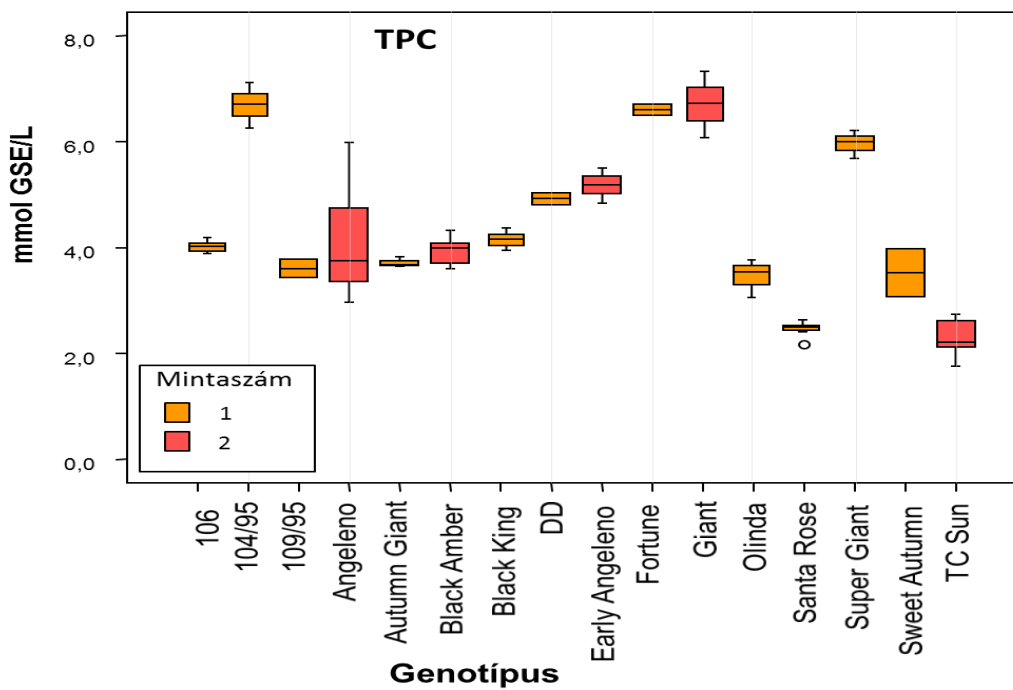
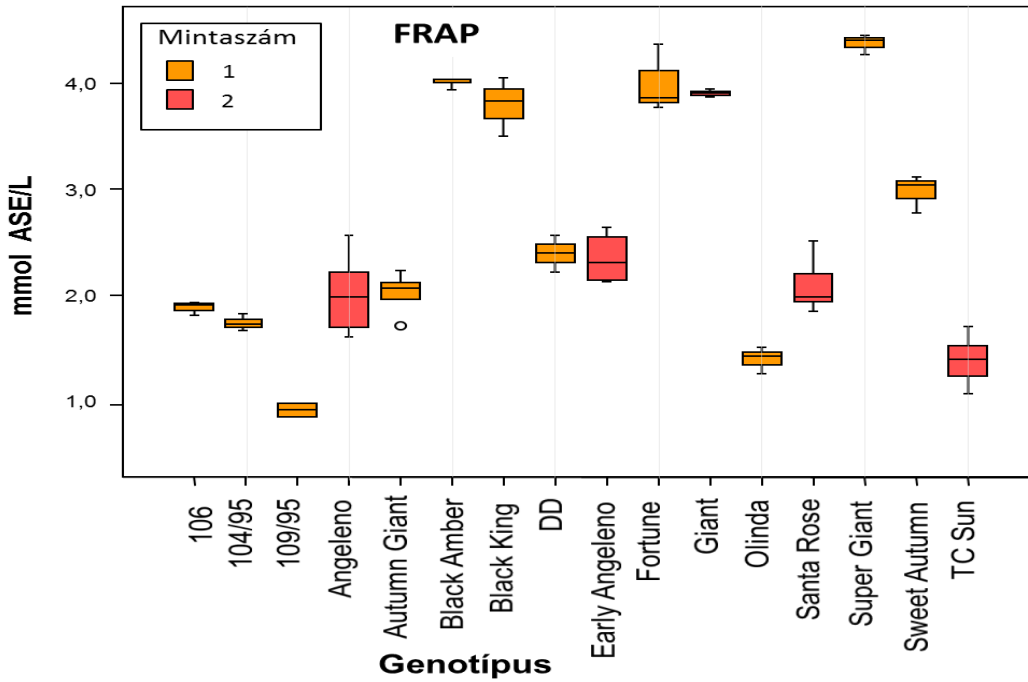
<i>Módszer</i>	<i>Minimum</i> [mmol/L]	<i>Maximum</i> [mmol/L]	<i>Átlag</i> [mmol/L]	<i>Medián</i> [mmol/L]	<i>Szórás</i> [mmol/L]
FRAP	0,2	2,0	0,7	0,5	0,5
TPC	0,4	2,0	1,1	1,2	0,4

A két mérési módszer között gyengébb korrelációt tapasztaltam ($r=0,605$). Ezt a gyenge korrelációt befolyásolhatta az igen kis mintaszám ($n=8$) is.



16. ábra. A vizsgált cseresznyeszilva genotípusok összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L).

A *japánszilva* (*Prunus salicina* Lindl.) vizsgálatába összesen 16 genotípust vontunk be. Antioxidáns kapacitás tekintetében 5-szörös, polifenol-tartalom esetében 4-szeres különbségeket mértünk a minták között (**6. táblázat**). A fajták átlagosan 2,4 mmol ASE/L antioxidáns kapacitással és 4,2 mmol GSE/L polifenol-tartalommal rendelkeztek. A vizsgált két paraméter alapján több jelentős fajtát sikerült azonosítanunk (**17. ábra**). A legnagyobb vasredukáló képességet a ‘Super Giant’ mutatta, amit a ‘Black Amber’, ‘Black King’, ‘Fortune’ és ‘Giant’ fajták követték. A legnagyobb összes polifenol-tartalommal a 104/95, ‘Fortune’ és ‘Giant’ rendelkeztek. A minták FRAP és TPC adatai nem mutattak szoros ($r=0,532$) korrelációt ($n=21$).



17. ábra. A vizsgált japánszilva genotípusok összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L). (DD: Dapple Dandy)

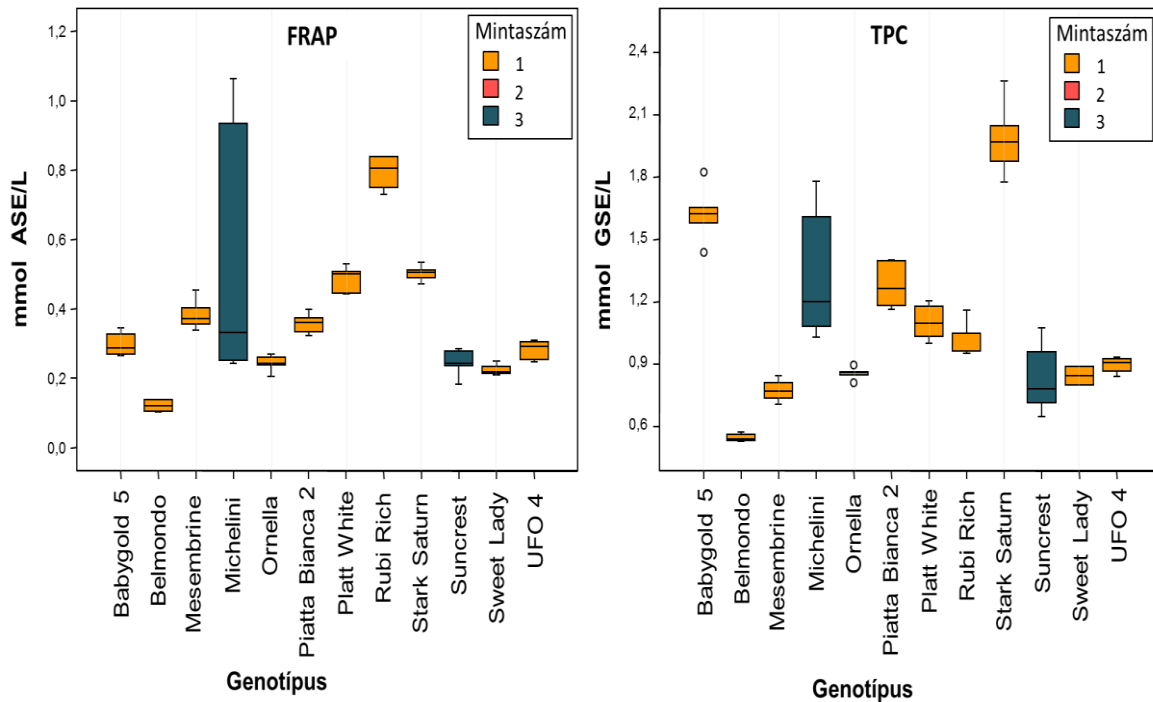
6. táblázat. A vizsgált japánszilvaminták összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) leíró statisztikai elemzése

<i>Módszer</i>	<i>Minimum</i> [mmol/L]	<i>Maximum</i> [mmol/L]	<i>Átlag</i> [mmol/L]	<i>Medián</i> [mmol/L]	<i>Szórás</i> [mmol/L]
FRAP	0,9	4,5	2,4	2,1	1,0
TPC	1,8	7,4	4,2	3,9	1,5

Az *őszibarackok* (*Prunus persica* L. Batsch) vizsgálatába összesen 12 fajtát vontunk be. Ezek átlagosan 0,4 mmol ASE/L összes antioxidáns kapacitással és 1,1 mmol GSE/L polifenol-tartalommal rendelkeztek (**7. táblázat**). A ‘Michelini’, ‘Rubi Rich’ és ‘Stark Saturn’ fajták esetében mértük a legnagyobb, a ‘Belmondo’ fajtában a legkisebb összes antioxidáns kapacitást (**18. ábra**). Az összes polifenol-tartalom vizsgálata alapján elmondható, hogy a ‘Babygold 5’, ‘Michelini’ és ‘Stark Saturn’ gyümölcszeiben mértük a legnagyobb értékeket. A méréseinkbe bevont laposbarackokat (‘Mesembrine’, ‘Ornella’, ‘Piatta Bianca 2’ és ‘UFO 4’) kis vagy közepes antioxidáns kapacitás jellemezte. Kivételt képez ez alól a ‘Stark Saturn’ fehérhúsú laposbarack, mely igen nagy összes polifenol-tartalommal rendelkezik, továbbá fehérhúsú őszibarack a ‘Michelini’ fajta is. Az általunk vizsgált 12 fajta esetében, melyek közül kettőt három évben vizsgáltunk ($n=16$), gyenge korrelációt ($r=0,537$) mutattunk ki a két mért paraméter között.

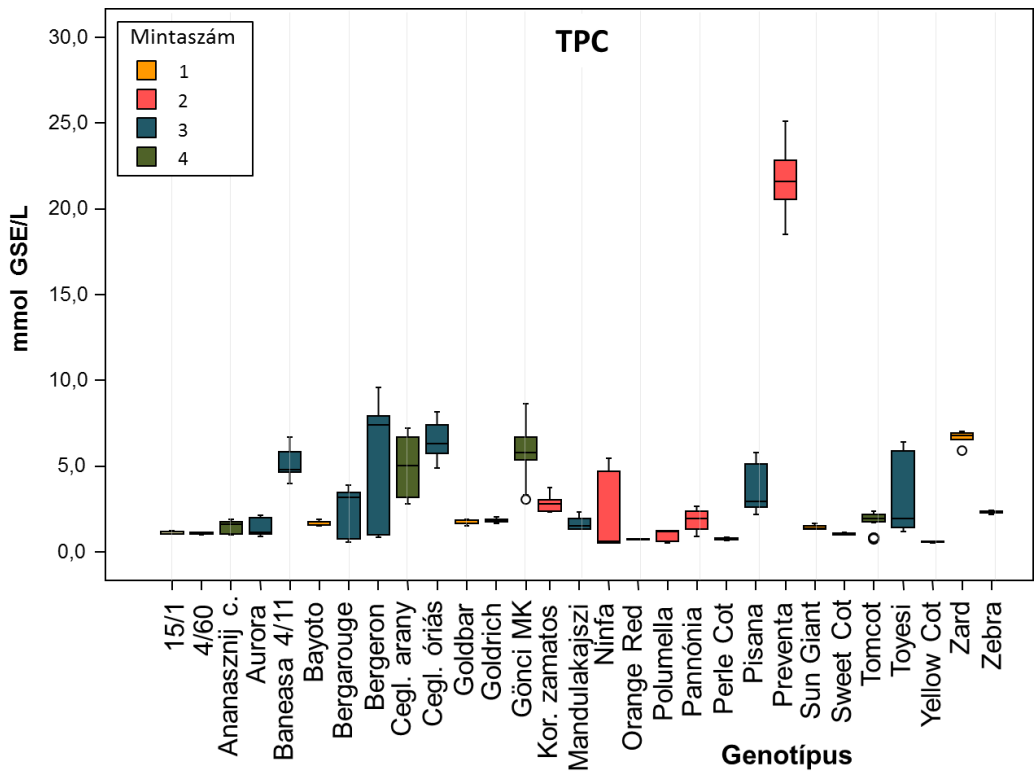
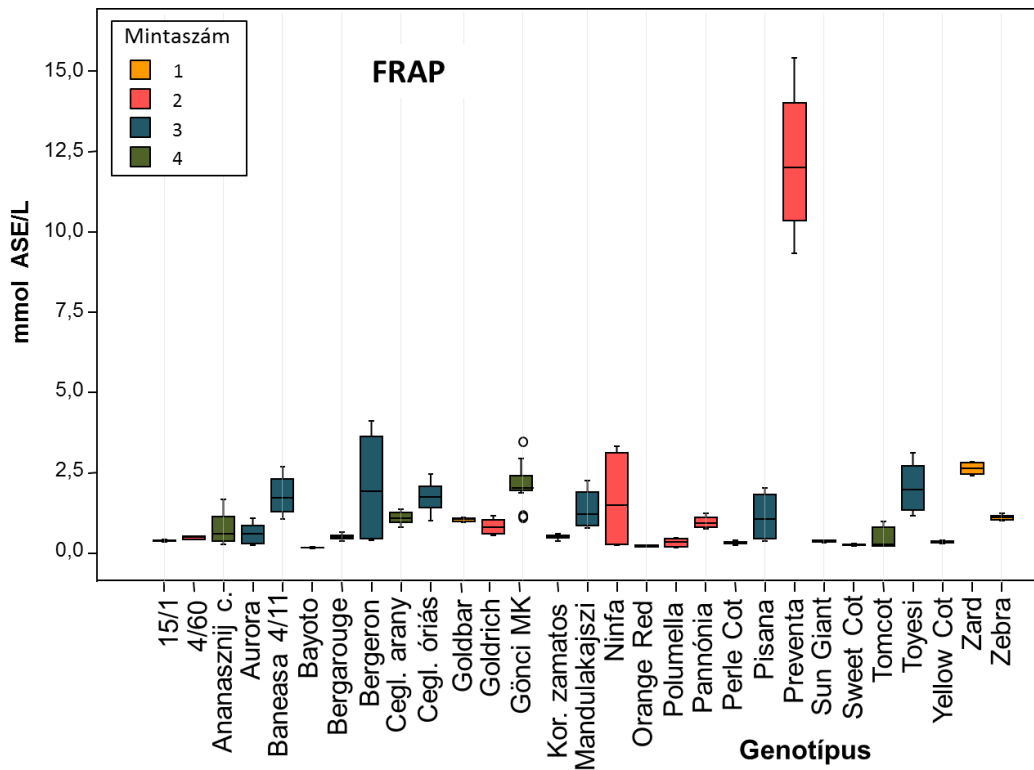
7. táblázat. A vizsgált őszibarackminták összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) leíró statisztikai elemzése

<i>Módszer</i>	<i>Minimum</i> [mmol/L]	<i>Maximum</i> [mmol/L]	<i>Átlag</i> [mmol/L]	<i>Medián</i> [mmol/L]	<i>Szórás</i> [mmol/L]
FRAP	0,1	1,1	0,4	0,3	0,2
TPC	0,5	2,3	1,1	1,0	0,4



18. ábra. A vizsgált őszibarack genotípusok összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L).

A *kajsz* (*Prunus armeniaca* L.) genotípusok összehasonlító vizsgálatába 29 genotípust vontunk be. A vizsgált kajszimintákat átlagosan 1,3 mmol ASE/L antioxidáns kapacitás és 3,3 mmol GSE/L összes polifenol-tartalom jellemezte (8. táblázat). Kajszik esetében sikerült egy kiugróan nagy antioxidáns kapacitással rendelkező genotípust azonosítanunk (Preventa), mely egy közép-ázsiai eredetű magonc. A gyümölcsének mind antioxidáns kapacitása, mind polifenol-tartalma messze meghaladja a többi vizsgált kajszigenotípusra jellemző értéket (19. ábra). Az új francia nemesítésű fajták, mint a ‘Flavor Cot’, ‘Jumbo Cot’, ‘Perle Cot’, ‘Sweet Cot’ és ‘Yellow Cot’ általában kisebb értékekkel rendelkeztek. Ezzel szemben a régi magyar tájfajtákat (‘Ceglédi arany’, ‘Ceglédi óriás’, ‘Gönci magyarkajsz’ és ‘Mandulakajsz’) átlag feletti antioxidáns kapacitás jellemezte. A vizsgált két paraméter között igen szoros korrelációs együtthatót ($r=0,926$) kaptunk ($n=64$).



19. ábra. A vizsgált kajszi genotípusok összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L). (MK: magyarkajszi)

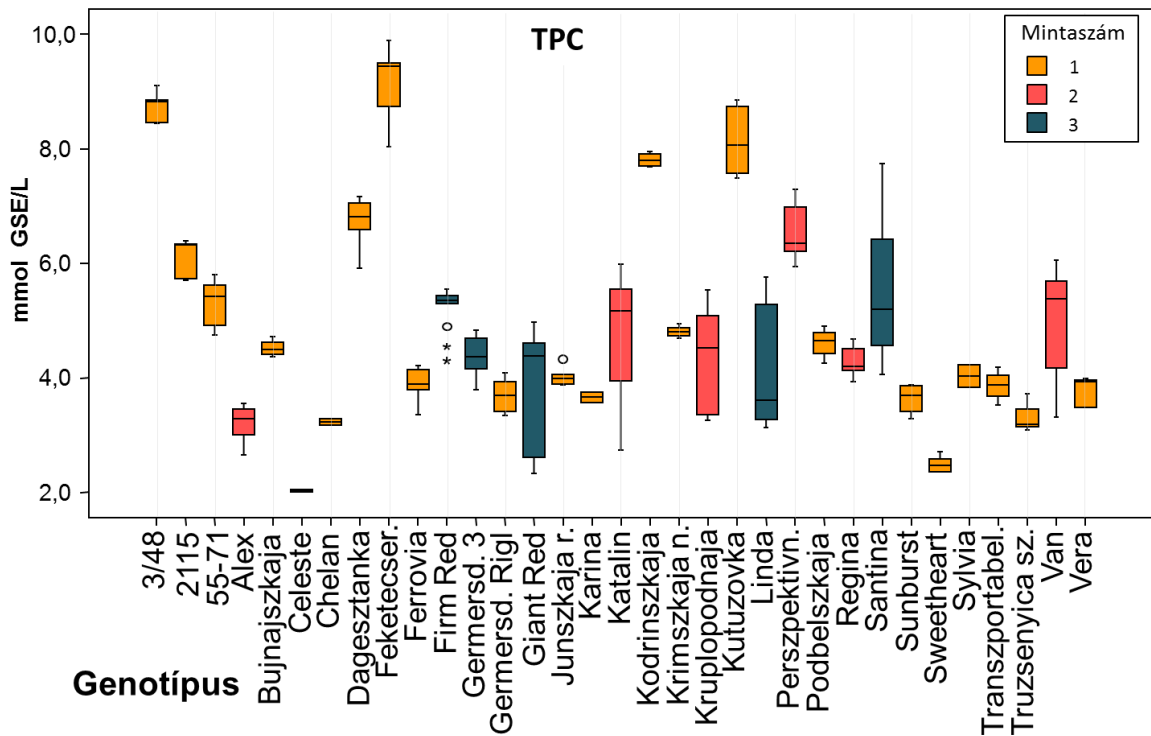
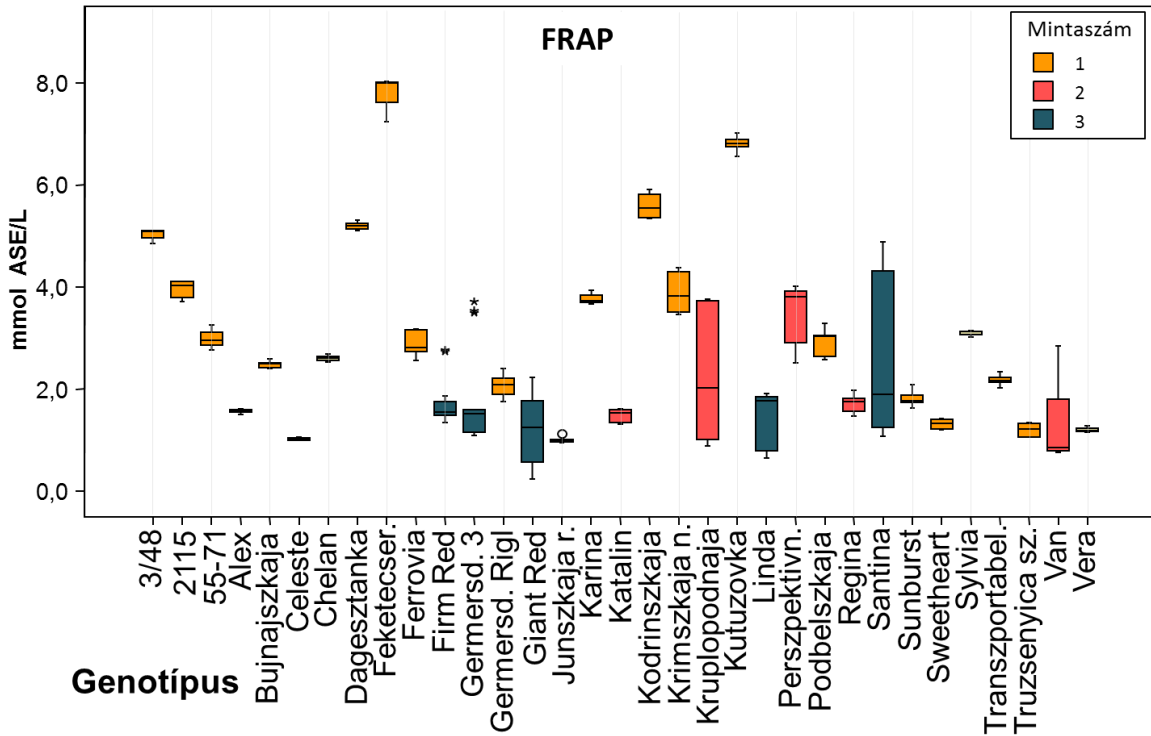
8. táblázat. A vizsgált kajsziminták összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) leíró statisztikai elemzése

<i>Módszer</i>	<i>Minimum</i> [mmol/L]	<i>Maximum</i> [mmol/L]	<i>Átlag</i> [mmol/L]	<i>Medián</i> [mmol/L]	<i>Szórás</i> [mmol/L]
FRAP	0,2	15,4	1,3	0,8	1,8
TPC	0,5	25,1	3,3	2,1	3,5

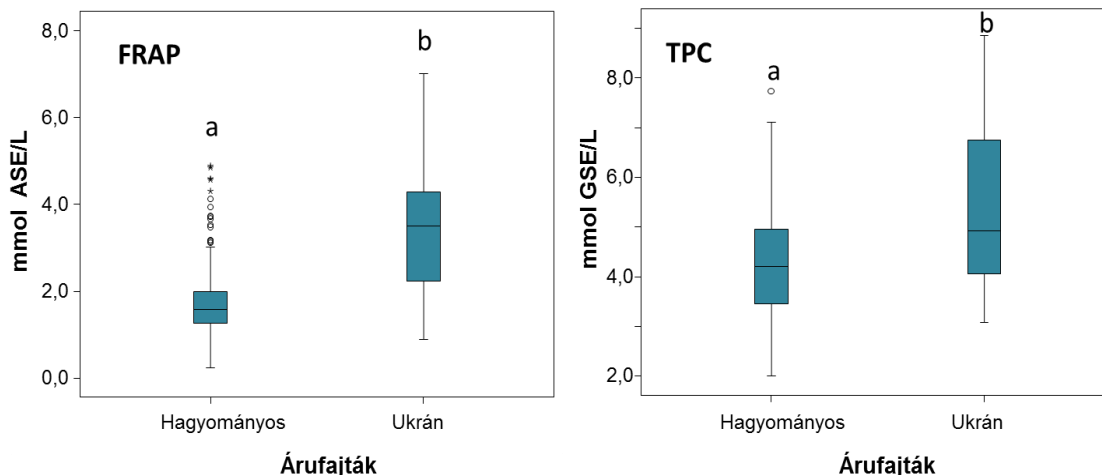
A *cseresznye* (*Prunus avium* L.) genotípusok vizsgálatába 33 genotípust vontunk be, melyek FRAP és TPC eredményeit a **20. ábra** mutatja. A vizsgált cseresznyemintákat átlagosan 2,5 mmol ASE/L antioxidáns kapacitás és 4,9 mmol GSE/L összes polifenol-tartalom jellemezte (**9. táblázat**). A legnagyobb összes antioxidáns kapacitás és polifenol-tartalom egy feketecseresznye hibridet és a ‘Kutuzovká’-t jellemezte. Mindkét cseresznyéről elmondható, hogy ezek igen sötét, szinte fekete héj- és hússzínnel rendelkeznek. Az ukrán fajtakörbe tartozó cseresznyékben (például ‘Dagesztanka’, ‘Kodrinszkaja’, ‘Krimszkaja nocs’, ‘Perszpektivnaja’ stb.) szignifikánsan nagyobb értékeket mértünk (**21. ábra**), mint a hagyományos árufajtákban. A magyar fajták, mint az ‘Alex’, ‘Germersdorfi 3’, ‘Katalin’ vagy ‘Linda’ gyümölcsseiben általában kisebb értékeket mértünk. Cseresznyék esetében ($n=47$) szoros korrelációt ($r=0,767$) tapasztaltam a két mérési módszer között.

9. táblázat. A vizsgált cseresznyeminták összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) leíró statisztikai elemzése

<i>Módszer</i>	<i>Minimum</i> [mmol/L]	<i>Maximum</i> [mmol/L]	<i>Átlag</i> [mmol/L]	<i>Medián</i> [mmol/L]	<i>Szórás</i> [mmol/L]
FRAP	0,2	8,0	2,5	1,9	1,6
TPC	2,0	9,9	4,9	4,6	1,6



20. ábra. A vizsgált cseresznye genotípusok összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L).



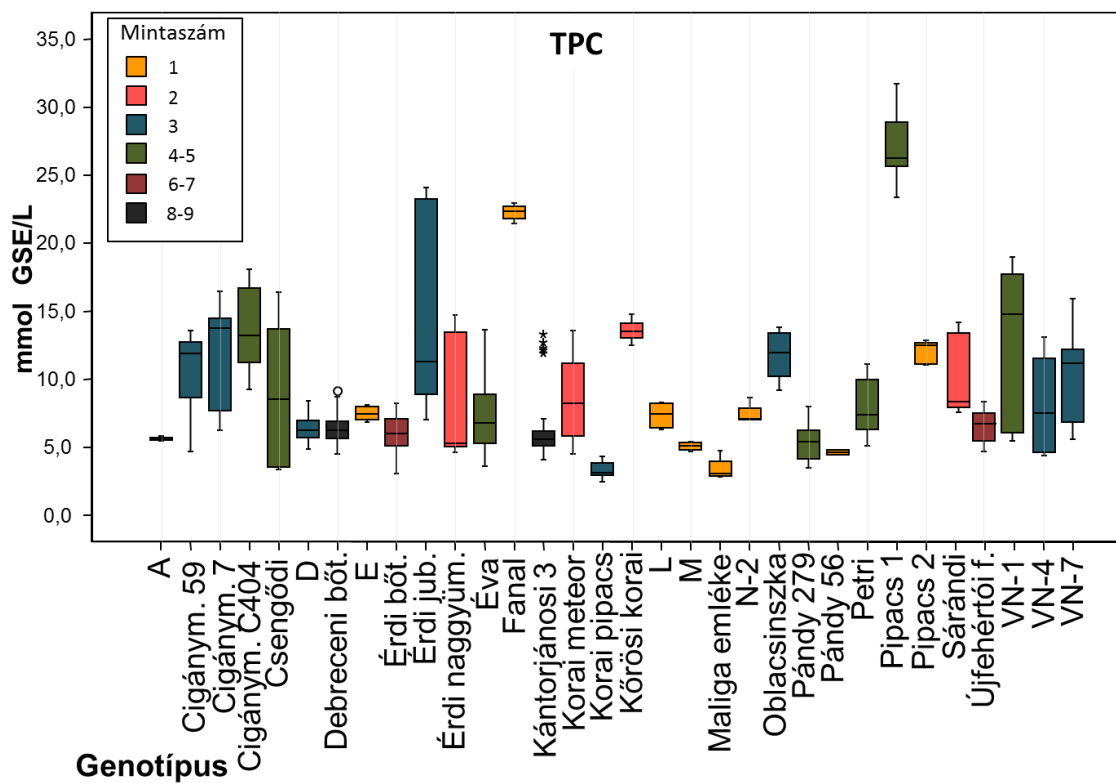
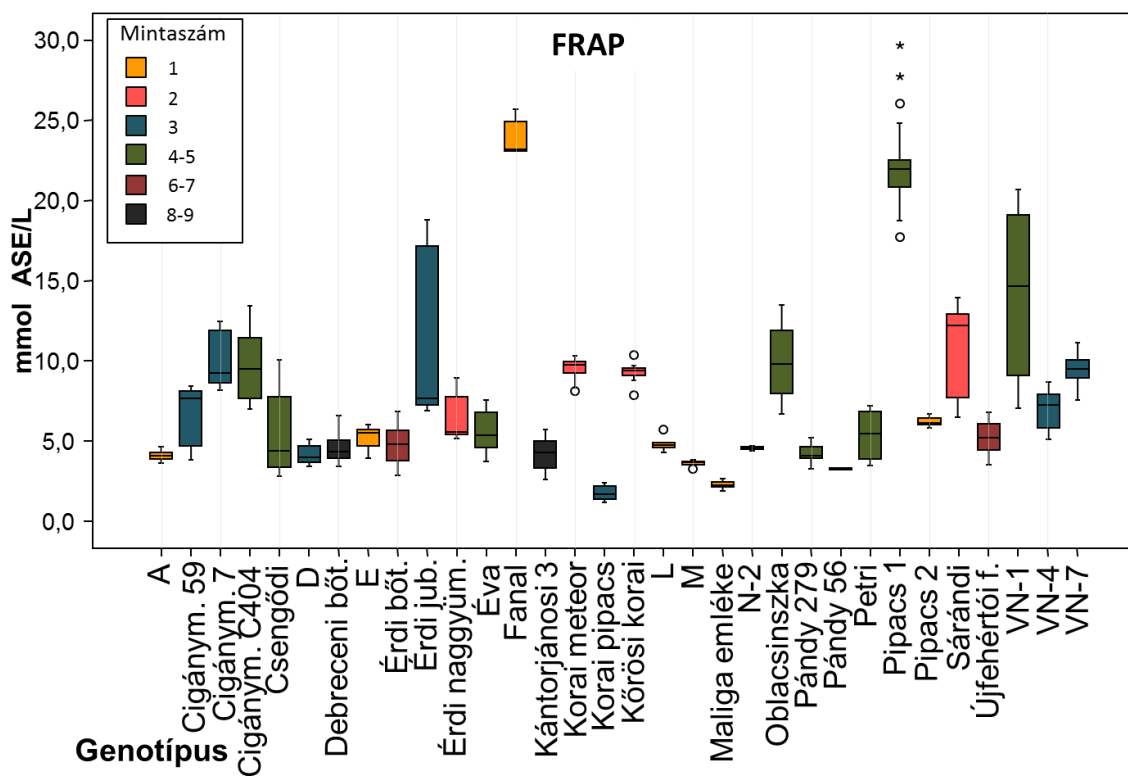
21. ábra. Hagyományos áruffajtáink és régi ukrán cseresznyefajta összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L). Az azonos betűkkel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p > 0,05$) Welch-teszt alapján.

A *meggy* (*Prunus cerasus* L.) vizsgálatába összesen 32 genotípust vontunk be. Ezen genotípusok között megtalálhatók a legismertebb és leggyakrabban használt áruffajták, mint a ‘Debreceni bőtermő’, ‘Érdi bőtermő’ és ‘Újfehértói fürtös’, valamint új genotípusok is, mint a Vásárosnaményben, Szőke Ferenc által szelektált VN hibridek. A vizsgált genotípusok többségét több évben, esetenként egy éven belül több termőhelyről is lehetőségünk nyílt megvizsgálni.

Vizsgálatainkban a kökény után a meggy rendelkezett átlagosan a legnagyobb antioxidáns kapacitással és polifenol-tartalommal. A fajták között hatalmas variabilitást tapasztaltunk. Antioxidáns kapacitás esetében közel 25-szörös, összes polifenol-tartalom esetében 10-szeres különbségek voltak a vizsgált genotípusok között (**10. táblázat**). A ‘Korai pipacs’ fajtában a legkisebb, a ‘Pipacs 1’ fajtában a legnagyobb antioxidáns kapacitást és polifenol-tartalmat mértük (**22. ábra**). A vizsgált 97 minta esetében igen szoros ($r=0,893$) korrelációt tapasztaltam a két alkalmazott mérési módszer között.

10. táblázat. A vizsgált meggy minták összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) leíró statisztikai elemzése

Módszer	Minimum [mmol/L]	Maximum [mmol/L]	Átlag [mmol/L]	Medián [mmol/L]	Szórás [mmol/L]
FRAP	1,2	29,7	7,4	5,6	5,0
TPC	2,5	31,7	9,4	7,1	5,7

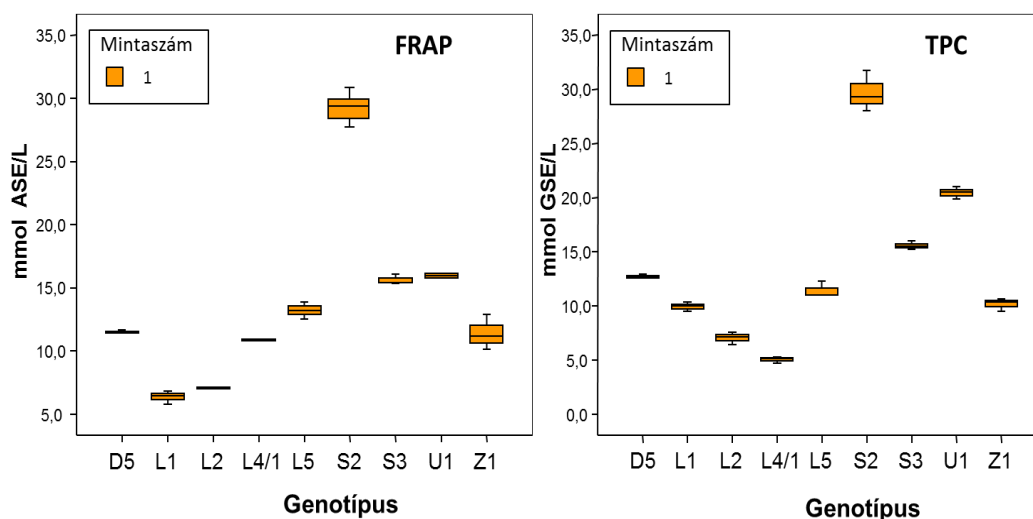


22. ábra. A vizsgált meggy genotípusok összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L).

Az első *kökény* mintákkal 2011-ben volt lehetőségünk foglalkozni. Ebben az évben tizenegy genotípust vizsgáltunk, melyek között szerepeltek kökény (*Prunus spinosa* L.) genotípusok (D5, L4/1, L5, S2, S3 és U1), egy kökényszilva (*Prunus insititia* L. - Z1) és *Prunus spinosa* × *Prunus domestica* hibridek (L1 és L2) is. Átlagosan a kökények rendelkeztek a vizsgált csonthéjas fajok közül a legnagyobb vasredukáló képességgel (13,7 mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalommal (13,6 mmol GSE/L) (**11. táblázat**). A genotípusok között nem tapasztaltunk nagy variabilitást a két paraméter tekintetében, bár valószínűsíthető, hogy nagyobb mintaszámnál nagyobb különbségeket találnánk. A nagyobb szemű, L jelű hibridekben kisebb értékeket mértünk, míg a kis szemű ‘S2’ esetében mértük a legnagyobb FRAP és TPC értékeket (**23. ábra**). Kilenc kökény minta esetében a két vizsgált antioxidáns paraméter között szoros korrelációt ($r=0,917$) tapasztaltam.

11. táblázat. A vizsgált kökény minták összes antioxidáns kapacitásának (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalmának (TPC, mmol GSE/L) leíró statisztikai elemzése

<i>Módszer</i>	<i>Minimum</i> [mmol/L]	<i>Maximum</i> [mmol/L]	<i>Átlag</i> [mmol/L]	<i>Medián</i> [mmol/L]	<i>Szórás</i> [mmol/L]
FRAP	5,8	30,8	13,7	12,1	6,8
TPC	4,7	31,8	13,6	11,0	7,3



23. ábra. A vizsgált kökény genotípusok összes antioxidáns kapacitása (FRAP, mmol ASE/L) és összes polifenol-tartalma (TPC, mmol GSE/L).

5.2 A meggyfajták átfogó vizsgálata bioaktív komponensek szempontjából

Az előző alfejezetben ismertetett eredmények alapján a meggyet választottam ki a további vizsgálatokhoz. A kísérleteinkbe a Magyarországon termesztett fajtákat ('Cigánymeggy C404', 'Csengődi', 'Debreceni bőtermő', 'Érdi bőtermő', 'Érdi jubileum', 'Éva', 'Kántorjánosi 3', 'Oblacsinszka' és 'Újfehértói fürtös'), valamint az antioxidáns kapacitás szempontjából érdekesnek ítélt egyéb genotípusokat ('Fanal', 'Pipacs 1' és VN-1) vontuk be. A vizsgálatokhoz a 2011-ben termett gyümölcsöket liofilizáltuk, és az ebben az alfejezetben ismertetett mérésekhez minden esetben ezeket a mintákat használtuk fel, így a végeredményeket 100 g friss tömegre adtuk meg.

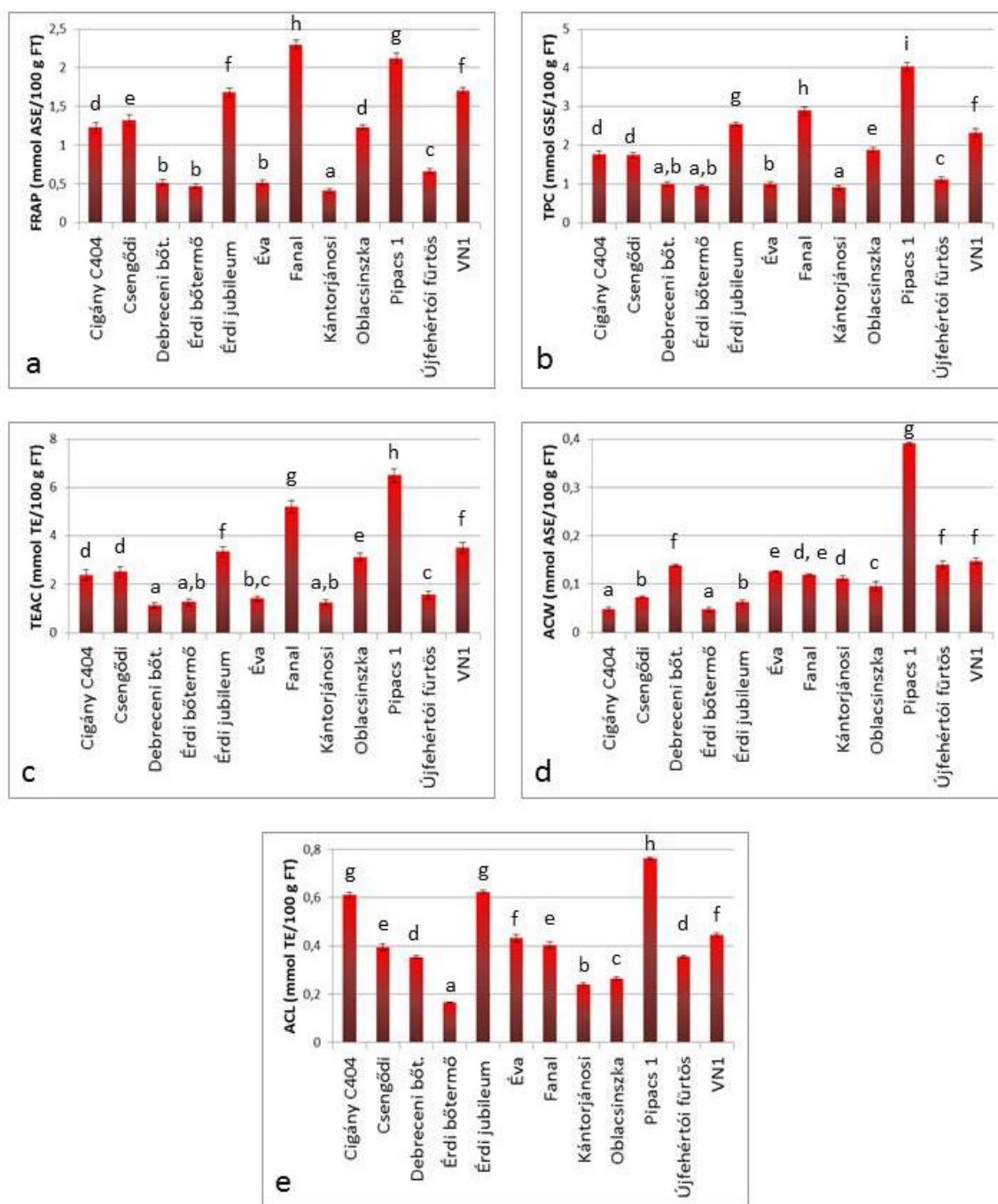
5.2.1 A meggy antioxidáns kapacitásának jellemzése

A meggy összes antioxidáns kapacitásának vizsgálatához igyekeztünk minél több módszert alkalmazni. Így a mérésekhez öt antioxidáns kapacitás mérésre alkalmas módszert választottunk ki, melyek az elektronátmeneten alapuló FRAP, TPC és TEAC módszerek, valamint a fotokemilumineszcencián alapuló víz- (ACW) és zsíroltható (ACL) antioxidáns kapacitás mérések voltak.

Az elektronátmeneten alapuló módszerek hasonló eredményeket mutatnak (**24. ábra/a,b,c**). Mindhárom módszer szerint a 'Debreceni bőtermő', 'Érdi bőtermő', 'Éva' és 'Kántorjánosi 3' fajták rendelkeztek a szignifikánsan legkisebb értékekkel, míg a legnagyobb antioxidáns kapacitást az 'Érdi jubileum', VN-1, 'Fanal' és 'Pipacs 1' gyümölcsében mértük. A három módszer közül a FRAP módszer alapján a 'Fanal' (2,3 mmol ASE/ 100 g FT), míg a másik két módszer szerint a 'Pipacs 1' (TPC: 4,0 mmol GSE/ 100 g FT, TEAC: 6,5 mmol TE/ 100 g FT) gyümölcse rendelkezett a legnagyobb antioxidáns kapacitással. A mért értékek között 5-6 szoros különbségeket tapasztaltunk mindhárom módszer esetében.

A fotokemilumineszcencián alapuló ACW és ACL mérések alapján is a 'Pipacs 1' (ACW: 0,4 mmol ASE / 100 g FT, ACL: 0,8 mmol TE/ 100 g FT) rendelkezett a legnagyobb értékekkel (**24. ábra/d,e**). Az ACW esetében ettől a kiugró értéktől eltekintve a többi vizsgált meggy átlagosan jóval kisebb (0,1 mmol ASE / 100 g FT) ACW értékkel volt jellemezhető, a 'Pipacs 1' értékét figyelmen kívül hagyva a különbség mindössze háromszoros. A zsíroltható antioxidáns kapacitás mérése nagyobb különbségeket mutatott a meggyfajták között. A 'Pipacs 1' után a 'Cigánymeggy C404' és 'Érdi jubileum' gyümölcsét jellemezték a

legnagyobb értékek. A legkisebb és legnagyobb ACL értékek között közel 5-szörös különbséget figyeltünk meg.



24. ábra. A vizsgált meggy genotípusok összes antioxidáns kapacitása FRAP módszerrel (a), összes polifenol-tartalma (b), összes antioxidáns kapacitása TEAC módszerrel (c), fotokemilumineszcenciás víz- (d) és zsíroltható (e) antioxidáns kapacitása. Az azonos betűkkel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p > 0,05$) Duncan-teszt alapján.

Az elektronátmeneten alapuló módszerek között szoros korrelációt tapasztaltam (12. táblázat). Ezzel szemben az ACW és ACL eredmények egymással és a többi módszerrel is gyenge korrelációt mutattak.

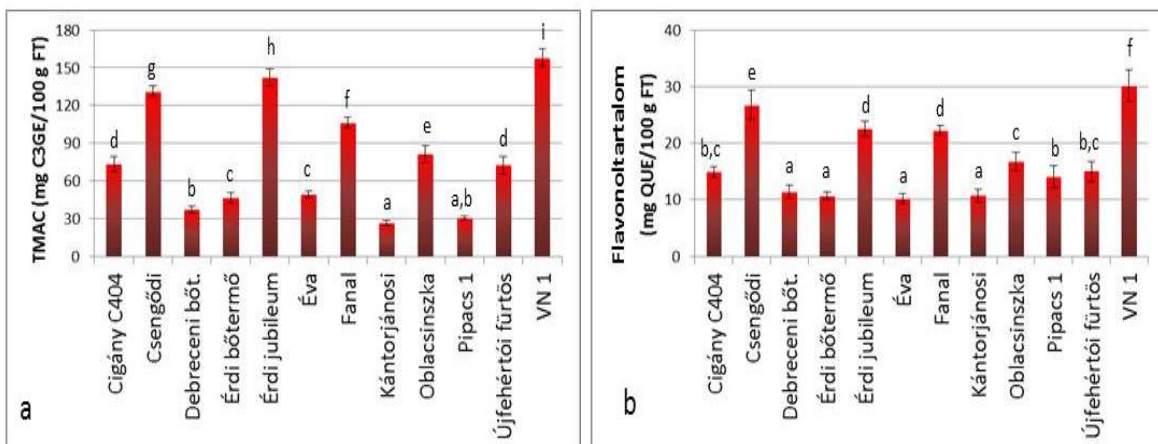
12. táblázat. A meggyfajták antioxidáns paramétereinek korrelációja

	<i>FRAP</i>	<i>TPC</i>	<i>TEAC</i>	<i>ACW</i>
<i>TPC</i>	0,938	-	-	-
<i>TEAC</i>	0,940	0,984	-	-
<i>ACW</i>	0,386	0,631	0,637	-
<i>ACL</i>	0,633	0,742	0,646	0,524

5.2.2 A meggy összes monomer antocianin- és flavonol-tartalmának jellemzése

A vizsgált gyümölcsök antocianin-tartalma (TMAC) a ‘Kántorjánosi 3’ meggyre jellemző 26 mg cianidin-3-glükózid-ekvivalens (C3GE) és a VN-1 klón gyümölcsére jellemző 160 mg C3GE között változott 100 g friss tömegre vonatkoztatva (25. ábra/a). A sötét héj- és hússzínű genotípusok (VN-1, ‘Érdi jubileum’, ‘Csengődi’) rendelkeztek a legnagyobb antocianin-tartalommal, melyekről általánosságban elmondható, hogy nagy antioxidáns kapacitásuk is volt. Ez alól kivétel a ‘Pipacs 1’, melynek a vizsgált fajták között az egyik legnagyobb az antioxidáns kapacitása, és az egyik legkisebb az antocianin-tartalma.

Spektrofotometriás módszerrel mértük a minták összes flavon- és flavonol-tartalmát is. Mivel a meggyre nem jellemző a flavonok jelenléte, így ezzel a módszerrel a mintáink flavonol-tartalmáról kaphatunk információt. Az antocianinok mennyiségével ellentétben jóval kisebb, közel háromszoros különbségeket tapasztaltunk a flavonol-tartalom esetében. A kvercetin-egyenértékre vonatkoztatott flavonol-tartalom 10 mg/100 g FT (‘Éva’) és 30 mg/100 g FT (VN-1) között változott (25. ábra/b).



25. ábra. A vizsgált meggy genotípusok összes monomer antocianin-tartalma (TMAC) (a) és összes flavonol-tartalma (b). Az azonos betűkkel jelölt értékek között statisztikailag nincs szignifikáns különbség ($p > 0,05$) Duncan-teszt alapján.

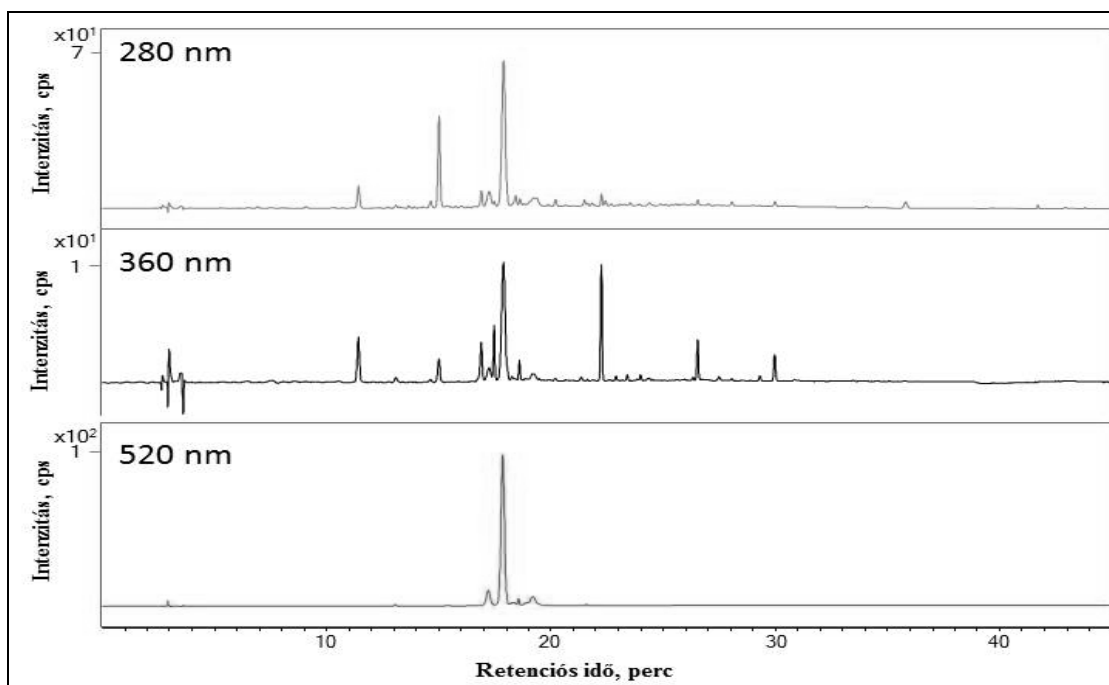
5.2.3 A meggy fő polifenol komponenseinek azonosítása

A polifenol komponensek azonosításához HPLC-DAD-ESI-QTOF tömegspektrométert használtunk ionforrásban történő fragmentációval, miután a tömegspektrométerben található kvadrupól nem szolgált tömegszűrőként. Az előzőekben ismertetett eredmények alapján a ‘Fanal’ gyümölcsét választottuk ki elsőként az azonosításhoz. Az azonosítást a következő lépések szerint végeztük:

1. Az azonosítást a rendelkezésünkre álló adatbázis alapján automatikus kereséssel kezdtük.
2. A második lépésben a polifenol komponensek jellegzetes fényelnyelési maximumán kirajzolt UV-VIS kromatogramokban az automatikus kereséssel nem azonosított fő komponenseket próbáltuk meg jellegzetes fragmentációjuk és UV-VIS spektrumuk alapján azonosítani az irodalmi adatokra támaszkodva.
3. Ezek után az irodalomban fellelhető adatok alapján megpróbáltuk a már korábban meggyben leírt komponenseket retrospektív módon megtalálni a mintákban.
4. Összehasonlítottuk a vizsgált meggyfajtákban a már feltételelesen azonosított komponensek mennyiségét azok UV-VIS vagy tömegspektrumaik alapján.
5. A rendelkezésünkre álló sztenderdek alapján meghatároztuk néhány komponens pontos mennyiségét a mintákban.

5.2.3.1 A 'Fanal' gyümölcsében található flavonoidok azonosítása automatikus kereséssel

A 'Fanal' minta UV-VIS kromatogramjait a **26. ábra** mutatja. Három hullámhosszt választottunk ki a vizsgálatokhoz, ahol a polifenolok jellemzően rendelkeznek fényelnyeléssel: a katechinre, epikatechinre, procianidinekre jellemző 280 nm-t, a kvercetinre, kempferolra, rutinra jellemző 360 nm-t, végül az antocianinokra jellemző 520 nm-t [JAKOBEK *et al.*, 2009a].

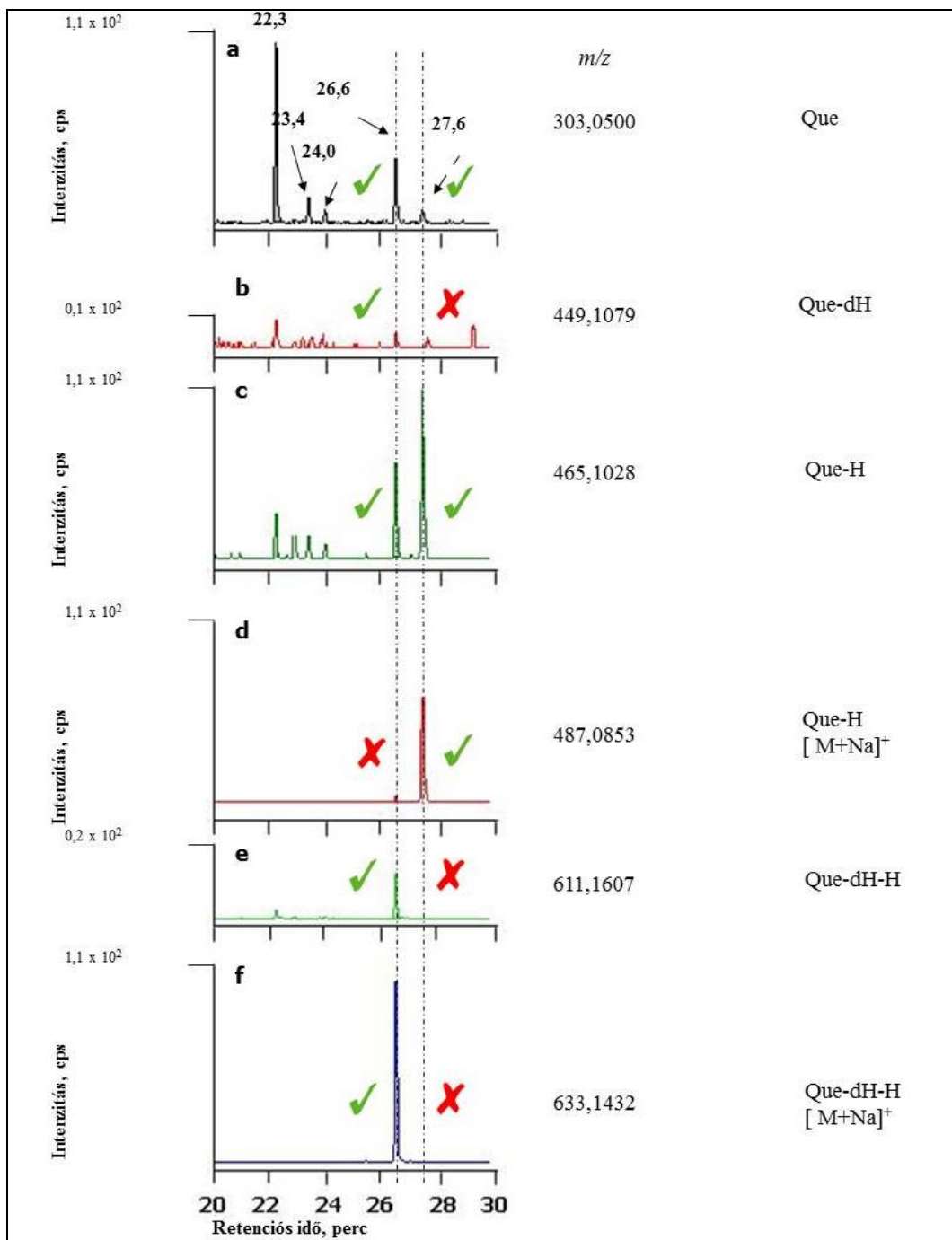


26. ábra. A 'Fanal' minta UV-VIS kromatogramjai 280, 360, valamint 520 nm-en.

Az automatikus keresés alapján az adatbázisban szereplő, pozitív módon az aglikonokra jellemző m/z értékek közül négyet találtunk meg a 'Fanal' gyümölcsében. Az aglikonokra épülő azonosítás eredményeit nem a kromatogramban megjelenő retenciósi idők sorrendjében, hanem a közös aglikonnal rendelkező komponensenként csoportosítva mutatom be. Az értékelés során a molekulaionok, fragmentumok pozitív módon vett elméleti tömeg/töltés értékét közlöm, az egyes retenciósi időknél tapasztalt relatív tömegeltérést (ppm) pedig táblázatban foglaltam össze. Az azonosítás részletes menetét két kvercetin-származékon mutatom be. A többi komponens azonosítási lépéseit részletesen nem tárgyalom, csak azok eredményeit mutatom be.

Kvercetin aglikon

A kvercetin (Que) aglikon elméleti tömeg/töltés értéke pozitív módban 303,0500, amely a $[C_{15}H_{11}O_7]^+$ összegképletnek felel meg. A 'Fanal' gyümölcsében 5 olyan komponenszt figyeltünk meg ($Rt_1=22,3$ perc, $Rt_2=23,4$ perc, $Rt_3=24,0$ perc, $Rt_4=26,6$ perc és $Rt_5=27,6$ perc), melynek kvercetin aglikon a magja (**27. ábra/a**). Ezek közül elsőként a két utolsó csúcs azonosítási lépéseink haladunk végig az azonosítás lépéseinek részletes bemutatása érdekében. Az aglikon után a következő fragmension elméleti tömeg/töltés értéke pozitív módban 449,1079, mely megegyezik az aglikonunk dezoxihexozid (dH) konjugátumának ($[C_{21}H_{21}O_{11}]^+$) tömegével (**27. ábra/b**). Látható, hogy ez a fragmension a vizsgált két csúcs közül csak a 26,6 percnél levő csúcscsal esik egybe, 27,6 percnél nem jelenik meg. A következő fragmensionunk a Que-hexozid (H) ($[C_{21}H_{21}O_{12}]^+$), melynek elméleti m/z értéke 465,1028, mely mindkét retenciós időnél megjelenik (**27. ábra/c**). A 27,6 percnél levő csúcsonál megtaláltuk a Que-H Na-addukját ($[C_{21}H_{20}O_{12}Na]^+$, m/z 487,0853) is (**27. ábra/d**). Így ez a komponens feltételezhetően Que-H. A 26,6 percnél levő csúcsonál nem figyelhető meg ez a Na-kupak, így folytatjuk a keresést. A keresést más monoszacharid egységekkel folytattuk (dezoxipentozid-dP, Pentozid-P és hexuronsav-Ha), melyekre nem volt pozitív találat (ezek az ábrán nem láthatók). A következő molekulaion a Que-dH-H-nak felel meg ($[C_{27}H_{31}O_{16}]^+$, m/z 611,1607), mely megfigyelhető 26,6 percnél (**27. ábra/e**), továbbá megjelenik ennek a molekulának a Na-adduktja is ($[C_{27}H_{30}O_{16}Na]^+$, m/z 633,1432) (**27. ábra/f**). Így a 26,6 percnél érkező komponens feltételezhetően Que-dH-H. A két azonosított komponensről elmondható, hogy mindkettő esetében a cukor egységek *O*-glikozidként kapcsolódnak az aglikonhoz, hiszen a *C*-glikozidoknak más a jellegzetes fragmentációs képe.



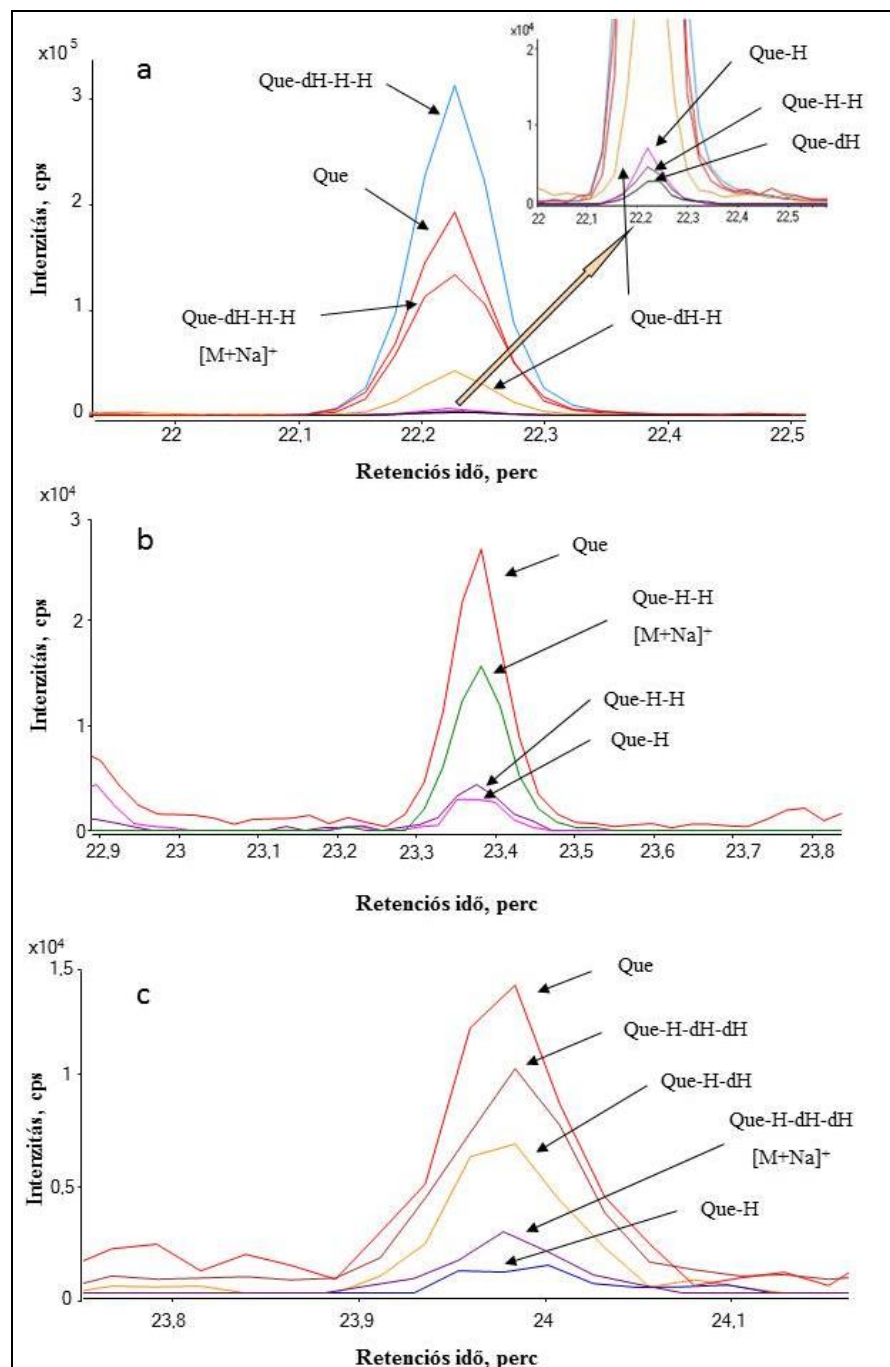
27. ábra. A „lentről-felfelé” (*bottom-up*) építkező, flavonoidok azonosítására alkalmas automatikus keresés menete. A ‘Fanal’ meggyben feltételeesen azonosított (a) Que (m/z 303,0500), (b) Que-dH (m/z 449,1079), (c) Que-H (465,1028 m/z), (d) ennek Na-adduktjának (m/z 487,0853), (e) Que-dH-H (m/z 611,1607) (f) és ennek Na-adduktjának (m/z 633,1432) extrahált ion kromatogramja (EIC). (*Que*: kvercetin, *dH*: dezoxihexozid, *H*: hexozid)

A 22,3 percnél megjelenő kvercetin aglikonon (Que) kívül ennél a retenciós időnél a következő molekulaionok jelentek meg (**28. ábra/a**): Que-dH, Que-H, Que-dH-H, Que-H-H ($[C_{27}H_{31}O_{17}]^+$, m/z 627,1556). Ezek mellett megjelent a Que-dH-H-H molekulaion ($[C_{33}H_{41}O_{21}]^+$, m/z 773,2135), továbbá ennek a Na-adduktja is ($[C_{33}H_{40}O_{21}Na]^+$, m/z 795,1960), így a 22,3 percnél érkező komponens feltételezhetően Que-dH-H-H.

A kvercetin aglikon (Que) valamint a Que-H és Q-H-H ionok jelentek meg 23,4 percnél (**28. ábra/b**). A kvázi molekulaion feltehetően a Que-H-H, mely molekulának megjelent a Na-adduktja is ($[C_{27}H_{30}O_{17}Na]^+$, m/z 649,1381) ennél a retenciós időnél.

A kvercetin aglikonon kívül a Que-H és Que-H-dH fragmensionok jelentek meg 24,0 percnél (**28. ábra/c**). Továbbá megtaláltuk a Que-H-dH-dH ($[C_{33}H_{41}O_{20}]^+$, m/z 757,2186) molekulaiont és ennek Na-adduktját ($[C_{33}H_{40}O_{20}Na]^+$, m/z 779,2011). A tömegspektrumban nem jelent meg a Que-dH fragmension, melyből arra következtethetünk, hogy a kvercetin aglikonra a hexozid egység kapcsolódik rá közvetlenül, majd erre láncot alkotva a két dezoxihexozid.

A 'Fanal' gyümölcsében feltételesen azonosított kvercetin molekulák fényelnyelési maximumát, a molekula- és fragmensionokat és az elméleti m/z értékektől való eltéréseket az egyes retenciós időknél a **13. táblázat** mutatja. Mivel mind az öt retenciós időnél érkező kvázi molekulaionnak megtaláltuk a Na-adduktját, a fényelnyelési maximumuk 360 nm-nél volt, valamint nem volt fényelnyelésük 520 nm-en, ezért kizárhatjuk, hogy az öt feltételesen azonosított komponens a pozitív módban kvercetinnel azonos m/z értékkel rendelkező delfinidin-származék lenne. A 26,6 percnél érkező rutinként (Que-dH-H) azonosított molekula azonosítását sztenderd segítségével is megerősítettük, mely egy kvercetin-3-*O*-rutinozid (más néven rutin) molekulának felel meg.



28. ábra. A 'Fanal' meggyben (a) 22,3 percnél, (b) 23,4 percnél, és (c) 24,0 percnél érkező, feltételesen azonosított kvercetin maggal rendelkező komponensek fragmensionjainak, kvázi molekulaionjain és azok Na-adduktjának extrahált ion kromatogramja (EIC). (Que: kvercetin, dH: dezoxihexozid, H: hexozid)

13. táblázat. A 'Fanal' gyümölcsében feltételelesen azonosított kvercetin molekulák retenciós ideje, fényelnyelési maximuma, a kvercetin molekulaionok és ezek relatív tömegeltérése

<i>Retenciós idő (perc)</i>	λ_{max} (nm)	<i>Feltételezett molekulaion</i>	<i>Ion formula (pozitív mód)</i>	<i>Elméleti m/z érték (pozitív mód)</i>	<i>Relatív tömegeltérés (ppm)</i>
22,3	260, 360	Que	C ₁₅ H ₁₁ O ₇	303,0500	-0,61
		Que-dH	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁	449,1079	-2,73
		Que-H	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₂	465,1028	-1,7
		Que-dH-H	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₆	611,1607	1,8
		Que-H-H	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₇	627,1556	1,84
		Que-dH-H-H	C ₃₃ H ₄₁ O ₂₁	773,2135	0,65
		Que-dH-H-H [M+Na] ⁺	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁ Na	795,1960	1,85
23,4	260, 360	Que	C ₁₅ H ₁₁ O ₇	303,0500	-3,21
		Que-H	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₂	465,1028	-1,70
		Que-H-H	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₇	627,1556	1,0
		Que-H-H [M+Na] ⁺	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇ Na	649,1381	-1,54
24,0	260, 360	Que	C ₁₅ H ₁₁ O ₇	303,0500	-0,68
		Que-H	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₂	465,1028	2,29
		Que-H-dH	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₆	611,1607	0,93
		Que-H-dH-dH	C ₃₃ H ₄₁ O ₂₀	757,2186	1,42
		Que-H-dH-dH [M+Na] ⁺	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀ Na	779,2011	0,09
26,6	260, 360	Que	C ₁₅ H ₁₁ O ₇	303,0500	-2,12
		Que-dH	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁	449,1079	-7,07
		Que-H	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₂	465,1028	-2,92
		Que-dH-H	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₆	611,1607	-0,86
		Que-dH-H [M+Na] ⁺	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆ Na	633,1432	0,68
27,6	260, 360	Que	C ₁₅ H ₁₁ O ₇	303,0500	-2,9
		Que-H	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₂	465,1028	-0,55
		Que-H [M+Na] ⁺	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ Na	487,0853	1,03

Que: kvercetin, dH: dezoxihexozid, H: hexozid

Izoramnetin aglikon

A 'Fanal' meggyben egy olyan komponenst találtunk, melynek feltételezhetően izoramnetin aglikon (IzoR) a magja, és elméleti tömeg/töltés értéke pozitív módban 317,0656, amely a [C₁₆H₁₃O₇]⁺ összegképletnek felel meg. Az izoramnetin aglikonon kívül megjelent egy hexoziddal alkotott ([C₂₂H₂₃O₁₂]⁺, m/z 479,1184) forma is (IzoR-H) 30,0 perces retenciós időnél. Megtaláltuk továbbá az IzoR-H-dH ([C₂₈H₃₃O₁₆]⁺, m/z 625,1763) molekulaiont és ennek Na-adduktját ([C₂₈H₃₂O₁₆Na]⁺, m/z 647,1583) is. A tömegspektrumban nem jelent meg

az IzoR-dH fragmension, amiből arra következtethetünk, hogy az aglikonra a hexozidegység kapcsolódik rá közvetlenül, majd erre kapcsolódik a dezoxihexozid.

A ‘Fanal’ gyümölcsében azonosított izoramnetin molekula- és fragmensionok elméleti m/z értékektől való eltérését a **14. táblázat** mutatja. Mivel megtaláltuk a kvázi molekulaionnak Na-adduktját, valamint ezen komponensnek nem volt fényelnyelése 520 nm-en, így kizárhatjuk, hogy a komponensünk a pozitív módban az izoramnetinrel azonos m/z értékkel rendelkező petunidin lenne.

14. táblázat. A ‘Fanal’ gyümölcsében feltételelesen azonosított izoramnetin molekula retenciósi ideje, fényelnyelési maximuma, az izoramnetin molekulaionok és ezek relatív tömegeltérése

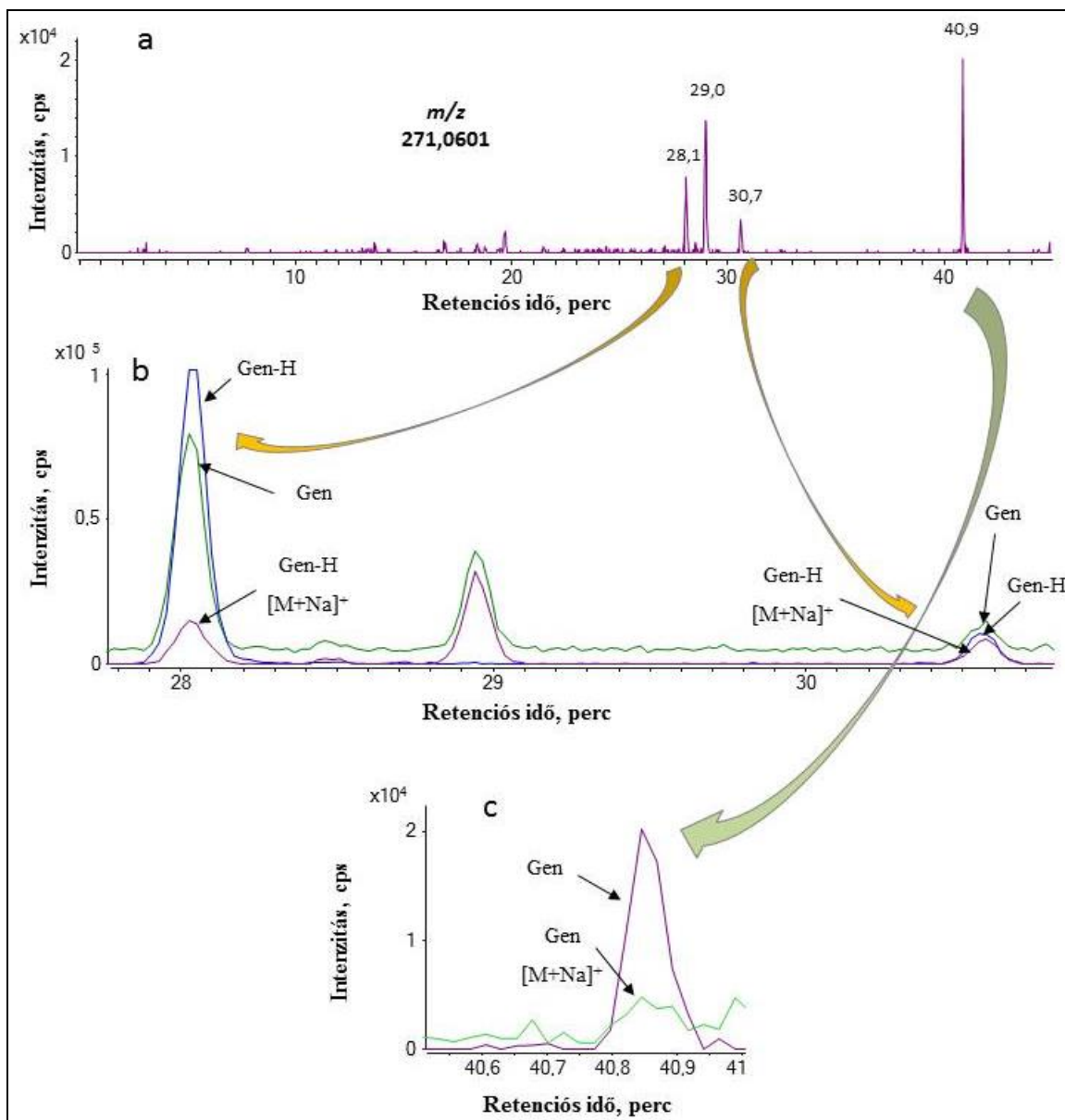
<i>Retenciósi idő (perc)</i>	λ_{max} (nm)	<i>Feltételezett molekulaion</i>	<i>Ion formula (pozitív mód)</i>	<i>Elméleti m/z érték (pozitív mód)</i>	<i>Relatív tömegeltérés (ppm)</i>
30,0	265, 350	IzoR	$C_{16}H_{13}O_7$	317,0656	-3,92
		IzoR-H	$C_{22}H_{23}O_{12}$	479,1184	-2,67
		IzoR-H-dH	$C_{28}H_{33}O_{16}$	625,1763	-0,04
		IzoR-H-dH $[M+Na]^+$	$C_{28}H_{32}O_{16}Na$	647,1583	1,67

IzoR: izoramnetin, *dH*: dezoxihexozid, *H*: hexozid

Genisztein aglikon

A genisztein (Gen) aglikon elméleti tömeg/töltés értéke pozitív módban 271,0601, amely a $[C_{15}H_{11}O_5]^+$ összegképletnek felel meg. A ‘Fanal’ meggyben 4 olyan komponenszt figyeltünk meg ($R_{t1}=28,1$ perc, $R_{t2}=29,0$ perc, $R_{t3}=30,7$ perc és $R_{t4}=40,9$ perc), melynek genisztein aglikon a magja (**29. ábra/a**).

A 28,1 és 30,7 percnél érkező komponensek feltehetően genisztein-hexozidok (Gen-H) (**29. ábra/b**), melyeknek elméleti tömeg/töltés értéke pozitív módban 433,1129, ami a $[C_{21}H_{21}O_{10}]^+$ összegképletnek felel meg. A 28,1 és 30,7 percnél érkező csúcsok mindegyikénél megtaláltuk a genisztein-hexozidra jellemző m/z értéket, valamint megtaláltuk ennek Na-adduktját ($[C_{21}H_{20}O_{10}Na]^+$, m/z 455,0954) is. A 29,0 percnél érkező komponens esetében a Gen-H Na-adduktját igen, ám a Gen-H ion m/z értékét nem találtuk meg a tömegspektrumban, így ezt tévesen pozitív találatnak ítéltük. Az utolsó ($R_{t4}=40,9$ perc) komponens feltehetően egy genisztein aglikon, melynek megtaláltuk a Na-adduktját ($[C_{15}H_{10}O_5Na]^+$, m/z 293,0426) is (**29. ábra/c**).



29. ábra. A pozitív módban 271,0601 m/z értékkel rendelkező genisztein aglikon (a) extrahált ion kromatogramja (EIC) ‘Fanal’ meggy mintában. A mintában (b) 28,1 és 30,7 percnél, valamint (c) 40,9 percnél érkező, feltételesen azonosított genisztein maggal rendelkező komponensek fragmensionjainak, kvázi molekulaionjainak és azok Na-adduktjának extrahált ion kromatogramja (EIC). (Gen: genisztein, H: hexozid)

A ‘Fanal’ meggyben azonosított genisztein molekula- és fragmensionok elméleti m/z értékektől való eltérését a **15. táblázat** mutatja. A három feltehetően genisztein komponensről elmondható, hogy a genisztein-származékokra jellemző fényelnyelési maximummal (260 nm) rendelkeztek, nem volt fényelnyelésük 340 vagy 520 nm-en, így kizárhatjuk, hogy a

komponenseink valamelyike a pozitív módban geniszteinnel azonos m/z értékkel rendelkező apigenin vagy pelargonidin lennének. A 28,1 és 40,9 percnél érkező, genisztein-hexozidként, illetve geniszteinként azonosított molekulák azonosítását sztenderdek segítségével is megerősítettük. A 28,1 percnél érkező komponens genisztein-7-*O*-glükózid (vagy más néven genisztin).

15. táblázat. A ‘Fanal’ gyümölcsében feltételesen azonosított genisztein molekulák retenciós ideje, fényelnyelési maximuma, a genisztein molekulaionok és ezek relatív tömegeltérése

<i>Retenciós idő (perc)</i>	λ_{max} (nm)	<i>Feltételezett molekulaion</i>	<i>Ion formula (pozitív mód)</i>	<i>Elméleti m/z érték (pozitív mód)</i>	<i>Relatív tömegeltérés (ppm)</i>
28,1	260	Gen	$C_{15}H_{11}O_5$	271,0601	-3,33
		Gen-H	$C_{21}H_{21}O_{10}$	433,1129	-0,47
		Gen-H [M+Na] ⁺	$C_{21}H_{20}O_{10}Na$	455,0954	-0,79
30,7	260	Gen	$C_{15}H_{11}O_5$	271,0601	-6,15
		Gen-H	$C_{21}H_{21}O_{10}$	433,1129	0,34
		Gen-H [M+Na] ⁺	$C_{21}H_{20}O_{10}Na$	455,0954	-3,88
40,9	260	Gen	$C_{15}H_{11}O_5$	271,0601	-4,92
		Gen [M+Na] ⁺	$C_{15}H_{10}O_5Na$	293,0426	-9,98

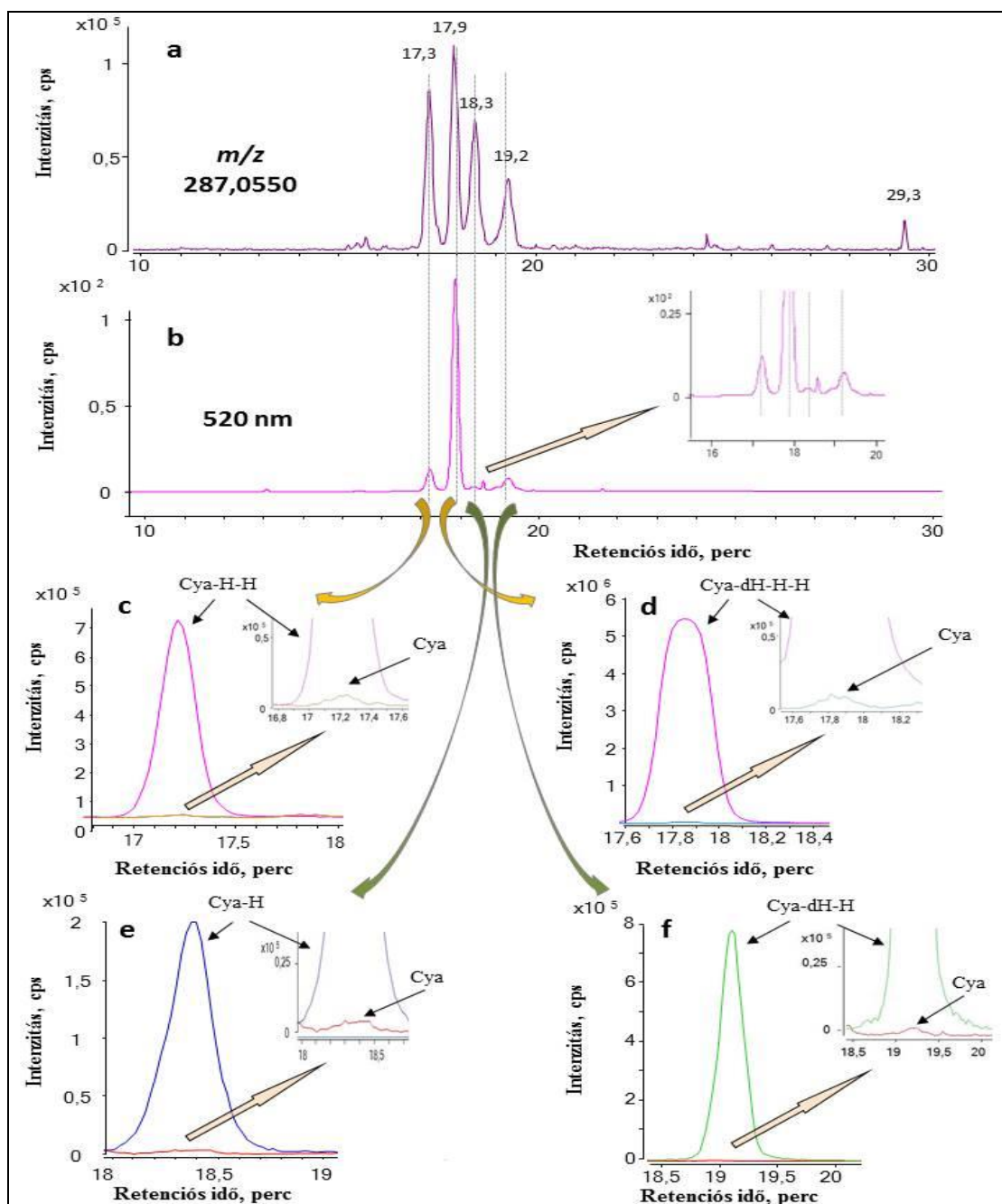
Gen: genisztein, H: hexozid

Kempferol és cianidin aglikonok

A kempferol és cianidin aglikonok elméleti tömeg/töltés értéke pozitív módban 287,0550, amely a $[C_{15}H_{11}O_6]^+$ összegképletnek felel meg. A ‘Fanal’ meggyben 5 olyan komponenst azonosítottunk, melynek kempferol (Kaem) vagy cianidin (Cya) aglikon a magja (**30. ábra/a**). Ezek közül az első négy komponens ($Rt_1=17,3$ perc, $Rt_2=17,9$ perc, $Rt_3=18,3$ perc és $Rt_4=19,2$ perc) rendelkezik az antocianinokra jellemző fényelnyeléssel 520 nm környékén (**30. ábra/b**), így ez a négy komponens feltehetően cianidin-származék. Az utolsó komponens ($Rt_5=29,4$ perc) a kempferolra jellemző 360 nm-en rendelkezik fényelnyelési maximummal.

A négy feltehetően cianidin-származék az alkalmazott tömegspektrometriás beállításoknál gyengén fragmentálódott, a cianidinre jellemző m/z értéken kívül nem jelentek meg más molekulafragmensek. A cianidin aglikonon (Cya) kívül a következő molekulaionok jelentek meg: 17,3 percnél (**30. ábra/c**) a Cya-H-H ($[C_{27}H_{31}O_{16}]^+$, m/z 611,1606), 17,9 percnél (**30. ábra/d**) a Cya-dH-H-H ($[C_{33}H_{41}O_{20}]^+$, m/z 757,2185), 18,3 percnél (**30. ábra/e**) a

Cya-H ($[C_{21}H_{21}O_{11}]^+$, m/z 449,1078), valamint 19,2 percnél (30. ábra/f) a Cya-dH-H ($[C_{27}H_{31}O_{15}]^+$, m/z 595,1657).



30. ábra. A pozitív módban 287,0550 m/z értékkel rendelkező cianidin aglikon (a) extrahált ion kromatogramja 'Fanal' meggy mintában, (b) a minta UV kromatogramja 520 nm-en. A mintában (c) 17,3 percnél, (d) 17,9 percnél, (e) 18,3 percnél, valamint (f) 19,3 percnél érkező, feltételesen azonosított cianidin maggal rendelkező komponensek fragmensionjainak és kvázi molekulaionjainak extrahált ion kromatogramja (EIC). (Cya: cianidin, dH: dezoxihexozid, H: hexozid)

A 29,3 percnél érkező feltehetően kempferol aglikonon (Kaem) kívül megjelent a Kaem-H fragmension ($[C_{21}H_{21}O_{11}]^+$, m/z 449,1078) és a Kaem-H-dH molekulaion ($[C_{27}H_{31}O_{15}]^+$, m/z 595,1657) is. Ez utóbbinak megtaláltuk a Na-adduktját is ($[C_{27}H_{30}O_{15}Na]^+$, m/z 617,1482). A tömegspektrumban nem figyeltük meg a Kaem-dH-ra jellemző m/z értéket, így az azonosított komponens szerkezetéről elmondható, hogy a hexozid egység kapcsolódik az aglikonra, míg erre láncot alkotva a dezoxihexozid egység. A ‘Fanal’ meggyben azonosított cianidin és kempferol molekula- és fragmensionok elméleti m/z értékektől való eltérését a **16. táblázat** mutatja. A 18,3 percnél érkező cianidin-hexozid molekula azonosítását sztenderd segítségével is megerősítettük, mely sztenderd alapján ez egy cianidin-3-*O*-glükózid molekula.

16. táblázat. A ‘Fanal’ gyümölcsében feltételesen azonosított cianidin és kvercetin molekulák retenciós ideje, fényelnyelési maximuma, a cianidin és kvercetin molekulaionok és ezek relatív tömegeltérése

<i>Retenciós idő (perc)</i>	λ_{max} (nm)	<i>Feltételezett molekulaion</i>	<i>Ion formula (pozitív mód)</i>	<i>Elméleti m/z érték (pozitív mód)</i>	<i>Relatív tömegeltérés (ppm)</i>
17,3	280, 520	Cya	$C_{15}H_{11}O_6$	287,0550	-1,73
		Cya-H-H	$C_{27}H_{31}O_{16}$	611,1606	-0,04
17,9	280, 520	Cya	$C_{15}H_{11}O_6$	287,0550	-0,24
		Cya-dH-H-H	$C_{33}H_{41}O_{20}$	757,2185	0,39
18,3	280, 520	Cya	$C_{15}H_{11}O_6$	287,0550	n.t.
		Cya-H	$C_{21}H_{21}O_{11}$	449,1078	-0,84
19,3	280, 520	Cya	$C_{15}H_{11}O_6$	287,0550	-3,18
		Cya-dH-H	$C_{27}H_{31}O_{15}$	595,1657	-0,07
29,3	360	Kaem	$C_{15}H_{11}O_6$	287,0550	-1,96
		Kaem-H	$C_{21}H_{21}O_{11}$	449,1078	0,17
		Kaem-H-dH	$C_{27}H_{31}O_{15}$	595,1657	-0,27
		Kaem-H-dH [M+Na] ⁺	$C_{27}H_{30}O_{15}Na$	617,1482	0,19

Cya: cianidin, Kaem: kempferol, dH: dezoxihexozid, H: hexozid, n.t.:nem talált

5.2.3.2 A 'Fanal' gyümölcsében található egyéb polifenolok azonosítása

A következő lépésben a három kiválasztott hullámhosszon (280, 360 és 520 nm) kapott UV-VIS kromatogramokon az általunk fő komponenseknek ítélt (0,2 AU intenzitás fölötti) csúcsokat próbáltuk meg azonosítani irodalmi adatokra alapozva a következő lépések szerint:

1. A főkomponenseknek ítélt csúcsok UV-VIS kromatogramjaiból kiextraháltuk ('Extract MS peak spectrum from UV peaks') a komponensek tömegspektrumát.
2. Ezekben igyekeztünk a Na-kupakok alapján megtalálni az intakt molekulák m/z értékét.
3. Az intakt molekulák m/z értékéből lehetséges ionformulákat generáltunk a Mass Hunter program segítségével. Az intakt molekulák m/z értékét, ionformuláját, illetve ezek lehetséges fragmensionjainak m/z értékét, UV-VIS spektrumát összevetettük az irodalomban fellelhető adatokkal az azonosítás érdekében.

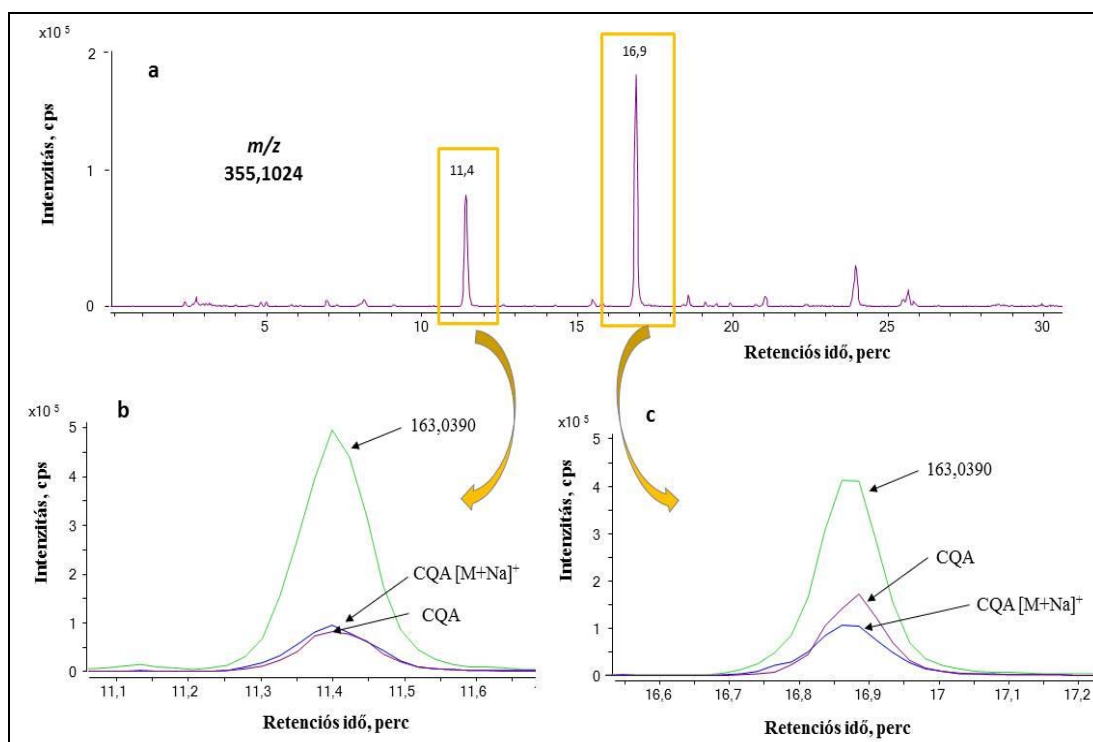
Az előző fejezetben feltételezhetően azonosított komponenseken kívül tizenkét csúcs azonosítását tűztük ki célul (**17. táblázat**).

17. táblázat. A 'Fanal' meggymintában UV-VIS kromatogramjai alapján főkomponensnek ítélt tizenkét csúcs retenciós ideje, fényelnyelési maximuma, a feltételezett intakt molekulaionok m/z értéke, feltételezett összegképlete és ezek relatív tömegeltérése (v:váll, n.t.: nem talált)

<i>Retenciós idő (perc)</i>	<i>λ_{max} (nm)</i>	<i>Feltételezett intakt molekula [és Na adduktjának] m/z értéke</i>	<i>Feltételezett intakt molekulára generált összegképlet</i>	<i>Relatív tömegeltérés (ppm)</i>
11,4	300v, 325	355,1; [377,1]	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	-1,58
14,6	310	339,1; [361,1]	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	0,02
15,0	310	339,1; [361,1]	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	-2,05
16,9	300v, 325	355,1; [377,1]	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	-2,08
17,5	340	775,2; [797,2]	C ₃₃ H ₄₂ O ₂₁	1,09
18,4	280	579,1; [601,1]	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	-0,13
18,6	310	339,1; [361,1]	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	0,02
20,2	310	339,1; [361,1]	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	-2,31
21,5	280	867,2; [889,2]	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	1,49
21,6	280, 530	609,2	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅	0,32
22,5		n.t.	-	-
23,5		n.t.	-	-

Klorogénsav-származékok

A 11,4 és 16,9 percnél érkező csúcsok tömegspektrumában a feltételezett intakt molekulára a Mass Hunter program által generált összegképlet a $C_{16}H_{18}O_9$, ami megfelelhet a klorogénsav-származékok (CQA) összegképletének. A klorogénsavaknak és azok Na-adduktjának az elméleti m/z értéke pozitív módban 355,1024 és 377,0843, melyek mindegyike megjelent mindkét retenciós időnél (**31. ábra**). Ezen kívül megjelent a klorogénsavra (5-*O*-kaffeoil-kinasav), illetve neoklorogénsavra (3-*O*-kaffeoil-kinasav) pozitív módban jellemző fragmension (m/z 163,0390) is [ABAD-GARCÍA *et al.*, 2009; LAI *et al.*, 2007].

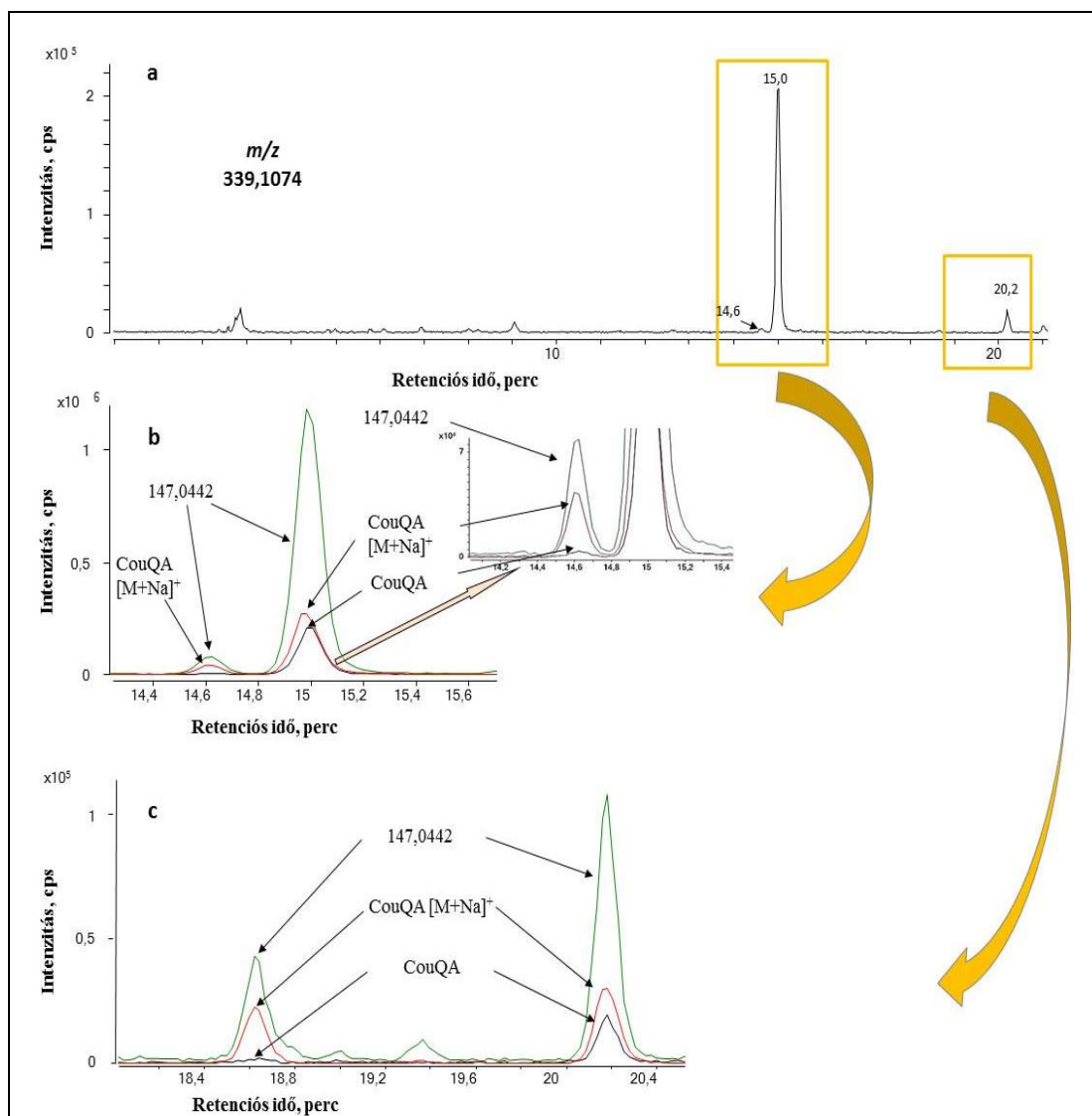


31. ábra. A pozitív módban 355,1024 m/z értékkel rendelkező klorogénsavak (a) extrahált ion kromatogramja 'Fanal' meggy mintában. A mintában (b) 11,4 percnél, (c) 16,9 percnél érkező, feltételelesen azonosított klorogénsav-származékok fragmensionjainak és kvázi molekulaionjainak extrahált ion kromatogramja (EIC). (CQA: klorogénsav-származék)

A feltételezésünket, miszerint a 11,4 és 16,9 percnél érkező csúcsok klorogénsav-származékok, sztenderdek segítségével is megerősítettük, melynek alapján a 11,4 percnél érkező komponenst neoklorogénsavként, míg a 16,9 percnél érkezőt klorogénsavként azonosítottuk.

Kumarinsav- származékok

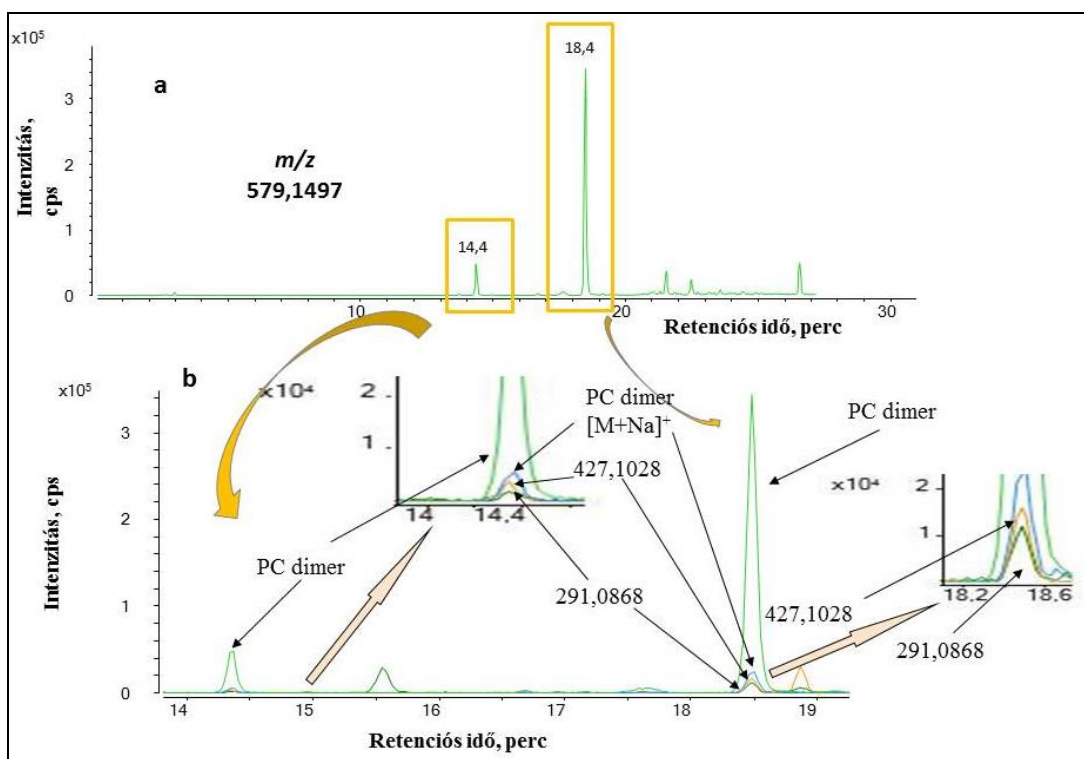
A 14,6, 15,0, 18,6 és 20,2 percnél érkező csúcsok tömegspektrumában a feltételezett intakt molekulákra a generált összegképlet a $C_{16}H_{18}O_8$ volt, ami a kumarinsav-származékok (CouQA; p-kumaroil-kinasav) összegképletének felelhet meg. A kumarinsavak elméleti m/z értéke pozitív módban 339,1074, Na-adduktjának m/z értéke 361,0894. Ezeken kívül megjelent a kumarinsavakra pozitív módban jellemző fragmension (m/z 147,0442) is [ALONSO-SALCES *et al.*, 2004], melyet a **32. ábra** mutat.



32. ábra. A pozitív módban 339,1074 m/z értékkel rendelkező kumarinsavak (a) extrahált ion kromatogramja 'Fanal' meggy mintában. A mintában (b) 14,6 és 15,0 percnél, (c) 18,6 és 20,2 percnél érkező, feltételezen azonosított kumarinsav-származékok fragmensionjainak és kvázi molekulaionjainak extrahált ion kromatogramja (EIC). (CouQA: kumarinsav-származék)

Flavan-3-olok

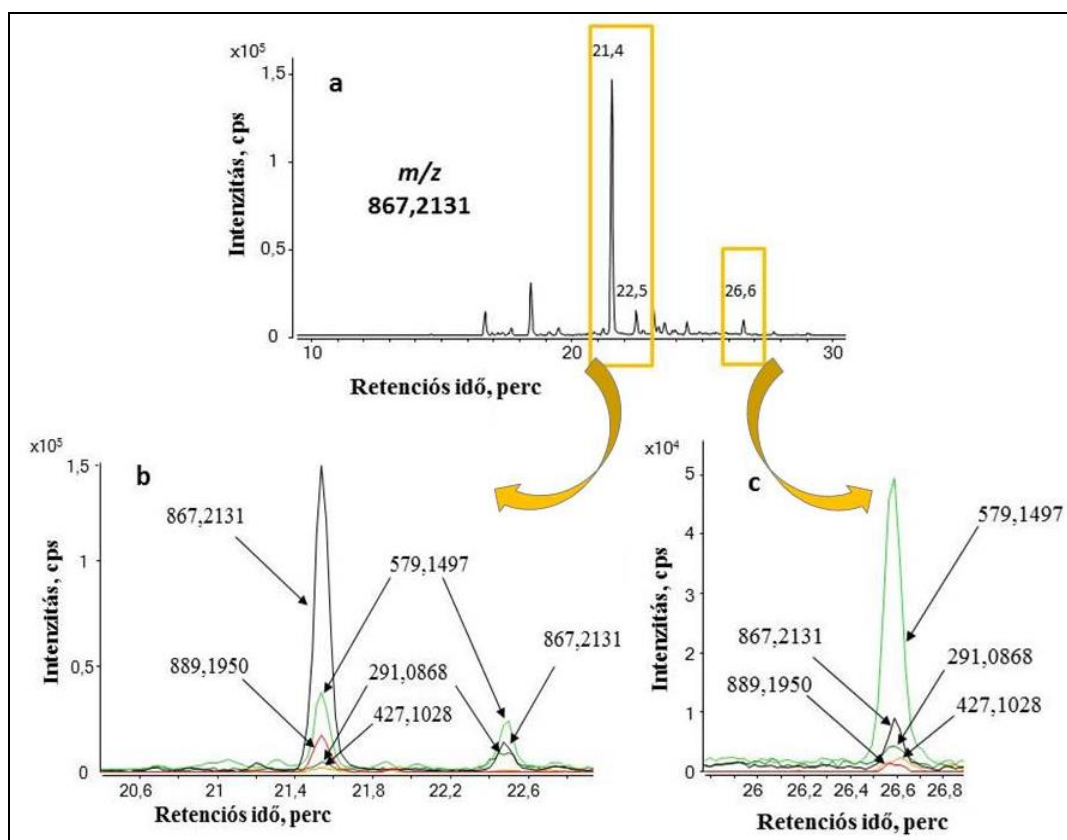
A mintából 18,4 percnél érkező 579,1 m/z értékkel rendelkező feltételezett intakt molekulára generált összegképlet $C_{30}H_{26}O_{12}$, amely flavan-3-ol (epikatechin vagy katechin) dimernek, más néven procianidin dimernek felelhet meg. A procianidin dimerek elméleti m/z értéke 579,1497, ezek Na-adduktjának m/z értéke 601,1316 pozitív módban, jellemző fragmenseik a 291,1 m/z értékkel rendelkező katechin egység és a 427,1 m/z értékkel rendelkező fragmension [BEEKWILDER *et al.*, 2005; GU *et al.*, 2003]. A 'Fanal' gyümölcsében több olyan csúcsot is megfigyeltünk, melyben megtalálható az 579,1497 m/z érték, azonban ezek közül csak kettő esetében ($Rt_1 = 14,4$ perc és $Rt_2 = 18,4$ perc) volt megfigyelhető a feltételezett procianidin dimer Na-adduktja is. Ennél a két retenciós időnél megtaláltuk a procianidin dimerekre jellemző fragmensionokat is (33. ábra).



33. ábra. A pozitív módban 579,1497 m/z értékkel rendelkező procianidin dimerek (a) extrahált ion kromatogramja 'Fanal' meggy mintában. A mintában (b) 14,4 és 18,4 percnél érkező, feltételesen azonosított procianidin dimerek fragmensionjainak és kvázi molekulaionjainak extrahált ion kromatogramja (EIC). (PC: procianidin-származék)

A 21,5 percnél érkező 867,2 m/z értékkel rendelkező feltételezett intakt molekulára generált összegképlet $C_{45}H_{38}O_{18}$, amely procianidin trimernek felelhet meg. A procianidin

trimerek elméleti m/z értéke pozitív módban 867,2131, ezek Na-adduktjának m/z értéke 889,1950, fragmenseikre a 291,1; 427,1 és 579,1 m/z érték jellemző. A vizsgált mintában több olyan csúcsot is megfigyelhetünk, melyben megtalálható a procianidin trimerekre jellemző tömeg/töltés érték (34. ábra/a). Ezek közül kettő esetében, 21,5 és 26,7 percnél figyeltük meg a feltételezett intakt molekulának Na-adduktjának és jellemző fragmensionjainak m/z értékét (34. ábra/b, c). A 22,5 percnél érkező komponens esetében megtaláltuk a procianidin trimerek elméleti m/z értékét, ennek fragmensionjait is, de Na-adduktját nem. Ez a komponens feltételezhetően az előzőekhez hasonlóan szintén egy katechin polimer, azonban a Na-kupak hiányából arra következtethetünk, hogy ez a molekula több mint három flavan-3-ol egységből áll.



34. ábra. A pozitív módban 867,2131 m/z értékkel rendelkező procianidin trimerek (a) extrahált ion kromatogramja ‘Fanal’ meggy mintában. A mintában (b) 21,5 percnél érkező, feltételezen azonosított procianidin trimer, 22,5 percnél érkező feltételezhetően procianidin polimer, (c) 26,7 percnél érkező, feltételezen azonosított procianidin trimer fragmensionjainak és kvázi molekulaionjainak extrahált ion kromatogramja (EIC). (PC: procianidin)

Egyéb komponensek

A 21,6 percnél érkező, 520 nm-en fényelnyeléssel rendelkező antocianinmolekula tömegspektrumában a 609,2 m/z értéket figyeltük meg. Irodalmi adatok alapján ez a molekula lehet a meggyben már korábban azonosított peonidin-rutinozid [KIM *et al.*, 2005], de a tömegspektrumban a peonidin aglikont nem találtuk meg. Ennek oka lehet az antocianinok gyenge fragmentációja a vizsgálatok során. A 17,5 percnél érkező, 775,2 m/z értékkel rendelkező komponenst nem sikerült azonosítanunk, továbbá a 22,4 és 23,5 percnél érkező csúcsok tömegspektrumában nem találtunk olyan jellegzetes komponenst (m/z értéket), melynek látható a Na-kupakja is, itt feltehetően több komponens eluálódott azonos időben.

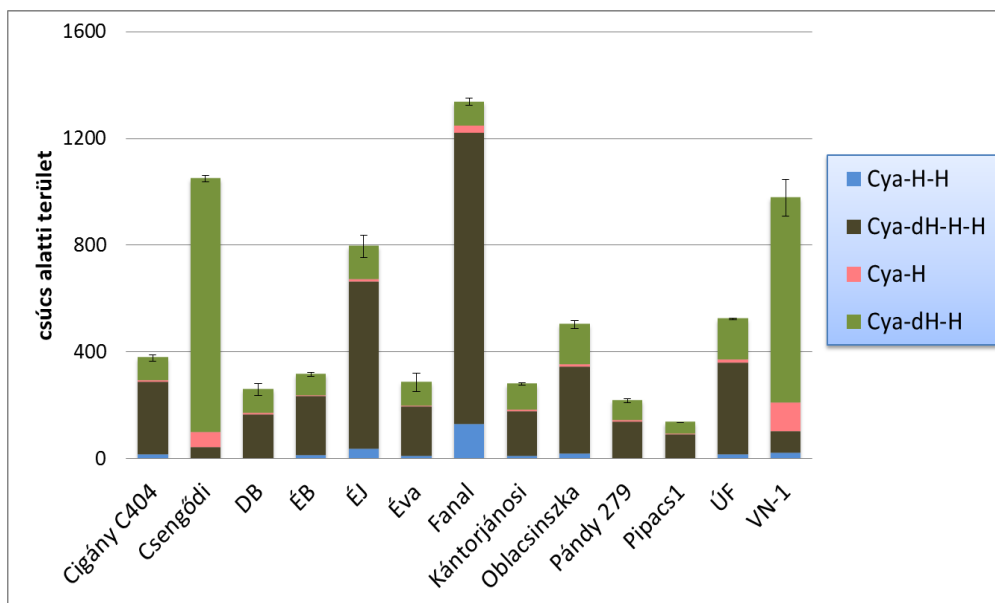
A szakirodalomban fellelhető adatok alapján megpróbáltuk a már korábban meggyben leírt komponenseket retrospektív módon megtalálni a mintákban. A keresés eredményeként két katechin-származékot (R_{t1} = 15,5 perc és R_{t2} = 19,4 perc) sikerült feltételesen azonosítanunk a 'Fanal' meggyben. Mindkét retenciós időnél megtaláltuk a katechinekre pozitív módon jellemző m/z értéket (291,0863) és ennek a molekulának a Na-adduktját (m/z 313,0683), valamint a katechinekre jellemző fragmensiont (m/z 139,0) is [ATOUI *et al.*, 2005; SHUI és LEONG, 2004]. Az irodalomban korábban meggyben azonosított benzoésavat [PICCOLELLA *et al.*, 2008], ferulasavat [JAKOBEK *et al.*, 2009a; LEVAJ *et al.*, 2010], kávésvavat [LEVAJ *et al.*, 2010], pelargonidint [KIRAKOSYAN *et al.*, 2009] és vaniliasavat [PICCOLELLA *et al.*, 2008] a mintában nem találtunk.

A 'Fanal' átfogó vizsgálata után minden vizsgálatba vont mintán elvégeztem az automatikus keresést, továbbá az azon felül feltételesen azonosított komponensek jelenlétét is ellenőriztük. Új komponenst a további mintákban nem sikerült azonosítanunk. A 'Fanal' mintához képest különbséget mutattak a 'Cigánymeggy C404', 'Csengődi', 'Érdi jubileum', 'Oblacsinszka' és VN-1 genotípusok, melyekben nem találtunk genisztein-származékokat (kimutatási határ alatt voltak). Továbbá a 29,0 percnél érkező, a tévesen pozitív találatnak vélt Gen-H m/z értéke (433,1129) a többi mintában megjelent.

5.2.3.3 A meggyfajták gyümölcsére jellemző polifenol-összetétel összehasonlítása

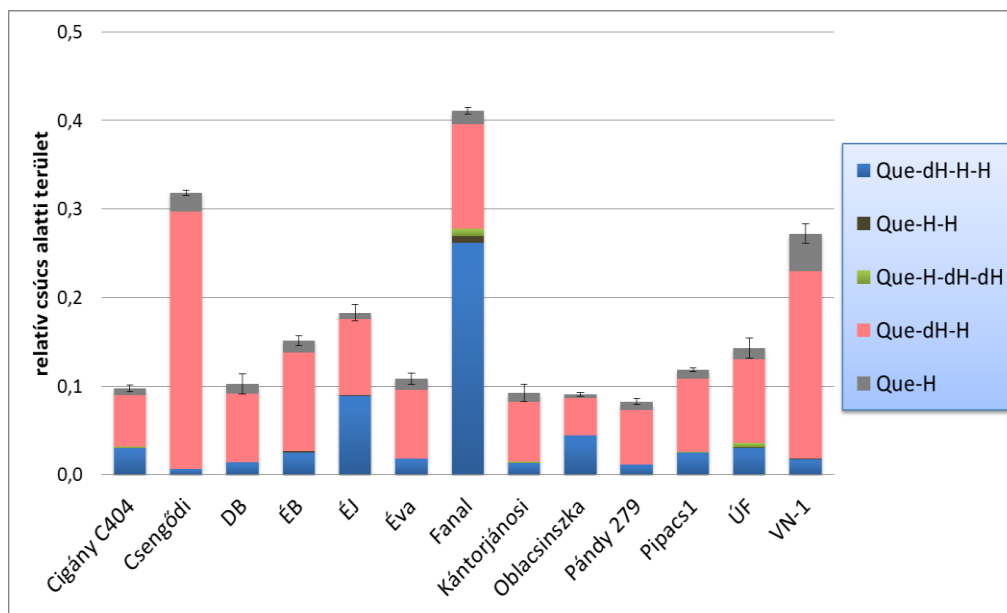
A mintákban fellelhető különböző polifenolok mennyiségi meghatározására sztenderdek hiányában nagyrészt nem volt lehetőségünk. Ezért a fejezetben mindössze az UV-VIS spektrumokban, valamint tömegspektrumokban integrált csúcs alatti területeket fogom összehasonlítani a különböző genotípusokban, melyet relatív mennyiségnek fogok tekinteni. Azonos válaszjelet (egységnyi anyagmennyiségre adott jelintenzitás=„response factor”) feltételezve, az azonos aglikonnal rendelkező származékokat egy diagramon belül ábrázoltam. A vizsgált meggyek cianidin-származékainak mennyiségét az 520 nm-en mért VIS kromatogram integrálásából származó adatok alapján mutatom be. A többi komponens esetében (a tömegspektrométer érzékenységbeli eltérésének kiküszöbölése végett) az intakt molekulák extrahált ion kromatogramjának (EIC) integrálásból (160 V-os fragmentor feszültségnél) és a belső sztenderd (daidzein) extrahált ion kromatogramjának (EIC) integrálásából származó hányadost mutatom be, melyet relatív csúcs alatti területnek neveztem.

Az VIS kromatogramok alapján tízszeres különbséget találtunk a legkisebb és legnagyobb összes cianidin-tartalommal rendelkező meggyek között (**35. ábra**). A legnagyobb összes görbe alatti területtel átlagosan a ‘Fanal’, ‘Csengődi’ és VN-1, legkisebb értékekkel pedig a ‘Pipacs 1’ gyümölcsök rendelkeztek. A ‘Fanal’ meggy szignifikánsan nagyobb összes cianidin-tartalommal bírt, mint a vizsgált fajták többsége, ez alól kivételt képez az ‘Érdi jubileum’ ($p=0,077$) és VN-1 ($p=0,241$) genotípus. Érdeemes megjegyezni, hogy a vizsgált meggyeket a legnagyobb mennyiségben jelen levő cianidin-származék alapján két csoportra oszthatjuk. A ‘Csengődi’ és VN-1 genotípusokban a legfőbb cianidin-származék a Cya-dH-H, míg a többi gyümölcsben a Cya-dH-H-H származék dominál.



35. ábra. A vizsgált megyék feltételesen azonosított cianidin-származékainak csúcs alatti területe. (DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, ÚF: Újfehértói fűrtös)

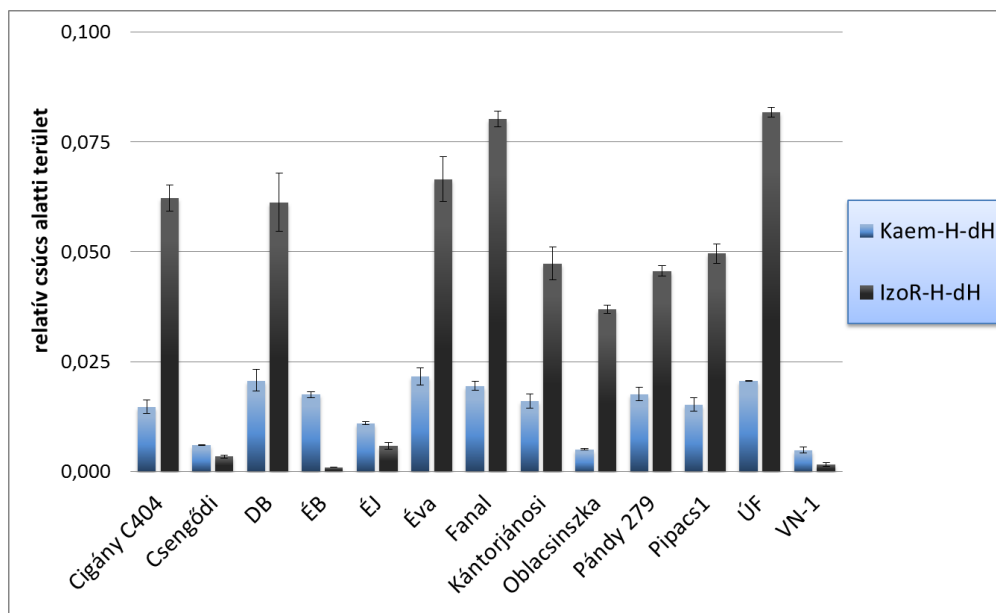
A meggyfajták feltételesen azonosított kvercetin-származékainak integrálásából kapott összes csúcs alatt területei kisebb variabilitást mutattak, mint a cianidin-származékoké, a legjellegzetesebb származék alapján azonban itt is több csoportra oszthatjuk a vizsgált mintákat (**36. ábra**). A minták többségében a Que-dH-H, míg a ‘Fanal’ meggyben a Que-dH-H-H a legnagyobb mennyiségben jelen levő származék, az ‘Érdi jubileum’ és ‘Oblacsinszka’ fajtákban azonban közel azonos mennyiségben található meg a két előbbieken említett komponens. A ‘Fanal’ rendelkezett szignifikánsan a legnagyobb összes kvercetin-tartalommal, melyet átlag alapján a ‘Csengődi’ és VN-1 követett.



36. ábra. A vizsgált megyék feltételesen azonosított kvercetin-származékainak relatív csúcs alatti területe.

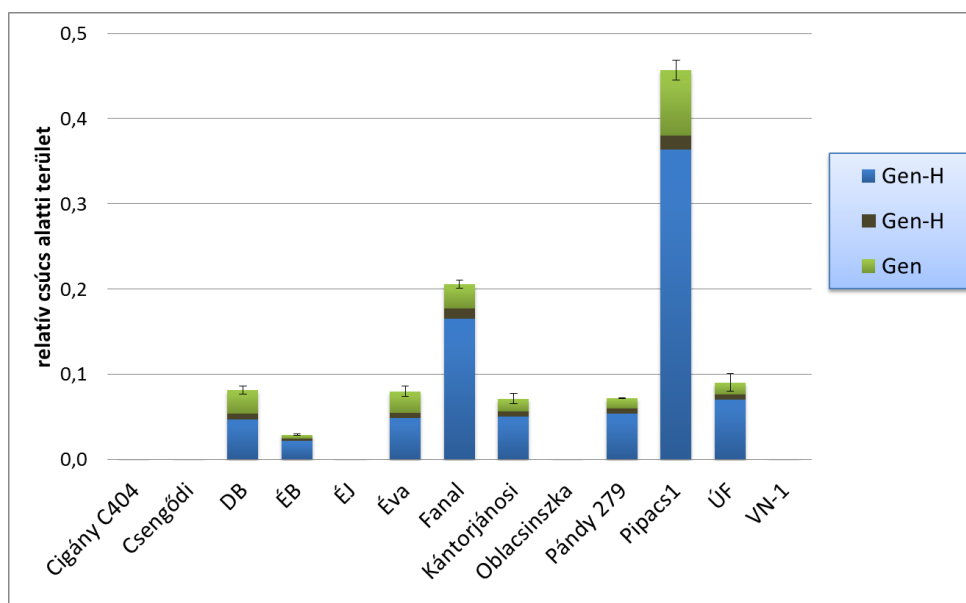
(DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, Úf: Újfehértói fűrtös)

A kvercetinén kívül két flavonol aglikonnal rendelkező származékot találtunk a mintákban. Kempferol-tartalom esetében jóval kisebb különbségeket tapasztaltunk a megyék között, közel négyszeres különbség figyelhető meg a legkisebb ('Csengődi', 'Oblacsinszka' és VN-1) és legnagyobb ('Debreceni bőtermő', 'Éva' és 'Újfehértói fűrtös') értékek között (**37. ábra**). Ezzel ellentétben az izoramnetin mennyisége jóval nagyobb variabilitást mutatott, közel negyvenszeres különbségeket találtunk a legkisebb és legnagyobb értékek között. A legnagyobb izoramnetin mennyiséggel átlagosan a 'Fanal' és 'Újfehértói fűrtös' megyék bírtak, melyektől szignifikánsan nem különböztek a 'Cigánymeggy C404', 'Debreceni bőtermő', 'Éva' és 'Kántorjányosi 3' minták.



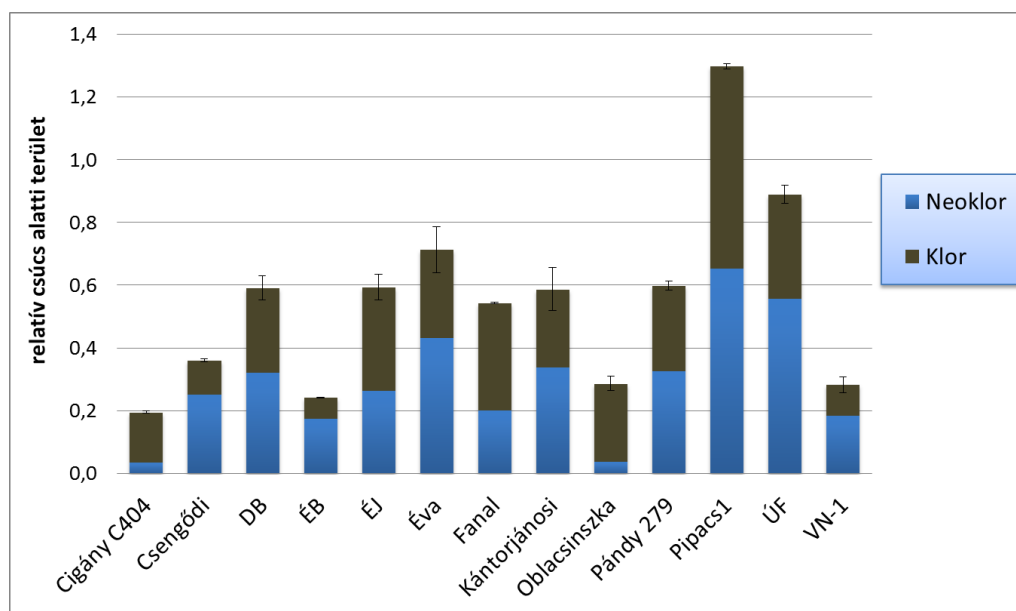
37. ábra. A vizsgált megyék feltételeesen azonosított kempferol- és izoramnetin-származékainak relatív csúcs alatti területe.
(DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, Úf: Újfehértói fűrtös)

A vizsgálatba vont tizenhárom megyefajta közül mindössze nyolc tartalmazott genisztein-származékokat, a többi mintában kimutatási határ alatt voltak ezen komponensek. Minden fajtánál szignifikánsan nagyobb genisztein-tartalommal rendelkezett a 'Pipacs 1' (38. ábra).



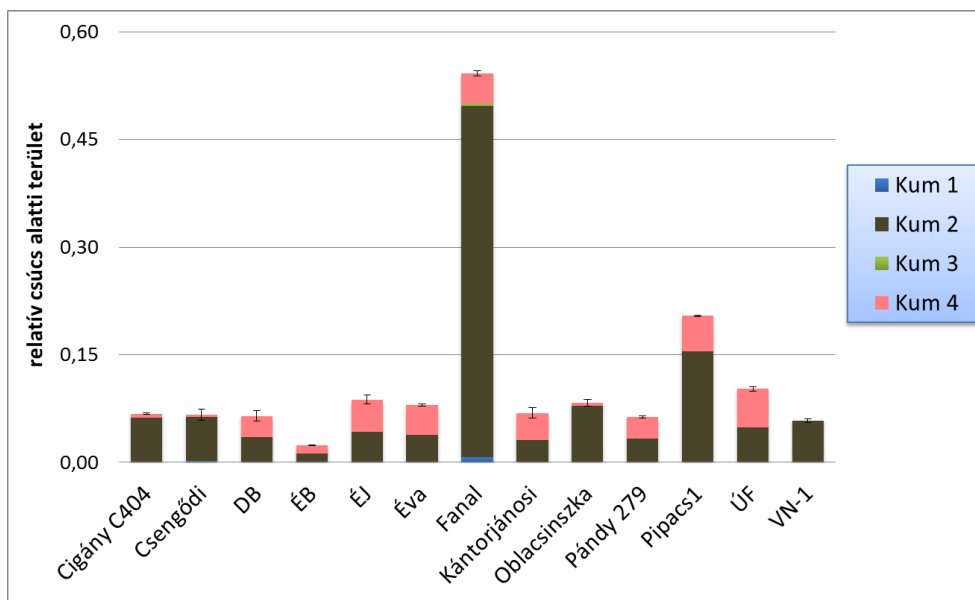
38. ábra. A vizsgált megyék feltételeesen azonosított genisztein-származékainak relatív csúcs alatti területe. (DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, Úf: Újfehértói fűrtös)

A vizsgált megyékben fenolsavak közül klorogénsav és kumarinsav izomereket azonosítottunk. A két klorogénsav izomer össz mennyisége között genotípusonként 6-7-szeres különbségeket figyeltünk meg (**39. ábra**). A legnagyobb klorogénsav-tartalmat a ‘Pipacs 1’ meggyben mértünk, melyet átlagosan az ‘Újfehértói fürtös’ követett. A mintákat klorogénsav-mintázatuk alapján két csoportra oszthatjuk. A ‘Cigánymeggy C404’ és ‘Oblacsinszka’ meggyekben a klorogénsav nagyobb mennyiségben fordul elő, mint a neoklorogénsav, míg a többi mintára az ellenkezője jellemző.



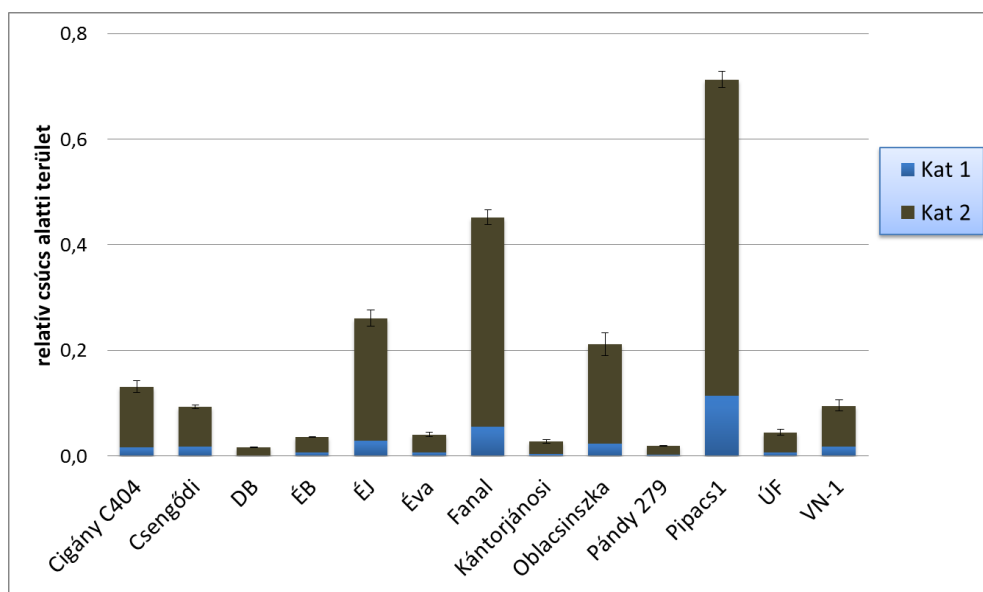
39. ábra. A vizsgált meggyek feltételelesen azonosított klorogénsav-származékainak relatív csúcs alatti területe. (DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, ÚF: Újfehértói fürtös)

Összes kumarinsav tekintetében jóval nagyobb variabilitást tapasztaltunk (**40. ábra**). Az átlagosan legnagyobb (‘Fanal’) és a legkisebb (‘Érdi bőtermő’) kumarinsav-tartalommal rendelkező meggyek között 20-szoros különbséget figyeltünk meg, bár meg kell jegyeznünk, hogy mindössze a ‘Fanal’ meggy rendelkezett kiugró értékekkel, a többi meggyfajta ebből a vegyületből közel hasonló mennyiségeket tartalmazott.

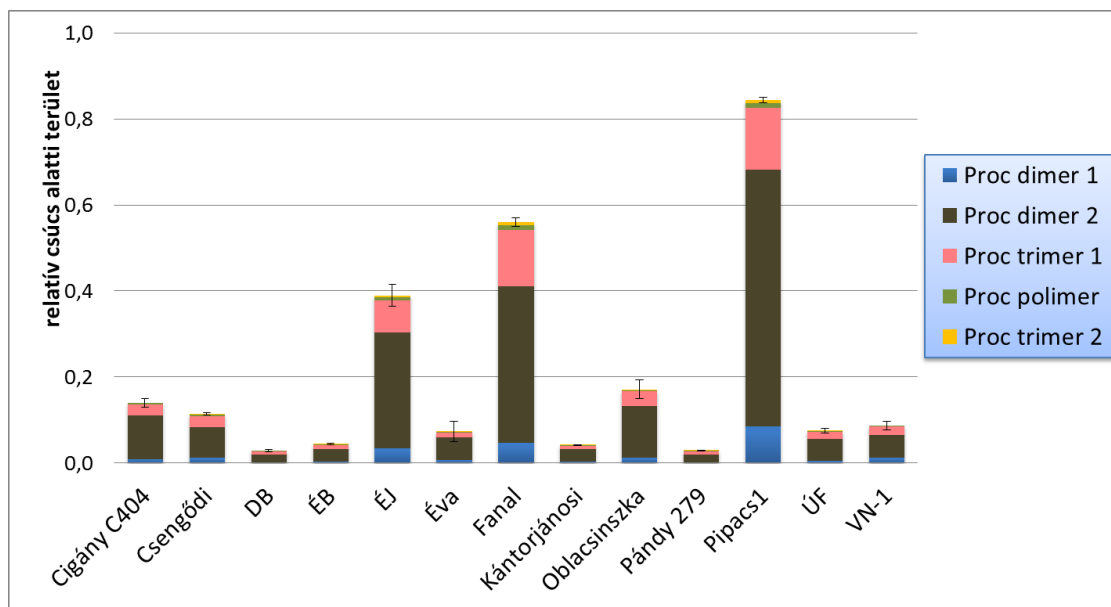


40. ábra. A vizsgált meggyek feltételezen azonosított kumarinsav-származékainak relatív csúcs alatti területe. (DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, ÚF: Újfehértói fürtös)

A vizsgált mintákban két katechin izomert (**41. ábra**) és öt katechin egységekből álló procianidint (**42. ábra**) azonosítottunk. Összességében elmondható, hogy a ‘Pipacs 1’ rendelkezik a legnagyobb flavan-3-ol- és procianidin-tartalommal, melyet a ‘Fanal’ és ‘Érdi jubileum’ követnek.



41. ábra. A vizsgált meggyek feltételezen azonosított monomer katechin-származékainak relatív csúcs alatti területe.



42. ábra. A vizsgált megyék feltételesen azonosított procianidin-származékainak relatív csúcs alatti területe.

A rendelkezésünkre álló sztenderdek segítségével néhány komponens pontos mennyiségi meghatározását is elvégeztük, melynek eredményeit a **18. táblázat** tartalmazza.

18. táblázat. A megyékben sztenderdek segítségével azonosított polifenolok mennyisége 100 g friss tömegrre vonatkoztatva (DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, ÚF: Újfehértói fűrtös, n.t.: nem talált, kimutatási határ alatt)

Megye	Neoklorogénsav (mg/100g FT)		Klorogénsav (mg/100g FT)		Rutin (mg/100g FT)		Genisztin (mg/100g FT)		Genisztein (mg/100g FT)	
Cigány C404	10,3	10,2	12,0	12,1	5,6	5,9	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
Csengődi	62,3	59,7	6,9	7,0	24,0	25,6	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
DB	64,6	66,8	14,5	13,8	5,1	5,7	0,8	0,9	0,3	0,3
ÉB	38,2	38,9	3,8	3,8	8,6	8,5	0,4	0,4	< 0,2	< 0,2
ÉJ	77,8	71,1	24,7	22,7	8,4	8,0	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
Éva	83,1	90,9	13,1	15,5	5,9	4,9	0,8	0,9	< 0,2	< 0,2
Fanal	49,8	47,0	22,0	22,4	9,7	9,7	3,4	3,3	0,3	0,3
Kántorjánosi	61,5	66,2	13,1	14,5	4,3	4,6	0,8	0,8	< 0,2	< 0,2
Oblacsinszka	9,4	10,2	15,9	18,5	3,6	3,2	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
Pándy 279	66,6	63,9	14,5	14,4	4,4	4,4	0,9	1,0	< 0,2	< 0,2
Pipacs 1	161	158	40,6	39,5	7,0	7,0	7,9	7,6	1,0	1,0
ÚF	107	109	15,5	17,3	6,5	6,4	1,2	1,1	< 0,2	< 0,2
VN-1	47,0	52,4	7,1	8,2	22,1	19,0	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.

Az antocianinok közül csak cianidin-3-*O*-glükozid állt rendelkezésünkre. Mivel ez az antocianin csak kis mennyiségben volt jelen a meggyekben, így a többi cianidin mennyiségét cianidin-3-*O*-glükozid ekvivalensben kifejezve adtuk meg (**19. táblázat**).

19. táblázat. A meggyekben sztenderd segítségével azonosított cianidin-glükozid mennyisége és a feltételeken azonosított cianidin-származékok mennyisége cianidin-glükozid ekvivalensben 100 g friss tömegre vonatkoztatva (DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, ÚF: Újfehértói fűrtös)

Meggy	Cianidin-H (mg/100g FT)		Cianidin-dH-H* (mg/100g FT)		Cianidin-H-H* (mg/100g FT)		Cianidin-dH-H-H* (mg/100g FT)	
Cigány C404	35,5	39,1	251	292	5,7	7,2	28,7	26,8
Csengődi	17,7	16,8	287	282	1,3	1,4	10,4	11,2
DB	1,5	1,7	22,7	21,6	3,2	3,5	67,5	70,8
ÉB	2,3	2,9	43,3	37,5	4,0	4,0	87,5	86,7
ÉJ	3,4	3,4	43,1	44,5	12,3	11,9	229	210
Éva	0,3	0,4	21,2	24,2	1,6	1,6	44,6	50,7
Fanal	7,9	7,3	28,7	27,7	38,5	39,1	338	341
Kántorjánosi	1,8	1,5	25,6	24,4	1,8	1,4	43,7	42,5
Oblacsinszka	1,6	1,9	27,8	31,0	1,3	1,6	53,2	47,2
Pándy 279	1,3	0,9	18,6	20,1	0,8	1,0	33,0	34,0
Pipacs 1	0,9	0,8	14,2	14,4	0,4	0,6	27,4	27,5
ÚF	2,3	2,7	37,3	36,7	3,0	3,2	82,4	82,5
VN-1	1,1	0,9	27,3	30,6	3,7	3,6	77,5	76,5

*cianidin-3-*O*-glükozid ekvivalensben

5.2.4 A meggy antioxidáns kapacitással rendelkező polifenoljainak azonosítása

Az *in vitro* antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok azonosítását a spanyolországi Jaéni Egyetem Szerves és Szervetlen Kémia Tanszékén végeztem 2011 végén. A spanyolországi tartózkodásom idején még nem álltak rendelkezésemre a qTOF-val pontos tömegmérések alapján feltételeken beazonosított komponensek listája, mely természetesen nagyban megkönnyítette volna az akkori munkámat. A vizsgálatokhoz tizenegy genotípus ('Cigánymeggy C404', 'Csengődi', 'Debreceni bőtermő', 'Érdi bőtermő', 'Érdi jubileum', 'Éva', 'Kántorjánosi 3', 'Oblacsinszka', 'Pipacs 1', 'Újfehértói fűrtös' és VN-1) liofilizált mintáját használtuk fel.

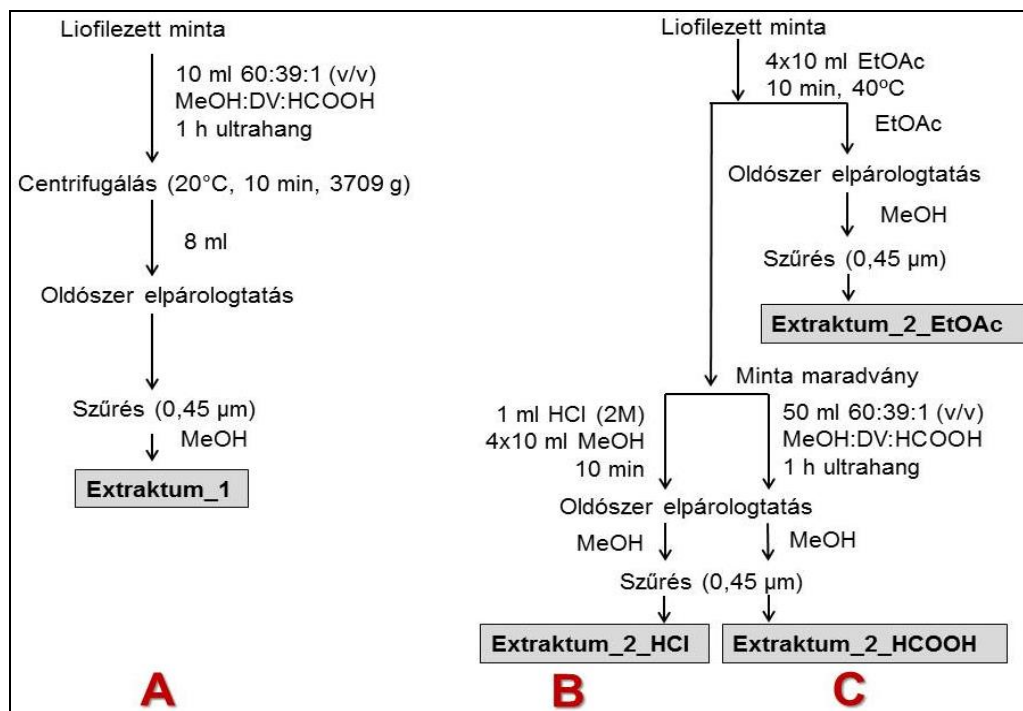
A Jaéni Egyetem Szerves és Szervetlen Kémia Tanszékén rendelkezésre állt egy már korábban kidolgozott on-line módszer olívbogyók, olajok, magok vizsgálatára. Munkánk első részében a rendelkezésemre álló módszer átalakítása és a megfelelő minta-előkészítés

kidolgozása volt a célunk, hogy az alkalmas legyen meggyminták vizsgálatához. Később a kidolgozott módszerrel összehasonlítottuk a vizsgált tizenegy mintát, majd ioncsapdás tömegspektrométer segítségével azonosítottuk az *in vitro* antioxidáns kapacitással rendelkező komponenseket.

5.2.4.1 A minta-előkészítés és az on-line módszer átdolgozása

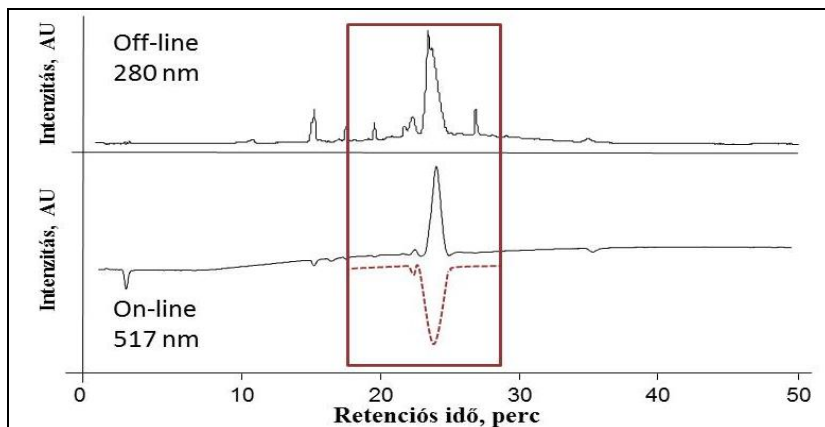
Munkánk elején kétféle minta-előkészítést próbáltunk ki. Az első (**43. ábra/a**) egy általánosan használt metanol:víz:hangyasavas (60:39:1 v/v %) extrakciót foglalt magába. Ennek a módszernek előnye az egyszerűség, hiszen az extrakció egy lépésben történik, hátránya azonban, hogy a meggyben nagy mennyiségben jelenlevő antocianinok és feltehetően *in vitro* antioxidáns kapacitással rendelkező más flavonoidmolekulák kromatográfiásan nem, vagy csak nagyon nehezen választhatók el teljesen. Emiatt az on-line antioxidáns kapacitás mérése során (annak nem szelektív módja miatt) a nagy koncentrációban jelen levő antocianinok a szabadgyökökkel való reakció után kapott negatív csúcsai kitakarhatják a más molekulák által adott esetleges kisebb csúcsokat.

Ezen hátrányok miatt a minta-előkészítést lecseréltük egy az irodalomban ismertett [JAKOBEK *et al.*, 2009a] kétlépéses extrakcióra (**43. ábra/b**). A minta-előkészítés ebben az esetben egy etilacetátos (4-szer, egyenként 10 perces) extrakcióval indul, mely extraktum tartalmazhatja a mintában levő fenolos savakat, flavonol-glikozidokat és flavan-3-olokat (extraktum_2_EtOAc). A minta maradványát egy második extrakciónak is alávetettük (extraktum_2_HCl), mely egy sósavas (2 M, 1 ml) elsavanyításból áll, majd a mintát metanollal (4-szer, egyenként 10 perces) extraháltuk. Ez a második extraktum tartalmazhatja a mintánkban levő antocianidineket flavílium kation formában. A módszer előnye, hogy a mintában jelenlevő antocianidinek már nem zavarhatják más, kisebb koncentrációban jelenlevő flavonoidok vizsgálatát on-line módban. Hátránya azonban, hogy a minta-előkészítés jóval bonyolultabb, továbbá az antocianinok az extraktumokban már nem eredeti formájukban, glikozidokként jelennek meg, hanem ezektől megfosztva, antocianidinekként. Így a második extrakciós lépést végül lecseréltük egy metanol:víz:hangyasavas (60:39:1 v/v %) extrakcióra (**43. ábra/c**), melynek előnye, hogy az antocianinokat eredeti formájában őrizte meg (extraktum_2_HCOOH).



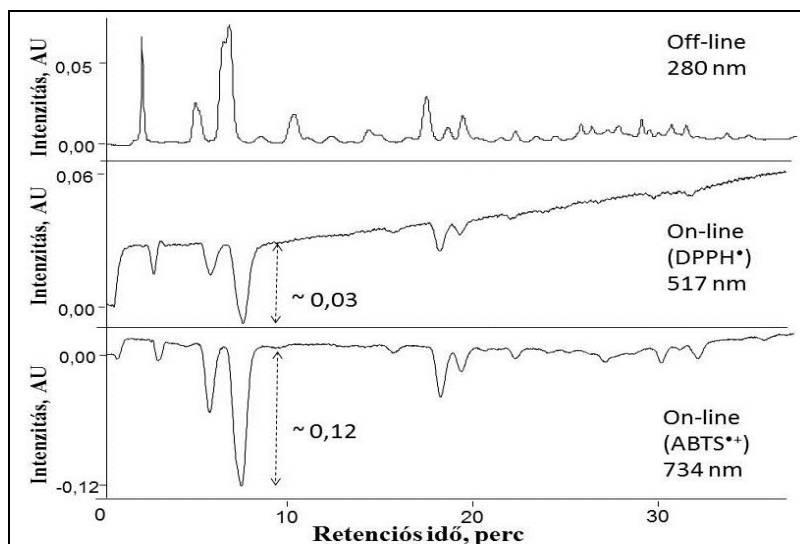
43. ábra. Az *in vitro* antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok azonosításához kipróbált minta-előkészítések lépései.

A kromatográfia kidolgozása után rátértünk az első on-line próbamérésekre. A tanszéken korábban minden mintához DPPH gyököt használtak. Ennek előnye, hogy a gyök egyszerűen elkészíthető, és hosszú ideig stabil, így a minták összehasonlíthatósága nem jelent problémát, ha nem lehetséges az összes minta egy napon való vizsgálata. Problémát jelentett, hogy a gyök abszorpciós maximuma egybeesett az antocianinok fényelnyelési maximumával, így ezek gyökökkel való reakciója után 517 nm-en nőtt a jelintenzitás, így nem alakultak ki a megkívánt negatív csúcsok (**44. ábra**).



44. ábra. A VN-1 minta második extraktumának (extraktum_2_HCOOH) off-line (280 nm-en) és DPPH gyökökkel on-line módban (517 nm-en) kapott UV-VIS kromatogramjai, szaggatott vonallal jelölve az on-line módban várt inverz csúcsokkal.

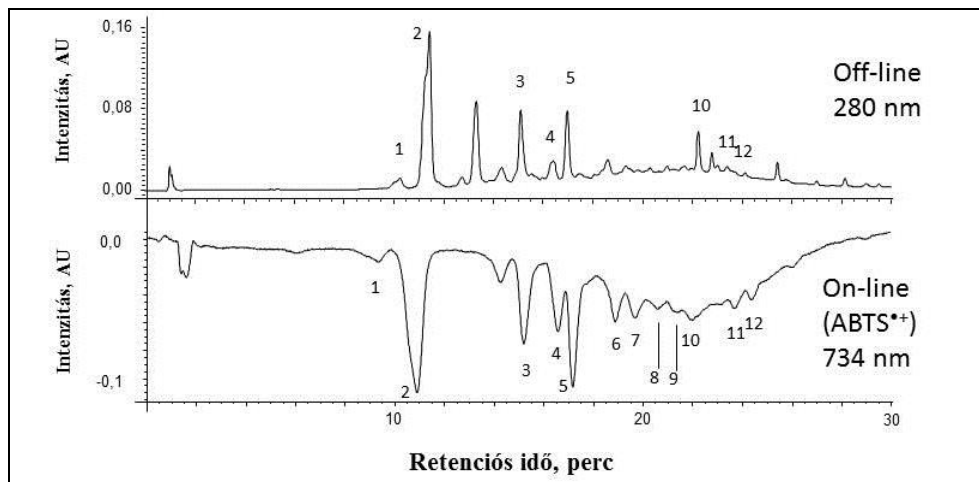
A probléma kiküszöbölése miatt a DPPH -t $ABTS^{*+}$ gyökre cseréltük a módszerben, mert ennek fényelnyelési maximuma 734 nm-en van. Az $ABTS^{*+}$ gyökkel az inverz kromatogramok jóval részletgazdagabbak lettek, a módszer érzékenyebb lett (**45. ábra**).



45. ábra. Az 'Újfehértói fűrtös' minta etilacetátos extraktumának off-line (280 nm-en), DPPH gyökökkel on-line módban (517 nm-en) és $ABTS^{*+}$ gyökökkel on-line módban (734 nm-en) kapott UV-VIS kromatogramjai.

5.2.4.2 A meggy antioxidáns kapacitással rendelkező polifenoljainak azonosítása

A vizsgált tizenegy meggy minta etilacetátos extraktumának on-line vizsgálata során összesen tizenkét olyan komponenst találtunk, mely képes volt detektálható mértékben semlegesíteni az ABTS^{•+} gyököket. A komponensek ezen tulajdonságát természetesen ezek mennyisége és gyöksemlegesítő-képessége együttesen befolyásolja. A ‘Pipacs 1’ meggy etilacetátos extraktumában figyeltük meg a legtöbb gyöksemlegesítő-képességgel rendelkező komponenst (**46. ábra**), melyek közül négy (az ábrán 6, 7, 8 és 9-es számmal jelöltek) csak ebben a mintában fordult elő, illetve csak ebben a mintában fordult elő már on-line módban detektálható mennyiségben.

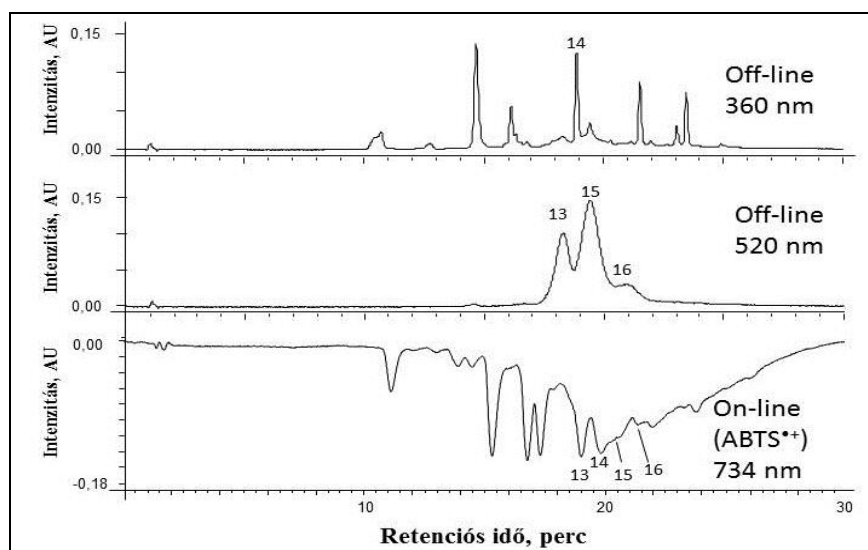


46. ábra. A ‘Pipacs 1’ meggy etilacetátos extraktumában talált tizenkét gyöksemlegesítő-képességgel rendelkező komponens.

A többi mintában fajtánként változóan hét, illetve nyolc aktív komponenst figyeltünk meg. Kettő kivételével (‘Cigánymeggy C404’ és ‘Oblacsinszka’) mindegyik meggyben a kettes számmal jelölt csúcs rendelkezett a legnagyobb antioxidáns kapacitással, míg a korábban említett két meggyfajtában a hármas számú komponens rendelkezett a legnagyobb gyöksemlegesítő-képességgel. A kettes és hármas számmal jelölt komponensek után általánosságban az ötös számú komponens volt a legaktívabb on-line módban. A maradék négy, illetve öt komponens (1, 4, 10, 11 és 12-es számmal jelöltek) kisebb mértékben járult hozzá a minták etilacetátos extraktumának összes antioxidáns kapacitásához.

A második extraktumban (MeOH₂HCOOH) az etilacetátos fázisban megfigyelt komponenseken kívül négy új komponenst találtunk, melyek az on-line kromatogramban

inverz csúcsot adtak (**47. ábra**). Ezek közül három (13, 15 és 16-os számmal jelöltek) 520 nm-en fényelnyeléssel rendelkező antocianin volt. Ezek retenciós ideje megegyezett a kizárólag a ‘Pipacs 1’ etilacetátos extraktumában megfigyelt négy komponens retenciós idejével. Mivel ezen a mintán kívül a többi minta etilacetátos fázisában nem volt jelen ez a négy komponens, így azzal a feltételezéssel éltem, hogy a többi minta metanolos extraktumában az azonos retenciós időnél jelentkező negatív csúcsokat más komponensek okozzák, így ezeket 13-tól 16-ig számoztam. A ‘Pipacs 1’ esetében valószínűsíthetően a metanolos extraktumban ezt a négy negatív csúcsot az azonos időben érkező komponensek együttesen adják. A három új antocianinmolekula alapján a vizsgált meggyeket két csoportba oszthatjuk. Míg a ‘Csengődi’ és VN-1 genotípusok esetében a 15-ös számmal jelölt komponens volt a legmeghatározóbb, a többi fajta esetében a 13-as komponens járult hozzá legnagyobb mértékben az összes antioxidáns kapacitáshoz a három antocianin molekula közül.



47. ábra. Az ‘Oblacsinszka’ meggy második extraktumában (extraktum_2_HCOOH) talált négy új gyöksemlegesítő-képességgel rendelkező komponens.

Az azonosított komponensek retenciós idejét, tömeg/töltés (m/z) értékét, azok fragmentációja (MS^2) során keletkezett ionok m/z értékét a 2. melléklet tartalmazza. Mind az etilacetátos, mind a metanolos fázisokban az első három komponens (1, 2 és 3) tömegspektrumában ugyanaz az m/z érték ($353; [M-H]^-$) volt a jellemző. A komponensek UV spektrumának maximuma 325 nm-re esett, mely a kávésav-származékokra is jellemző abszorpciós maximum, továbbá az UV spektrumban 298 nm-nél egy vállat figyeltünk meg,

mely a kinasav-származékok jellegzetessége. A deprotonált molekulaion $[M-H]^-$ fragmentációja (MS^2) négy fragmension (m/z 191, 179, 173 és 135) eredményezett, melyek a klorogénsavakra jellemző diagnosztikus fragmensionok [CLIFFORD *et al.*, 2003].

A 4-es számmal jelzett komponens ESI-MS spektrumában a legintenzívebb m/z érték az 577 ($[M-H]^-$) volt, melynek MS^2 fragmensionjai a következők voltak: m/z 425, 407 és 289. A 289 m/z értékkel $[M-H-288]^-$ rendelkező fragmension megfelelhet a procianidinekre jellemző katechin egység tömeg/töltés arányának. A 425 m/z értékkel $[M-H-152]^-$ rendelkező ion kialakulhatott a heterociklikus gyűrű úgynevezett Retro Diels-Alder (RDA) átrendeződés során, mely a heterociklikus gyűrűkre jellemző töltésátrendeződés. Az utolsó, még nem tárgyalt fragmension (m/z 407, $[M-H-152-18]^-$) az előbbieken ismertetett fragmensből (m/z 425) vízkilépéssel keletkezhetett. Ez a komponens fragmensionjai alapján egy procianidin dimer lehet [KHALLOUKI *et al.*, 2007].

Az 5-ös számmal jelzett komponens tömegspektrumában a legintenzívebb m/z érték a 865 ($[M-H]^-$) volt, melynek fragmentációja után az m/z 695, 739, 577, 713, 407 és 287 fragmensionokat figyeltük meg. A 739 m/z értékkel rendelkező fragmension feltételezhetően egy heterociklikus gyűrű hasadásakor keletkező ion, az m/z 713 ion $[M-H-152]^-$ a procianidin trimerek RDA átrendeződésének eredményeként keletkezhetett. A 695 m/z értékkel $[M-H-152-18]^-$ rendelkező fragmension ez előbb említett fragmensből vízkilépéssel keletkezhetett. Az 577-es a procianidin dimerek jellemző m/z értéke. Az a MS^2 tömegspektrum jól illeszkedik a procianidin trimerekre jellemző fragmentációs képhez [HOKKANEN *et al.*, 2009].

A 6, 7, 8 és 9-es számmal jelölt komponenseket, melyek csak a 'Pipacs 1' mintában voltak jelen, illetve voltak jelen olyan koncentrációban, hogy az ABTS⁺⁺ gyökökkel már látható inverz csúcsokat adtak, ezzel a módszerrel feltételelesen sem tudtuk azonosítani.

A 10, 11 és 12-es számmal jelölt komponensek tömegspektrumában sorrendben a 609, 593 és 623 m/z értékek voltak a legjellemzőbbek, melyek megfelelhetnek a rutinnak, kempferol-rutinozidnak és izoramnetin-rutinozidnak. Ezen három komponens MS/MS fragmensei között megtaláltuk az ezek aglikonjára jellemző m/z értékeket (sorrendben az m/z 301, 285 és 315), melyek a rutinozid egység vesztese $[M-H-308]^-$ után alakulhattak ki.

A metanolos fázisban a korábban ismertetett komponenseken kívül négy olyat találtunk, melyek kimutathatóan rendelkeztek szabadgyöksemlegesítő-képességgel. Ezek közül a 13, 15 és 16-os számmal jelöltek feltehetően antocianinmolekulák, melyek

rendelkeztek 520 nm-en fényelnyeléssel. Ezeket a komponenseket pozitív ionizációs módban vizsgáltunk.

Pozitív ionizációs módban a 13-as komponensre az m/z 757 volt jellemző, melynek fragmentációját követően két fragmensionnt figyeltünk meg. Ezek az m/z 611 $[M+H-146]^+$, és az m/z 287 $[M+H-146-324]^+$ voltak, melyet a szakirodalomban cianidin-dezoxihexozid-dihexozidként írtak le. A második antocianinmolekula (15-ös számmal jelzett) kiindulási molekulaionjára az 595 m/z érték volt jellemző, melynek fragmentációja után a 449 $[M+H-146]^+$ és 287 $[M+H-146-162]^+$ m/z értékkel rendelkező fragmenseket találtuk. Ez a molekula feltehetően a cianidin-rutinozid (Cya-dH-H). A 16-os számmal jelzett csúcs molekulaionjára az m/z 449 ($[M+H]^+$) volt jellemző, melynek MS^2 fragmensionja az m/z 287 volt. Ezt a komponens molekula- és fragmensionja alapján cianidin-hexozidként azonosítottuk [DA SILVA *et al.*, 2007; FISCHER *et al.*, 2011].

A 771 m/z értékkel rendelkező, 14-es számmal jelölt csúcs MS^2 fragmentációját követően két fragmensionnt figyeltünk meg, melyek a következők voltak: m/z 609 $[M-H-162]^-$ és 301 $[M-H-162-162-146]^-$. Ezt a komponens korábban rutin-hexozidként írták le [HVATTUM és EKEBERG, 2003].

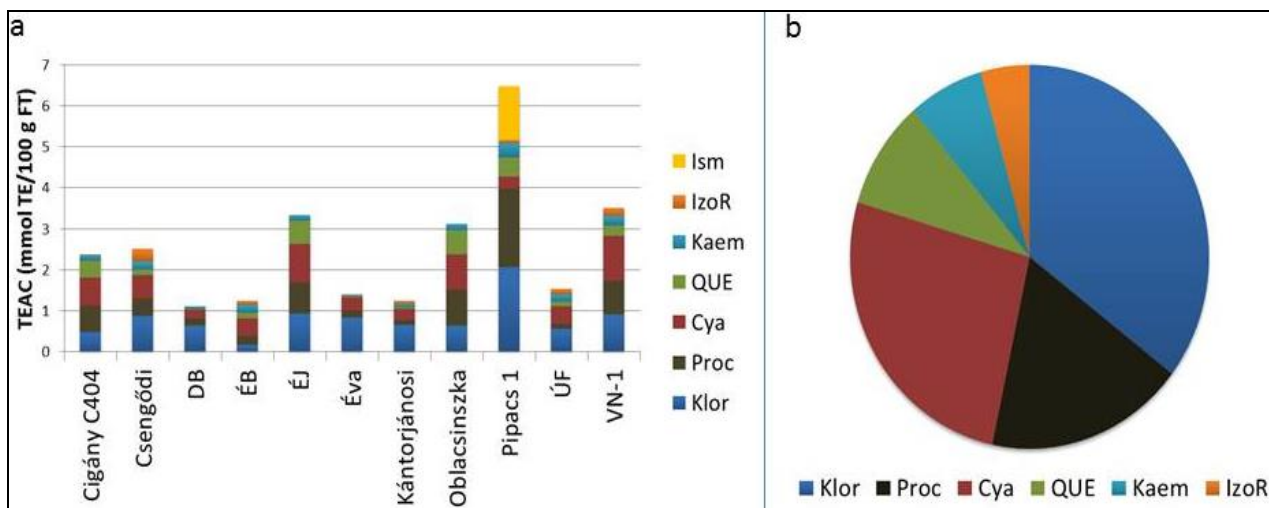
5.2.4.3 A meggy polifenoljainak hozzájárulása az összes antioxidáns kapacitáshoz

Az antioxidáns kapacitással rendelkező komponensek feltételes azonosítása után szerettem volna választ kapni arra a kérdésemre, hogy az egyes vegyületek, vegyületcsoportok körülbelül milyen arányban felelősek a meggyek összes szabadgyöksemlegesítő-képességéért. Ehhez a negatív kromatogramok integrálására nem volt lehetőségem, így az összehasonlításhoz az egyes komponensek által adott inverz csúcsok magasságát vettem alapul. Ennek a módszernek a hátránya, hogy azokban az esetekben, ahol sok, nagy gyöksemlegesítő-képességgel rendelkező vegyület találkozott a gyökökkel gyorsan egymás után, ott a komponensek után nem volt ideje az alapvonalnak visszatérni a nullához. Ez az eset fordult elő a 'Pipacs 1' etilacetátos extraktumánál (**46. ábra**), valamint a nagy antocianin-tartalmú minták (**47. ábra**) metanolos extraktumánál is. Ezeknél a mintáknál ezzel a módszerrel alábecsültük az antocianinok szerepét az összes antioxidáns kapacitás kialakításában, hiszen ezek szélesebb csúcsokat adtak, így a hatásuk is elhúzódó az alkalmazott kromatográfiánál.

Az összehasonlítást a következő módon végeztem:

- A csúcsmagasságokat a minták mindkét extraktumára kapott inverz kromatogramokban lemértem, majd összeadtam.
- Megnéztem, hogy ezek a csúcsmagasságok milyen százalékos eloszlást követnek a mintákon belül.
- Ezeket a százalékos megoszlásokat ábrázoltam az egy korábbi (4.2.1) fejezetben ismertetett, szintén ABTS^{•+} gyöksemlegesítő-képességet mérő TEAC módszerrel mért összes antioxidáns kapacitás értékeket tartalmazó oszlopdiagramon (48. ábra/a).

Természetesen a különböző meggyfajták gyümölcsében különböző mennyiségben található meg az antioxidáns hatású vegyületek. A negatív csúcsmagasságok alapján azonban elmondhatjuk, hogy a meggy összes antioxidáns kapacitásáért körülbelül 30 %-ban tehető felelőssé a klorogénsavak, 20 %-ban a procianidinek, 25-30 %-ban az antocianinok (ami valószínűsíthetően a nagy antocianin-tartalmúaknál jóval nagyobb is lehet), míg a többi komponens egyenként 10 % alatt volt felelős a kialakított tulajdonságért (48. ábra/b). A ‘Pipacs 1’ esetében a nem azonosított négy komponens nagymértékben (kb. 20 %-ban) járult hozzá az összehatáshoz.



48. ábra. Az *in vitro* szabadgyöksemlegesítő-képességgel rendelkező komponensek hozzájárulási aránya az összes antioxidáns kapacitáshoz (a) az összes vizsgált meggy esetében, illetve (b) a ‘Pipacs 1’ kivételével a meggyekre átlagosan jellemzően. (DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, ÚF: Újfehértói fűrtös, Ism: ismeretlen, IzoR: izoramnetin, Kaem: kempferol, QUE: kvercetin, Cya: cianidin, Proc: procianidin, Klor: klorogénsav)

6 AZ EREDMÉNYEK MEGVITATÁSA

A csonthéjas gyümölcsökkel, valamint ezek beltartalmi paramétereinek mérésével egyre több kutatás foglalkozik. Ennek több oka is lehet. A fogyasztók körében egyre népszerűbbek a különböző funkcionális élelmiszerek, melyet a piacon megjelenő egyre nagyobb termékválaszték is jól mutat. A bogyósgyümölcsök kimagasló antioxidáns kapacitása régről ismert, így ezeket a gyümölcsöket előszeretettel használják ilyen termékek kialakításánál. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy a bogyósgyümölcsök általában mind termés hozam, betakarítás, eltarthatóság szempontjából kevésbé ideálisak, mint a csonthéjas gyümölcsök. Így a kereskedelmi igények kielégítésére jó választás lehet olyan kimagaslóan nagy antioxidáns kapacitással rendelkező csonthéjas gyümölcsfajták termesztése, melyek amellet, hogy elérhetik a bogyós gyümölcsök antioxidáns kapacitását, rendelkeznek más mezőgazdasági, gazdasági előnyökkel is.

A csonthéjas gyümölcsök termesztéséhez jó természeti adottságainknak és a nemesítők munkájának köszönhetően nagy fajtaválaszték áll a termesztők rendelkezésére. A most leggyakrabban használt fő gyümölcs áru fajtáinkat általában azok nagy gyümölcsmérete, kedvező megjelenése, íze, betegségekkel szembeni ellenállósága stb. miatt nemesítették, és használják ma is. Ezen fajták ilyen szempontból felülmúlják a régi vagy esetleg vadon növegyedeket. Az új, minél jobb egészségvédő hatású gyümölcsök iránti kereslet felvetheti a kérdést, hogy a szinte elfeledett tájfajtáink, vadon termő gyümölcsök milyen egészségvédő potenciállal bírnak. A fajtáinkban rejlő lehetőségeket külföldi kutatók és termesztők is korán felismerték, így sok országban használnak magyar fajtákat. Példaként említhetjük a 'Balaton' névre keresztelt 'Újfehértói fürtös'-t vagy a 'Danube' néven elterjedt 'Érdi bőtermő' fajtákat, melyeket az Amerikai Egyesült Államokban termesztenek és használnak fel kutatásokra, vagy a dolgozatomban is említett Lengyelországból származó 'Újfehértói fürtös'-t. A leggyakrabban kutatott meggyfajta, a 'Montmorency' pozitív egészségi hatásáról amellet, hogy ennek a fajtának mind antocianin-tartalma, mind antioxidáns kapacitása elmarad a 'Balaton' fajtához képest, rengeteg publikáció jelent meg [*BURKHARDT et al.*, 2001; *MULABAGAL et al.*, 2009; *SEERAM et al.*, 2001].

Elsőként a minta-előkészítés kérdésére szeretnék kitérni az eredmények értékelése során. Mint azt az előző fejezet elején említettem, a csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitását befolyásoló tényezők vizsgálatához a méréseket a minták felülűszójából végeztük. Ezen minta-előkészítés előnye, hogy gyors, olcsó és egyszerű, ami nagy mintaszámok mérésére jó megoldást kínál. Hátránya természetesen, hogy a kapott eredményeket befolyásolja a minták eltérő víztartalma, valamint nehezen, vagy nem összehasonlíthatók az irodalmi adatokkal. Mégis munkám céljához, hogy kiválasszunk olyan fajtákat, melyekkel a későbbiekben részletesen szerettünk volna foglalkozni, megfelelőnek bizonyult. Öt kajszi és tizenkét meggy esetében megvizsgáltam a felülűszóból és liofilizált mintákból mért adatok korrelációját. A FRAP ($r=0,971$) és TPC ($r=0,950$) értékek esetében szoros korrelációt találtam a két különböző minta-előkészítés alkalmazásakor (**20. táblázat**).

20. táblázat. A kajszi és meggy liofilizált mintákból és felülűszóból mért paramétereinek korrelációja
*: $p < 0,001$

	<i>FRAP_lio</i>	<i>TPC_lio</i>	<i>FRAP_felülűszó</i>
<i>TPC_lio</i>	0,964*	-	-
<i>FRAP_felülűszó</i>	0,971*	0,953*	-
<i>TPC_felülűszó</i>	0,927*	0,950*	0,946*

Két évben vizsgáltuk 14 kajszifajta, valamint négy éven keresztül 12 meggyfajta antioxidáns kapacitását. Eredményeink alapján elmondható, hogy a vizsgált paraméterekre nem volt szignifikáns hatással az évjárat. Hasonló eredményre jutottak mandula- [BOLLING *et al.*, 2010] és alma-fajták esetében [VAN DER SLUIS *et al.*, 2001] is. Három kajszi- és három meggyfajta esetében lehetőségünk nyílt összehasonlítani a gyümölcsök antioxidáns kapacitását különböző termőhelyről származó minták esetében. Meggy esetében három, míg kajszi esetében két termőhelyről érkeztek a minták. A szakirodalomban fellelhető adatokhoz hasonlóan [DRAGOVIC-UZELAC *et al.*, 2007b; MUNZUROGLU *et al.*, 2003] a termőhelyek között kis, nem szignifikáns különbségeket tapasztaltunk.

Átlagosan az őszibarack rendelkezett a legkisebb vasredukáló képességgel, és összes polifenol-tartalommal, melyet a cseresznyeszilva, kajszi, japánszilva, cseresznye és meggy követett. A legnagyobb értékeket átlagosan a kökény genotípusokban mértünk. A gyümölcsfajokon belül eltérő variabilitást tapasztaltunk a mért paraméterek tekintetében a

fajták között. Általánosságban elmondható, hogy a nagyobb variabilitás a fajokon belül a kiemelkedően nagy értékekkel rendelkező fajtáknak volt köszönhető. Ezt jól mutatja az is, hogy a fajokon belül, a különböző genotípusokban mért paraméterek eloszlása pozitívan ferde (az adott csoportra kapott átlagértékek minden esetben meghaladták a medián értékeket). A gyümölcsfajokon belül a fajták között japánszilva és kökény esetében találtuk a legkisebb különbséget antioxidáns kapacitás és összes polifenol-tartalom tekintetében, ennél kissé nagyobb variabilitást tapasztaltunk a cseresznyeszilva és őszibarack genotípusok között. A legnagyobb variabilitást a kajszli, cseresznye és meggy mutatta, melyet természetesen a nagyobb mintaszám is befolyásolhatott.

GÜNDÜZ és SARACOGLU [2012] munkájában a vizsgált cseresznyeszilvaminták FRAP és TPC eredményei kisebbek voltak összehasonlítva más szilvafajtákkal (*P. domestica* és *P. salicina*). Ezzel szemben a méréseinkben a legnagyobb értékekkel rendelkező bordó színű ‘PC 4’ -feltehetően antocianin-tartalma miatt- elérte a legkisebb antioxidáns kapacitással rendelkező japánszilva fajtákat. Valószínűsíthető, hogy több lila és piros genotípus bevonásával a kísérleteinkbe, nagyobb átlagos FRAP és TPC értékeket kaptunk volna, bár meg kell jegyeznünk, hogy a cseresznyeszilva fogyasztása hazánkban nem jelentős.

A japánszilvafajták között tapasztalt variabilitás meghaladta a más kutatásokban kimutatott különbségeket [GIL *et al.*, 2002; VIZZOTTO *et al.*, 2007]. A piros gyümölcshúsú ‘Dapple Dandy’ fajta antioxidáns kapacitása nem haladta meg a legnagyobb értékekkel rendelkező sárga gyümölcshúsú fajták (‘Giant’, ‘Super Giant’ és ‘Black Amber’) antioxidáns kapacitását [VIZZOTTO *et al.*, 2007].

Az őszibarack kisebb variabilitást mutatott antioxidáns kapacitás szempontjából, mint más csonthéjas gyümölcsfajok. Ennek egyik oka lehet, hogy az őszibarack öntermékenyülő, ami jelentősen szűkítette a genetikai variabilitást [HEGEDŰS *et al.*, 2006]. A fehér- és sárgahúsú őszibarackfajták FRAP és TPC értékei között nem találtunk jelentős különbséget, hiszen ezen fajták valószínűsíthetően csak karotinoid-tartalmukban térnek el, melyet az általunk alkalmazott két módszer nem mér. Ezt a tényt más kutatások már bizonyították korábban [TOMÁS-BARBERÁN *et al.*, 2001]. A manapság egyre nagyobb népszerűségnek örvendő laposbarackokat (‘Mesembrine’, ‘Ornella’, ‘Piatta Bianca 2’ és ‘UFO 4’) átlag alatti antioxidáns kapacitás jellemezte. Ez alól kivételt képezett egy fehérhúsú laposbarack, a ‘Stark Saturn’, mely igen nagy összes polifenol-tartalommal rendelkezik.

Vizsgálatunkban a kajszi fajták között kimutatott variabilitás meghaladta a más kutatásokban tapasztalt különbségeket [LECCESE *et al.*, 2008; RUIZ *et al.*, 2005]. A legnagyobb antioxidáns kapacitással rendelkező Preventa FRAP-értéke elérte a korábban vizsgált piros ribizskékben tapasztalt értékeket [HEGEDŰS *et al.*, 2008]. Az előbb említett genotípus termesztésbe vonása többek között kajszi himlővírusra való érzékenysége, vagy a kiegyenlítetlen terméshozama miatt nem javasolt, reményeink szerint azonban nemesítési alapanyagként felhasználható lesz a kajszi antioxidáns kapacitásának javítása érdekében. Általánosságban elmondható, hogy az új francia nemesítésű fajták, mint például a ‘Perle Cot’, ‘Sweet Cot’ és ‘Yellow Cot’ kisebb értékekkel, míg a régi magyar tájfajták (‘Ceglédi arany’, ‘Ceglédi óriás’, ‘Gönci magyarkajszi’ és ‘Mandulakajszi’) átlag feletti antioxidáns kapacitással rendelkeztek.

A cseresznye mintáink között 5-8-szoros különbségeket figyeltünk meg a vizsgált paraméterek esetében. Ez a variabilitás jóval nagyobb, mint az *USENIK és mtsai.* [2008] által mért 2-szeres különbség a legkisebb és legnagyobb FRAP és TPC adatok között az általuk vizsgált 13 fajta esetében. A hagyományos árufajtákkal összehasonlítva az ukrán fajtakörbe tartozó cseresznye fajtákban (például ‘Dagesztanka’, ‘Kodrinszkaja’, ‘Krimszkaja nocs’, ‘Perspektivnaja’ stb.) szignifikánsan nagyobb antioxidáns kapacitást és polifenol-tartalmat mértünk. Ez alól kivételként megemlíthető a ‘Junszkaja rannaja’, melynek nevében is szerepel, hogy egy korai érésű fajtáról van szó, hiszen a *rannaja* jelentése korai. A magyar fajták, mint például a ‘Germersdorfi 3’, ‘Katalin’ vagy ‘Linda’ gyümölcsében kisebb antioxidáns kapacitást tapasztaltunk. Az ukrán fajtakörbe tartozó, nagy antioxidáns kapacitással rendelkező cseresznyék általában sötétebb színűek [HEGEDŰS *et al.*, 2013]. Ezzel szemben a ‘Ferrovia’ a cseresznyék között közepes antioxidáns kapacitással, mégis világos héj- és hússzínnel rendelkezik, mely rámutat arra, hogy az összes *in vitro* antioxidáns kapacitás kialakításában jelentős szerephez jutnak a színtelen polifenolos vegyületek is [PAPP *et al.*, 2010; PICCOLELLA *et al.*, 2008]. Ilyen cseresznyeként említhetjük az általunk nem vizsgált világos gyümölcshúsú, ‘Ferrador’ cseresznyefajtát, melynek antioxidáns kapacitása meghaladta több sötétszínű, antocianinban gazdag cseresznye antioxidáns kapacitását [USENIK *et al.*, 2008].

Korábbi kutatásokban a vadon termő kökény kisebb antioxidáns kapacitást mutatott, mint egy Cigánymeggy genotípus [DRAGOVIC-UZELAC *et al.*, 2007a]. Ezzel ellentétben az általunk vizsgálatba vont kökényhibridek többsége meghaladta a Cigánymeggyek antioxidáns kapacitását. A kökény és az európai szilva két hibridje, az L1 és L2 rendelkeztek a legkisebb antioxidáns kapacitással. A kiemelkedő S2 genotípus antioxidáns kapacitása és összes polifenol-tartalma elérte a feketeribizskék átlagos értékét [HEGEDŰS *et al.*, 2008].

A külföldi kutatásokban nagy antioxidáns kapacitásúként említett ‘Újfehértói fürtös’ a magyar fajtaválasztékkal összehasonlítva átlagos antioxidáns kapacitással rendelkezik [KIRAKOSYAN *et al.*, 2009]. Általánosságban elmondható, hogy a sötét színű, nagy antocianin-tartalmú fajták, mint a ‘Csengődi’, ‘Érdi jubileum’, ‘Fanal’, ‘Oblacsinszka’, ‘Sárándi’ vagy a Cigánymeggyek nagy antioxidáns kapacitásúak is. Ez megerősíti korábbi kutatások eredményét, miszerint a sötét színű, *morello* típusú meggyek antioxidáns kapacitásához nagymértékben hozzájárulnak a különböző cianidin-származékok [KIRAKOSYAN *et al.*, 2009]. Ezzel ellentétben a világosabb hússzínű, kereskedelmi áruajtáink, mint a ‘Debreceni bőtermő’, ‘Érdi bőtermő’, ‘Korai pipacs’ és Pándy meggyek kisebb antioxidáns kapacitásúak. Ezek alapján érdekesnek tűnik a ‘Pipacs 1’ kiugróan nagy antioxidáns kapacitása, hiszen ez egy *amarella* típusú, világos héj- és hússzínű fajta, melyet desszertmeggyként használtak, mivel nem festette meg a süteményeken található krémet. A ‘Pipacs 1’ fajtának kiemelkedő antioxidáns kapacitását először a mi kutatócsoportunk írta le [PAPP *et al.*, 2010]. Bizonyos betegségekkel szemben pl. monília, blumeriellás betegség a ‘Pipacs 1’ a többi fajtához képest jelentősebb mértékű toleranciát mutatott, amely alapján felmerül a lehetőség, hogy ennek háttérében bizonyos antioxidáns hatású vegyületek nagyobb mértékű felhalmozódása állhat. A másik, átlagosnál jóval nagyobb értékekkel rendelkező fajta, a ‘Fanal’ antioxidáns kapacitását már leírták [KHOO *et al.*, 2011]. Érdekes, hogy a kísérleteikbe bevont 34 genotípus között a ‘Fanal’ meggyfajta rendelkezett a második legnagyobb antioxidáns kapacitással, míg a Brigitte × Bőtermő hibrid rendelkezett a legnagyobb értékekkel. Ezenkívül megemlítendő, hogy a vizsgált 34 fajta között szereplő ‘Cigánymeggy 7’-et az egyik legkisebb antioxidáns kapacitás és összes polifenol-tartalom jellemezte, amit BONERZ és mtsai. [2007] munkája is megerősített. Ezzel szemben az általunk több évben is vizsgált ‘Cigánymeggy 7’ minden esetben az átlag feletti értékekkel bírt. Ez felvetheti a termőhely esetleges hatását, vagy még inkább a fajtaazonosság kérdését. Korábban

magyar meggyfajták és bosnyák típusú szelektált klónok antioxidáns kapacitásának vizsgálatakor a ‘Csengődi’ fajta rendelkezett a legnagyobb értékekkel [VERES *et al.*, 2006]. Így a korábban perspektivikusnak tartott bosnyák meggyeknél is értékesebbnek tűnnek az általunk vizsgált VN-1, ‘Fanal’ és ‘Pipacs 1’ genotípusok.

A meggy antioxidáns kapacitásának jellemzéséhez több módszert is használtunk. Korábbi vizsgálatokhoz hasonlóan az elektronátmeneten alapuló módszerek (FRAP, TPC és TEAC) között szoros korrelációt tapasztaltam [CEVALLOS-CASALS *et al.*, 2006; HEGEDŰS *et al.*, 2010; USENIK *et al.*, 2008]. Gyengén korreláltak egymással, valamint a fent említett három módszerrel a Photochem készülék által mért víz- (ACW) és zsírolható (ACL) antioxidáns kapacitás értékek.

Célunk volt a meggy polifenol-származékainak minél pontosabb szerkezeti azonosítása. Ehhez jó lehetőséget biztosít az általunk is használt repülési idő elvén működő tömegspektrométer a forrásban történő fragmentációval, hiszen ezzel a módszerrel nem kell előre leszűkítenünk a vizsgálni kívánt komponenseket, válogatás nélkül minden komponenst fragmentálunk és detektálunk. Meggyben korábban különböző antocianinokat (cianidin-, peonidin-, pelargonidin-glikozidokat), flavonolokat (kvercetin-, kempferol- és izoramnetin-származékokat), flavanolokat, procianidineket, genisztein-, valamint klorogénsav-származékokat azonosítottak [DAMAR és EKSI, 2012; DÍAZ-GARCÍA *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2005; KIRAKOSYAN *et al.*, 2009; LEVAJ *et al.*, 2010; TOYDEMIR *et al.*, 2013]. Az általunk használt adatbázis alapján [ABRANKÓ *et al.*, 2012] öt kvercetin-, egy izoramnetin-, négy genisztein-, négy cianidin- és egy kempferol-glikozidot feltételesen azonosítottunk, melyek közül a rutin (Que-dH-H), a genisztin (Gen-H), genisztein (Gen) és a cianidin-3-O-glikozid azonosítását sztenderd segítségével is megerősítettük. Továbbá manuális keresés eredményeként klorogénsav-, kumarinsav- és flavan-3-ol-származékokat találtunk a vizsgált fajtákban. Bár a magyar meggyekben azonosított flavonoid aglikonokat és fenolsavakat már korábban leírták más meggyfajtákban, ilyen átfogó származék azonosítást még nem végeztek, továbbá nem hasonlítottak össze különböző meggyfajtákat a flavonoidmintázat különbségeinek felmérése céljával. A gyümölcsök a legnagyobb mennyiségben jelenlevő cianidin-származék alapján két csoportra oszthatók. A ‘Csengődi’ és VN-1 genotípusok gyümölcsében a legfőbb cianidin-származék a Cya-dH-H, míg a többiben a Cya-dH-H-H-származék dominál. A kvercetinmintázat alapján három csoportot különböztethetünk meg. A

minták többségében a Que-dH-H, a 'Fanal' meggyben a Que-dH-H-H a legnagyobb mennyiségben jelenlevő származék, az 'Érdi jubileum' és 'Oblacsinszka' fajtákban közel azonos mennyiségben található meg ez a két komponens. A mintákat klorogénsav-mintázatuk alapján két csoportra oszthatjuk. A 'Cigánymeggy C404' és 'Oblacsinszka' meggyekben a klorogénsav nagyobb mennyiségben fordul elő, mint a neoklorogénsav, míg a többi mintára ennek ellenkezője volt jellemző. A vizsgált meggyek közül öt kimutatható mennyiségben nem tartalmazott geniszteint, míg nyolc meggyfajta igen. Ezek közül kiemelendő a 'Pipacs 1', mely szignifikánsan a legnagyobb mennyiségben tartalmazott genisztein-származékokat.

Megvizsgáltuk továbbá, hogy a csonthéjas gyümölcsökön belül kiemelkedő *in vitro* antioxidáns kapacitással rendelkező meggynek vajon mely polifenol-komponensei, és körülbelül milyen arányban tehetők felelőssé ezen tulajdonságáért. Hasonló kutatást meggyel a szakirodalomban nem találtam. Összesen tizenhat olyan antioxidáns kapacitással rendelkező komponenst találtunk, melyek közül tizenkettőt sikerült feltételesen azonosítanunk ioncsapdás tömegspektrométer segítségével, melyek klorogénsav-, procianidin-, kvercetin-, kempferol-, izoramnetin- és cianidin-származékok voltak. Az általunk alkalmazott minta-előkészítés előnyeként megemlíthetjük, hogy a kétlépéses extrakció nélkül nem fedeztük volna fel azt a 'Pipacs 1' meggyben akumulálódó négy komponenst, mely becslésünk szerint 20 %-ban járulhat hozzá ennek a fajtának az összes antioxidáns kapacitásához. A negatív csúcsmagasságok alapján elmondhatjuk, hogy a meggyek összes antioxidáns kapacitásáért körülbelül 30 %-ban tehetők felelőssé a klorogénsavak, 20 %-ban a procianidinek, 25-30 %-ban az antocianinok (mely valószínűsíthetően a nagy antocianin-tartalmú, *morello* fajtáknál jóval nagyobb mértékű is lehet), míg a többi komponens egyenként 10 % alatt volt felelős a kialakított tulajdonságért. A flavonoid mintázatban megfigyelt különbségeket (jellemző klorogénsav- vagy cianidin-származék) mind a szabadgyöksemlegesítő-képesség alapján ioncsapdás, mind a repülési idő tömegspektrométerrel mért eredmények megerősítették.

7 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Kimutattuk, hogy a Magyarországon termesztett csonthéjas gyümölcsök *in vitro* antioxidáns kapacitását főként az endogén (genetikai) tényezők befolyásolják, és a vizsgált genotípusok esetében a különböző termőhelyről származó, valamint eltérő években gyűjtött minták között kis különbségeket tapasztaltunk.

2. Több éven keresztül, összesen 138 genotípus vizsgálata alapján elmondható, hogy átlagosan az őszibarack rendelkezett a legkisebb *in vitro* antioxidáns kapacitással, melyet a cseresznyeszilva, kajszli, japánszilva, cseresznye, meggy és végül a kökény követett. Általánosságban elmondható, hogy a nagyobb variabilitás a fajokon belül a kiemelkedően nagy értékekkel rendelkező fajtáknak volt köszönhető. Sikerült néhány olyan fajtát/genotípust azonosítanunk, melyek kiemelkedő *in vitro* antioxidáns kapacitásuk alapján ajánlhatók funkcionális élelmiszerek kialakításához. Ilyenek a Preventa kajszli, 'Fanal' és 'Pipacs 1' meggyfajták, egy szelektált feketecseresznye klón, néhány ukrán cseresznyefajta (például a 'Kutuzovka', 'Kodrinszkaja' és 'Dagesztanka') és az S2 kökény genotípus.

3. Igazoltuk, hogy a magyar meggyfajták polifenol-mintázatukban különbségeket mutatnak, ami befolyásolhatja ezen komponensek biológiai elérhetőségét. A legfontosabb mintázatbeli különbségek a következők voltak:

- Míg a minták többségében a Cya-dH-H-H származék, addig a 'Csengődi' és VN-1 genotípusokban a Cya-dH-H a legfőbb cianidin-származék.
- Míg a minták többségében a Que-dH-H, addig a 'Fanal' meggyben a Que-dH-H-H a legjellemzőbb kvercetin-származék. Az 'Érdi jubileum' és 'Oblacsinszka' fajtákban közel azonos mennyiségben található meg ez a két komponens.
- A 'Cigánymeggy C404' és 'Oblacsinszka' meggyekben a klorogénsav nagyobb mennyiségben fordul elő, mint a neoklorogénsav, míg a többi mintára az ellenkezője volt jellemző.
- A vizsgált meggyek egy része kimutatható mennyiségben nem, egy részük azonban tartalmazott genisztein-származékokat. Kiemelendő a 'Pipacs 1' fajta, melyben szignifikánsan a legnagyobb mennyiségben találtunk ezekből a komponensekből.

4. Igazoltuk, hogy a meggyek *in vitro* antioxidáns kapacitásáért klorogénsav-, procianidin-, kvercetin-, kempferol-, izoramnetin- és cianidin-származékok tehetők felelőssé. Továbbá a 'Pipacs 1' fajta ezen tulajdonságának kialakításában további négy komponens is jelentős szerepet játszik.

8 AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI HASZNOSÍTHATÓSÁGA

Eredményeinket a gyakorlatban a következőkre használhatók fel reményeink szerint a jövőben:

- Sikerült néhány olyan fajtát/genotípust azonosítanunk, melyek kiemelkedő in vitro antioxidáns kapacitásuk alapján ajánlhatók funkcionális élelmiszerek kialakításához, hiszen a gyümölcsök antioxidáns akapcítását főként endogén tényezők befolyásolják.
- A magyar meggyfajták polifenol- mintázatukban talált különbségek alapot adhatnak a jövőben biológiai elérhetőséget célzó kísérleteknek.

9 ÖSSZEFOGLALÁS

Napjainkban a funkcionális élelmiszerek, táplálékkiegészítők, vitaminkészítmények, azonnali hatást ígérő „csodaszerek” korát éljük. Mindez a civilizációs betegségek nagyarányú előfordulását tekintve talán nem is olyan meglepő. Epidemiológiai vizsgálatok alapján elmondható, hogy a bőséges és változatos zöldség- és gyümölcsfogyasztás pozitívan befolyásolja e betegségek kialakulásának veszélyét. A gyümölcsök és zöldségek megfelelő arányban és mennyiségben tartalmazzák a számunkra fontos esszenciális anyagokat, így ezek fogyasztása, illetve természetes formájukban, funkcionális élelmiszerekben történő felhasználásuk segíthet az egészségmegőrzésben. Magyarországon a természeti adottságok kedveznek a gyümölcsstermesztésnek, az alma után a csonthéjas gyümölcsök termesztése a legjelentősebb. A nemesítők munkájának köszönhetően számos fajta áll a termeszítők rendelkezésére, melyek mellett a vadon növény genotípusok, elfeledett tájfajták is bővítik a Magyarországon rendelkezésre álló fajtasortimentet. Ezek megismerése, felkutatása véleményem szerint kulcskérdés lehet a jövőre nézve, hiszen a különleges, egészségmegőrzésben növekvő szerephez jutó, gyümölcsalapú készítményekre egyre nagyobb az igény. Munkánkkal az ilyen gyümölcsalapú készítmények előállításához szükséges előzetes felméréseket kívántuk elvégezni. Mindez segíthet olyan csonthéjas gyümölcsfajták/-genotípusok kiválasztásában, melyek egészségi hatása kiemelkedő, esetleg funkcionális nemesítési alapanyagként jól hasznosíthatók.

A korábban megismert kutatási eredményekhez hasonlóan elmondható, hogy a magyarországi termőhelyek közötti különbségek nem befolyásolták szignifikánsan a gyümölcsök antioxidáns kapacitását. Ugyanez mondható el az évjárat hatásáról is, bár tapasztaltunk kisebb eltéréseket a vizsgált termőhelyek és évek között. Valószínűsíthető azonban, hogy az egyre gyakrabban tapasztalt időjárási szélsőségek befolyásolhatják hosszú távon a minőségen és termés hozamon kívül a gyümölcsök bioaktív komponenseinek mennyiségét is.

A csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitását döntő mértékben a genotípus határozza meg. Eredményeink alapján kijelenthetjük, hogy a bioaktív komponensekben

gazdag, gyümölcsalapú termékek gyártásához elengedhetetlen nemcsak a faj, de a fajta/genotípus minél körültekintőbb megválasztása is. Ilyen termékekhez alapanyagként ajánlhatjuk például a ‘Kutuzovka’, Preventa, ‘Fanal’ és ‘Pipacs 1’ fajtákat.

Korábbi kutatások során a meggy kedvező egészségi hatását annak nagy antocianin-tartalmával magyarázták. A meggy ugyanakkor gazdag forrása más, *in vitro* antioxidáns kapacitással rendelkező polifenoloknak is, mint például a klorogénsav-, kvercetin-, kempferol-, procianidin- vagy genisztein-származékok. A meggyfajták között figyelemre méltó különbségeket találtunk azok polifenol-mintázatában. Eredményeink újabb kutatási irányokat nyithatnak meg a meggyben található polifenolok biológiai elérhetőségével kapcsolatban, hiszen ma már tudjuk, hogy ezek felszívódását nagymértékben befolyásolja a vegyületek pontos szerkezete. Egyes komponensek könnyebben szívódnak fel, gyorsabban eléri a szerveinket, mások lassabban fejtik ki hatásukat.

A jövőben talán nem kizárólag a bioaktív komponensekben minél gazdagabb gyümölcs kiválasztása, de egyes esetekben a polifenolok pontos szerkezetének ismerete is szempont lehet. Ilyen jellegű kutatásokkal szeretném bővíteni munkámat a jövőben, ami segíthet abban is, hogy a méltán híres magyar meggy és talán más csonthéjas gyümölcsök egészségvédő hatását is jobban megértsük.

10 SUMMARY

We live in the age of functional foods, dietary supplements, vitamin products and ‘magic drugs’ with the promise of immediate effect. That is not surprising, considering the large number of civilization diseases. Based on epidemiologic studies it can be concluded that the development of such diseases might be reduced by diet rich in various fruits and vegetables. These foods contain essential compounds in the proper quantity and ratio, hence consumption of these foods either in their natural form or as a component of functional foods can be a tool of health promotion. In Hungary, natural conditions are favourable for fruit cultivation. After apple, the cultivation of stone fruits is the most noticeable in our country.

Thanks to the breeder efforts several cultivars are available; and wild genotypes and almost forgotten landraces further broaden the choice. In my opinion, finding and recognizing them will be a key factor, as there is a growing demand for special fruit-based products with increased health effects. During our work we intended to perform preliminary studies necessary for the development of such fruit-based products. This might help the selection of stone fruit cultivars/genotypes with outstanding health effects or can be used as raw material in functional breeding.

Though small differences were observed between production sites of Hungary and seasons, they do not have significant effect on the antioxidant capacity of fruits, as reported before. However, it is possible that besides the yield of fruit trees extreme weather conditions may also affect the contents of bioactive compounds.

The antioxidant capacity of stone fruits is mainly determined by the genotype. Based on our results it can be concluded that the production of fruit-based products rich in bioactive compounds must be based on a proper choice of cultivars/genotypes. Varieties named ‘Kutuzovka’, Preventa, ‘Fanal’ and ‘Pipacs 1’ are recommended for such products as raw materials.

In some previous studies, the high antioxidant capacity of sour cherry was explained by its high anthocyanin content. Sour cherries are also rich sources of other polyphenols characterized by *in vitro* antioxidant capacity, such as chlorogenic acid, quercetin, kaempferol,

procyanidine or genistein derivatives. Significant differences were found among sour cherry cultivars regarding their polyphenolic composition. Our results might be the starting points of new research topics regarding the bioaccessibility of polyphenolic compounds of sour cherries, as the absorption of such compounds is greatly influenced by their exact structure. Some of them are absorbed more easily, and can reach the organs more rapidly, while others need more time to take their effect.

In future, not only the the highest content of bioactive compounds will be an important character but knowledge on the exact structure of polyphenols may also be useful. I am planning to complete my work with research activities that might help to understand better the health promoting effects of the worthily famous Hungarian sour cherries and other stone fruits.

11 FELHASZNÁLT IRODALOM

- Abad-García B., Berrueta L. A., Garmón-Lobato S., Gallo B., Vicente F. (2009): A general analytical strategy for the characterization of phenolic compounds in fruit juices by high-performance liquid chromatography with diode array detection coupled to electrospray ionization and triple quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216 (28) 5398-5415. p.
- Abrankó L., García-Reyes J. F., Molina-Díaz A. (2011): In-source fragmentation and accurate mass analysis of multiclass flavonoid conjugates by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 46 (5) 478-488. p.
- Abrankó L., García-Reyes J. F., Molina-Díaz A. (2012): Systematic bottom-up approach for flavonoid derivative screening in plant material using liquid chromatography high-resolution mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403 (4) 995-1006. p.
- Abrankó L., Nagy Á., Hegedűs A. (2011): Genistein izoflavon: egy ismeretlen ismerős a meggyben (*Prunus cerasus* L.) In *MKE 1. Nemzeti Konferencia*, szerk. Adányiné Kisbocskói N. és Wölfling J., Magyar Kémikusok Egyesülete 50. p. Sopron.
- Albanes D., Heinonen O. P., Huttunen J. K., Taylor P. R., Virtamo J., Edwards B. K., Haapakoski J., Rautalahti M., Hartman A. M., Palmgren J., Greenwald P. (1995): Effects of Alpha-tocopherol and Beta-carotene supplements on cancer incidence in the Alpha-Tocopherol Beta-Carotene Cancer Prevention Study. *American Journal of Clinical Nutrition*, 62 (6 SUPPL.) 1427S-1430S. p.
- Ali S., Masud T., Abbasi K. S. (2011): Physico-chemical characteristics of apricot (*Prunus armeniaca* L.) grown in Northern Areas of Pakistan. *Scientia Horticulturae*, 130 (2) 386-392. p.
- Alonso-Salces R. M., Ndjoko K., Queiroz E. F., Ioset J. R., Hostettmann K., Berrueta L. A., Gallo B., Vicente F. (2004): On-line characterisation of apple polyphenols by liquid chromatography coupled with mass spectrometry and ultraviolet absorbance detection. *Journal of Chromatography A*, 1046 (1-2) 89-100. p.
- Andreotti C., Ravaglia D., Ragaini A., Costa G. (2008): Phenolic compounds in peach (*Prunus persica*) cultivars at harvest and during fruit maturation. *Annals of Applied Biology*, 153 (1) 11-23. p.
- Anson N. M., Aura A. M., Selinheimo E., Mattila I., Poutanen K., Van Den Berg R., Havenaar R., Bast A., Haenen G. R. M. M. (2011): Bioprocessing of wheat bran in whole wheat bread increases the bioavailability of phenolic acids in men and exerts antiinflammatory effects ex vivo 1-3. *Journal of Nutrition*, 141 (1) 137-143. p.
- Apak R., Güclü K., Demirata B., Özyürek M., Celik S. E., Bektasoglu B., Berker K. I., Özyurt D. (2007): Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds with the CUPRAC assay. *Molecules*, 12 (7) 1496-1547. p.
- Appeldoorn M. M., Vincken J. P., Aura A. M., Hollman P. C. H., Gruppen H. (2009): Procyanidin dimers are metabolized by human microbiota with 2-(3,4-dihydroxyphenyl)acetic acid and 5-(3,4-dihydroxyphenyl)- γ -valerolactone as the major metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (3) 1084-1092. p.

- Asada K. (2006): Production and scavenging of reactive oxygen species in chloroplasts and their functions. *Plant Physiology*, 141 (2) 391-396. p.
- Atoui A. K., Mansouri A., Boskou G., Kefalas P. (2005): Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. *Food Chemistry*, 89 (1) 27-36. p.
- Azarova A. M., Lin R.-K., Tsai Y.-C., Lin C.-P., Lyu Y. L. (2010): Genistein induces topoisomerase IIbeta- and proteasome-mediated DNA sequence rearrangements: Implications in infant leukemia. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 399 (1) 66-71. p.
- Balogh E., Hegedűs A., Stefanovits-Bányai E. (2010): Application of and correlation among antioxidant and antiradical assays for characterizing antioxidant capacity of berries. *Scientia Horticulturae*, 125 (3) 332-336. p.
- Beekwilder J., Jonker H., Meesters P., Hall R. D., Van Der Meer I. M., De Vos C. H. R. (2005): Antioxidants in raspberry: On-line analysis links antioxidant activity to a diversity of individual metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (9) 3313-3320. p.
- Benzie I. F. F., Strain J. J. (1996): The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, 239 (1) 70-76. p.
- Berlett B. S., Stadtman E. (1997): Protein Oxidation in Aging, Disease, and Oxidative Stress. *The Journal of biological chemistry*, 272 (33) 20313-20316. p.
- Biesalski H. K. (1989): Comparative assessment of the toxicology of vitamin A and retinoids in man. *Toxicology*, 57 (2) 117-161. p.
- Block G., Patterson B., Subar A. (1992): Fruit, vegetables, and cancer prevention: A review of the epidemiological evidence. *Nutrition and Cancer*, 18 (1) 1-29. p.
- Bolling B. W., Blumberg J. B., Oliver Chen C. Y. (2010): The influence of roasting, pasteurisation, and storage on the polyphenol content and antioxidant capacity of California almond skins. *Food Chemistry*, 123 (4) 1040-1047. p.
- Bonerz D., Würth K., Dietrich H., Will F. (2007): Analytical characterization and the impact of ageing on anthocyanin composition and degradation in juices from five sour cherry cultivars. *European Food Research and Technology*, 224 (3) 355-364. p.
- Bowtell J. L., Sumners D. P., Dyer A., Fox P., Mileva K. N. (2011): Montmorency cherry juice reduces muscle damage caused by intensive strength exercise. *Medicine and Science in Sports and Exercise*, 43 (8) 1544-1551. p.
- Brancati F. I., Appel L. J., Seidler A. J., Whelton P. K. (1996): Effect of potassium supplementation on blood pressure in african americans on a low-potassium diet: A randomized, double-blind, placebo-controlled trial. *Archives of Internal Medicine*, 156 (1) 61-67. p.
- Buendía B. a., Allende A., Nicolás E., Alarcón J. J., Gil M. I. (2008): Effect of Regulated Deficit Irrigation and Crop Load on the Antioxidant Compounds of Peaches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (10) 3601-3608. p.
- Burkhardt S., Dun Xian T., Manchester L. C., Hardeland R., Reiter R. J. (2001): Detection and quantification of the antioxidant melatonin in Montmorency and Balaton tart cherries (*Prunus cerasus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (10) 4898-4902. p.
- Byers T., Perry G. (1992): Dietary Carotenes, Vitamin-C, and Vitamin-E as Protective Antioxidants in Human Cancers. *Annual Review of Nutrition*, 12 139-159. p.

- Campbell O. E., Padilla-Zakour O. I. (2013): Phenolic and carotenoid composition of canned peaches (*Prunus persica*) and apricots (*Prunus armeniaca*) as affected by variety and peeling. *Food Research International*, 54 (1) 448-455. p.
- Cantín C. M., Moreno M. A., Gogorcena Y. (2009): Evaluation of the Antioxidant Capacity, Phenolic Compounds, and Vitamin C Content of Different Peach and Nectarine [*Prunus persica* (L.) Batsch] Breeding Progenies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (11) 4586-4592. p.
- Carbonaro M., Mattera M. (2001): Polyphenoloxidase activity and polyphenol levels in organically and conventionally grown peach (*Prunus persica* L., cv. Regina bianca) and pear (*Pyrus communis* L., cv. Williams). *Food Chemistry*, 72 (4) 419-424. p.
- Carr A. C., Zhu B. Z., Frei B. (2000): Potential antiatherogenic mechanisms of ascorbate (vitamin C) and alpha-tocopherol (vitamin E). *Circulation Research*, 87 (5) 349-354. p.
- Cassidy A., Mukamal K. J., Liu L., Franz M., Eliassen A. H., Rimm E. B. (2013): High anthocyanin intake is associated with a reduced risk of myocardial infarction in young and middle-aged women. *Circulation*, 127 (2) 188-196. p.
- Cevallos-Casals B. A., Byrne D., Okie W. R., Cisneros-Zevallos L. (2006): Selecting new peach and plum genotypes rich in phenolic compounds and enhanced functional properties. *Food Chemistry*, 96 (2) 273-280. p.
- Clifford M. N. (2000): Chlorogenic acids and other cinnamates - Nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (7) 1033-1043. p.
- Clifford M. N., Johnston K. L., Knight S., Kuhnert N. (2003): Hierarchical scheme for LC-MS identification of chlorogenic acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (10) 2900-2911. p.
- Connor A. M., Luby J. J., Tong C. B. S., Finn C. E., Hancock J. F. (2002): Genotypic and environmental variation in antioxidant activity, total phenolic content, and anthocyanin content among blueberry cultivars. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 127 (1) 89-97. p.
- Cornelli U. (2009): Antioxidant use in nutraceuticals. *Clinics in Dermatology*, 27 (2) 175-194. p.
- Crozier A., Jaganath I. B., Clifford M. N. (2009): Dietary phenolics: Chemistry, bioavailability and effects on health. *Natural Product Reports*, 26 (8) 1001-1043. p.
- Cui E. J., Song N. Y., Shrestha S., Chung I. S., Kim J. Y., Jeong T. S., Baek N. I. (2012): Flavonoid glycosides from cowpea seeds (*Vigna sinensis* K.) inhibit LDL oxidation. *Food Science and Biotechnology*, 21 (2) 619-624. p.
- Cushman J. C., Bohnert H. J. (2000): Genomic approaches to plant stress tolerance. *Current Opinion in Plant Biology*, 3 (2) 117-124. p.
- Cushnie T. P. T., Lamb A. J. (2005): Antimicrobial activity of flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 26 (5) 343-356. p.
- Cuyckens F., Claeys M. (2004): Mass spectrometry in the structural analysis of flavonoids. *Journal of Mass Spectrometry*, 39 (1) 1-15. p.
- da Silva F. L., Escribano-Bailón M. T., Pérez Alonso J. J., Rivas-Gonzalo J. C., Santos-Buelga C. (2007): Anthocyanin pigments in strawberry. *LWT - Food Science and Technology*, 40 (2) 374-382. p.

- Damar I., Eksi A. (2012): Antioxidant capacity and anthocyanin profile of sour cherry (*Prunus cerasus* L.) juice. *Food Chemistry*, 135 (4) 2910-2914. p.
- Dani C., Oliboni L. S., Vanderlinde R., Bonatto D., Salvador M., Henriques J. A. P. (2007): Phenolic content and antioxidant activities of white and purple juices manufactured with organically- or conventionally-produced grapes. *Food and Chemical Toxicology*, 45 (12) 2574-2580. p.
- Dapkevicius A., van Beek T. A., Niederländer H. A. G. (2001): Evaluation and comparison of two improved techniques for the on-line detection of antioxidants in liquid chromatography eluates. *Journal of Chromatography A*, 912 (1) 73-82. p.
- Day A. J., Cañada F. J., Díaz J. C., Kroon P. A., McLauchlan R., Faulds C. B., Plumb G. W., Morgan M. R. A., Williamson G. (2000): Dietary flavonoid and isoflavone glycosides are hydrolysed by the lactase site of lactase phlorizin hydrolase. *FEBS Letters*, 468 (2-3) 166-170. p.
- Day A. J., DuPont M. S., Ridley S., Rhodes M., Rhodes M. J. C., Morgan M. R. A., Williamson G. (1998): Deglycosylation of flavonoid and isoflavonoid glycosides by human small intestine and liver B-glucosidase activity. *FEBS Letters*, 436 (1) 71-75. p.
- Díaz-García M. C., Obón J. M., Castellar M. R., Collado J., Alacid M. (2013): Quantification by UHPLC of total individual polyphenols in fruit juices. *Food Chemistry*, 138 (2-3) 938-949. p.
- Dieber-Rotheneder M., Puhl H., Waeg G., Striegl G., Esterbauer H. (1991): Effect of oral supplementation with D- α -tocopherol on the vitamin E content of human low density lipoproteins and resistance to oxidation. *Journal of Lipid Research*, 32 (8) 1325-1332. p.
- Dragovic-Uzelac V., Levaj B., Bursac D., Pedisic S., Radojicic I., Bisko A. (2007a): Total phenolics and antioxidant capacity assays of selected fruits. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 72 (4) 279-284. p.
- Dragovic-Uzelac V., Levaj B., Mrkic V., Bursac D., Boras M. (2007b): The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region. *Food Chemistry*, 102 (3) 966-975. p.
- El Attar T. M. A., Lin H. S. (1992): Effect of vitamin C and vitamin E on prostaglandin synthesis by fibroblasts and squamous carcinoma cells. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 47 (4) 253-257. p.
- Erdogan S., Erdemoglu S. (2011): Evaluation of polyphenol contents in differently processed apricots using accelerated solvent extraction followed by high-performance liquid chromatography-diode array detector. *International Journal of Food Sciences & Nutrition*, 62 (7) 729-739. p.
- Esteban M. A., Villanueva M. J., Lissarrague J. R. (2001): Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv Tempranillo (*Vitis vinifera* L) grape berries during ripening. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81 (4) 409-420. p.
- Esterbauer H., Gebicki J., Puhl H., Jürgens G. (1992): The role of lipid peroxidation and antioxidants in oxidative modification of LDL. *Free Radical Biology and Medicine*, 13 (4) 341-390. p.
- Etcheverry P., Grusak M. A., Fleige L. E. (2012): Application of in vitro bioaccessibility and bioavailability methods for calcium, carotenoids, folate, iron, magnesium, polyphenols, zinc and vitamins B6, B12, D, and E. *Frontiers in Physiology*, 3 p.

- Exarchou V., Fiamegos Y. C., van Beek T. A., Nanos C., Vervoort J. (2006): Hyphenated chromatographic techniques for the rapid screening and identification of antioxidants in methanolic extracts of pharmaceutically used plants. *Journal of Chromatography A*, 1112 (1-2) 293-302. p.
- Fahmi A. I., El-Shehawi A. M., Nagaty M. A. (2013): Antioxidant and antimutagenic activities of taif grape (*Vitis vinifera*) cultivars. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 9 (2) 102-117. p.
- Faller A. L. K., Fialho E. (2010): Polyphenol content and antioxidant capacity in organic and conventional plant foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23 (6) 561-568. p.
- Fang Y. Z., Yang S., Wu G. (2002): Free radicals, antioxidants, and nutrition. *Nutrition*, 18 (10) 872-879. p.
- Faniadis D., Drogoudi P. D., Vasilakakis M. (2010): Effects of cultivar, orchard elevation, and storage on fruit quality characters of sweet cherry (*Prunus avium* L.). *Scientia Horticulturae*, 125 (3) 301-304. p.
- Faust M., Surányi D. (2010): Origin and Dissemination of Cherry In *Horticultural Reviews*, John Wiley & Sons, Inc. 263-317. p.
- Fischer U. A., Carle R., Kammerer D. R. (2011): Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC-DAD-ESI/MSn. *Food Chemistry*, 127 (2) 807-821. p.
- Frankel E. N., Meyer A. S. (2000): The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (13) 1925-1941. p.
- Freedman J. E., Farhat J. H., Loscalzo J., Keaney Jr J. F. (1996): Alfa-Tocopherol inhibits aggregation of human platelets by a protein kinase C-dependent mechanism. *Circulation*, 94 (10) 2434-2440. p.
- García-Lafuente A., Guillamón E., Villares A., Rostagno M. A., Martínez J. A. (2009): Flavonoids as anti-inflammatory agents: implications in cancer and cardiovascular disease. *Inflammation Research*, 58 (9) 537-552. p.
- Gey K. F., Puska P., Jordan P., Moser U. K. (1991): Inverse correlation between plasma vitamin E and mortality from ischemic heart disease in cross-cultural epidemiology. *American Journal of Clinical Nutrition*, 53 (1 SUPPL.) 326S-334S. p.
- Gibellini L., Pinti M., Nasi M., Montagna J. P., De Biasi S., Roat E., Bertoncelli L., Cooper E. L., Cossarizza A. (2011): Quercetin and Cancer Chemoprevention. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2011 1-15. p.
- Gil M. I., Tomás-Barberán F. A., Hess-Pierce B., Kader A. A. (2002): Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (17) 4976-4982. p.
- Gollnick, H. P M., Hopfenm, Ller, W, Hemmes, C, Chun, S C., Schmid, C, Sundermeier, K, Biesalski, H K. Systemic beta carotene plus topical UV-sunscreen are an optimal protection against harmful effects of natural UV-sunlight : results of the Berlin-Eilath study. Montrouge, FRANCE: John Libbey Eurotext, 1996.

- Gollücke A. P. B., Ribeiro D. A. (2012): Use of grape polyphenols for promoting human health: A review of patents. *Recent Patents on Food, Nutrition and Agriculture*, 4 (1) 26-30. p.
- Goncalves B., Silva A. P., Moutinho-Pereira J., Bacelar E., Rosa E., Meyer A. S. (2007): Effect of ripeness and postharvest storage on the evolution of colour and anthocyanins in cherries (*Prunus avium* L.). *Food Chemistry*, 103 (3) 976-984. p.
- González-Cebrino F., Durán R., Delgado-Adámez J., Contador R., Ramírez R. (2013): Changes after high-pressure processing on physicochemical parameters, bioactive compounds, and polyphenol oxidase activity of red flesh and peel plum purée. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 20 34-41. p.
- González-Gómez D., Lozano M., Fernández-León M. F., Bernalte M. J., Ayuso M. C., Rodríguez A. B. (2010): Sweet cherry phytochemicals: Identification and characterization by HPLC-DAD/ESI-MS in six sweet-cherry cultivars grown in Valle del Jerte (Spain). *Journal of Food Composition and Analysis*, 23 (6) 533-539. p.
- Gu L., Kelm M. A., Hammerstone J. F., Beecher G., Holden J., Haytowitz D., Prior R. L. (2003): Screening of Foods Containing Proanthocyanidins and Their Structural Characterization Using LC-MS/MS and Thiolytic Degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (25) 7513-7521. p.
- Guimaraes R., Barros L., Duenas M., Carvalho A. M., Queiroz M. J. R. P., Santos-Buelga C., Ferreira I. C. F. R. (2013): Characterisation of phenolic compounds in wild fruits from Northeastern Portugal. *Food Chemistry*, 141 (4) 3721-3730. p.
- Gündüz K., Saracoglu O. (2012): Variation in total phenolic content and antioxidant activity of *Prunus cerasifera* Ehrh. selections from Mediterranean region of Turkey. *Scientia Horticulturae*, 134 88-92. p.
- Halász J., Pedryc A., Ercisli S., Yilmaz K. U., Hegedűs A. (2010): S-genotyping supports the genetic relationships between Turkish and Hungarian apricot germplasm. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 135 (5) 410-417. p.
- Halliwell B. (2000): The antioxidant paradox. *The Lancet*, 355 (9210) 1179-1180. p.
- Haminiuk C. W. I., Maciel G. M., Plata-Oviedo M. S. V., Peralta R. M. (2012): Phenolic compounds in fruits – an overview. *International Journal of Food Science and Technology*, 47 (10) 2023-2044. p.
- Hampton M. B., Orrenius S. (1998): Redox regulation of apoptotic cell death in the immune system. *Toxicology Letters*, 102-103 (0) 355-358. p.
- Harnly J. M., Bhagwat S., Long-Ze L. (2007): Profiling methods for the determination of phenolic compounds in foods and dietary supplements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389 (1) 47-61. p.
- Heald C. L., Ritchie M. R., Bolton-Smith C., Morton M. S., Alexander F. E. (2007): Phyto-oestrogens and risk of prostate cancer in Scottish men. *British Journal of Nutrition*, 98 (2) 388-396. p.
- Hegedűs A., Balogh E., Engel R., Sipos B. Z., Papp J., Blázovics A., Stefanovits-Bányai E. (2008): Comparative nutrient element and antioxidant characterization of berry fruit species and cultivars grown in Hungary. *HortScience*, 43 (6) 1711-1715. p.
- Hegedűs A., Engel R., Abrankó L., Balogh E., Blázovics A., Hermán R., Halász J., Ercisli S., Pedryc A., Stefanovits-Bányai É. (2010): Antioxidant and Antiradical Capacities in Apricot (*Prunus armeniaca* L.) Fruits: Variations from Genotypes, Years, and Analytical Methods. *Journal of Food Science*, 75 (9) C722-C730. p.

- Hegedűs A., Szabó Z., Nyéki J., Halász J. (2006): Molecular analysis of S-haplotypes in peach, a self-compatible *Prunus* species. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 131 (6) 738-743. p.
- Hegedűs A., Taller D., Papp N., Szikriszt B., Ercisli S., Halász J., Stefanovits-Bányai É. (2013): Fruit antioxidant capacity and self-incompatibility genotype of Ukrainian sweet cherry (*Prunus avium* L.) cultivars highlight their breeding prospects. *Euphytica*, 191 (1) 153-164. p.
- Hennekens C. H., Buring J. E., Manson J. E., Stampfer M., Rosner B., Cook N. R., Belanger C., LaMotte F., Gaziano J. M., Ridker P. M., Willett W., Peto R. (1996): Lack of Effect of Long-Term Supplementation with Beta Carotene on the Incidence of Malignant Neoplasms and Cardiovascular Disease. *New England Journal of Medicine*, 334 (18) 1145-1149. p.
- Hokkanen J., Mattila S., Jaakola L., Pirttilä A. M., Tolonen A. (2009): Identification of phenolic compounds from lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.), Bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and Hybrid Bilberry (*Vaccinium x intermedium* Ruthe L.) Leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (20) 9437-9447. p.
- Hollman P. C. H., Buijsman M. N. C. P., Van Gameren Y., Cnossen E. P. J., De Vries J. H. M., Katan M. B. (1999): The sugar moiety is a major determinant of the absorption of dietary flavonoid glycosides in man. *Free Radical Research*, 31 (6) 569-573. p.
- Hollman P. C. H., van Trijp J. M. P., Buysman M. N. C. P., v.d. Gaag M. S., Mengelers M. J. B., de Vries J. H. M., Katan M. B. (1997a): Relative bioavailability of the antioxidant flavonoid quercetin from various foods in man. *FEBS Letters*, 418 (1-2) 152-156. p.
- Hollman P. C. H., van Trijp J. M. P., Mengelers M. J. B., de Vries J. H. M., Katan M. B. (1997b): Bioavailability of the dietary antioxidant flavonol quercetin in man. *Cancer Letters*, 114 (1-2) 139-140. p.
- Horváth C. (2010): Lehetőségek és valóság. *Kertészet és Szőlészet*, 59 (33) 16-17. p.
- Howatson G., Bell P. G., Tallent J., Middleton B., McHugh M. P., Ellis J. (2012): Effect of tart cherry juice (*Prunus cerasus*) on melatonin levels and enhanced sleep quality. *European Journal of Nutrition*, 51 (8) 909-916. p.
- Hrotkó K. Cseresznye és meggy. Budapest: Mezőgazda Kiadó, 2003.
- Huang D., Boxin O. U., Prior R. L. (2005): The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (6) 1841-1856. p.
- Hussain P. R., Chatterjee S., Variyar P. S., Sharma A., Dar M. A., Wani A. M. (2013): Bioactive compounds and antioxidant activity of gamma irradiated sun dried apricots (*Prunus armeniaca* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, 30 (2) 59-66. p.
- Hvattum E., Ekeberg D. (2003): Study of the collision-induced radical cleavage of flavonoid glycosides using negative electrospray ionization tandem quadrupole mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 38 (1) 43-49. p.
- Jakobek L., Šeruga M., Šeruga B., Novak I., Medvidović-Kosanović M. (2009a): Phenolic compound composition and antioxidant activity of fruits of *Rubus* and *Prunus* species from Croatia. *International Journal of Food Science and Technology*, 44 (4) 860-868. p.
- Jakobek L., Seruga M., Voca S., Sindrak Z., Dobricevic N. (2009b): Flavonol and phenolic acid composition of sweet cherries (cv. Lapins) produced on six different vegetative rootstocks. *Scientia Horticulturae*, 123 (1) 23-28. p.

- Jialal I., Fuller C. J. (1995): Effect of vitamin E, vitamin C and beta-carotene on LDL oxidation and atherosclerosis. *The Canadian journal of cardiology*, 11 Suppl G 97G-103G. p.
- Johnston C. S., Retrum K. R., Srilakshmi J. C. (1992): Antihistamine effects and complications of supplemental vitamin C. *Journal of the American Dietetic Association*, 92 (8) 988-989. p.
- Kang S. A., Jang Y. J., Park H. (1998): In vivo dual effects of vitamin C on paraquat-induced lung damage: Dependence on released metals from the damaged tissue. *Free Radical Research*, 28 (1) 93-107. p.
- Kelebek H., Selli S. (2011): Evaluation of chemical constituents and antioxidant activity of sweet cherry (*Prunus avium* L.) cultivars. *International Journal of Food Science and Technology*, 46 (12) 2530-2537. p.
- Keogh J. B., McInerney J., Clifton P. M. (2007): The effect of milk protein on the bioavailability of cocoa polyphenols. *Journal of Food Science*, 72 (3) S230-S233. p.
- Khallouki F., Haubner R., Hull W. E., Erben G., Spiegelhalder B., Bartsch H., Owen R. W. (2007): Isolation, purification and identification of ellagic acid derivatives, catechins, and procyanidins from the root bark of *Anisophyllea dichostyla* R. Br. *Food and Chemical Toxicology*, 45 (3) 472-485. p.
- Khoo G. M., Clausen M. R., Pedersen B. H., Larsen E. (2011): Bioactivity and total phenolic content of 34 sour cherry cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24 (6) 772-776. p.
- Kim D. O., Ho J. H., Young J. K., Hyun S. Y., Lee C. Y. (2005): Sweet and sour cherry phenolics and their protective effects on neuronal cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (26) 9921-9927. p.
- Kirakosyan A., Seymour E. M., Llanes D. E. U., Kaufman P. B., Bolling S. F. (2009): Chemical profile and antioxidant capacities of tart cherry products. *Food Chemistry*, 115 (1) 20-25. p.
- Koleva I. I., Niederländer H. A. G., van Beek T. A. (2001): Application of ABTS Radical Cation for Selective On-Line Detection of Radical Scavengers in HPLC Eluates. *Analytical Chemistry*, 73 (14) 3373-3381. p.
- Koushik A., Hunter D. J., Spiegelman D., Beeson W. L., van den Brandt P. A., Buring J. E., Calle E. E., Cho E., Fraser G. E., Freudenheim J. L., Fuchs C. S., Giovannucci E. L., Goldbohm R. A., Harnack L., Jacobs D. R., Kato I., Krogh V., Larsson S. C., Leitzmann M. F., Marshall J. R., McCullough M. L., Miller A. B., Pietinen P., Rohan T. E., Schatzkin A., Sieri S., Virtanen M. J., Wolk A., Zeleniuch-Jacquotte A., Zhang S. M., Smith-Warner S. A. Fruits, Vegetables, and Colon Cancer Risk in a Pooled Analysis of 14 Cohort Studies. 1471-1483, 2007.
- KSH (2011): A fontosabb gyümölcsfélék termesztése és felhasználása (2009–). *Központi Statisztikai Hivatal, Budapest*, p.
- Kutschera M., Engst W., Blaut M., Braune A. (2011): Isolation of catechin-converting human intestinal bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 111 (1) 165-175. p.
- Kwon S. H., Kang M. J., Huh J. S., Ha K. W., Lee J. R., Lee S. K., Lee B. S., Han I. H., Lee M. S., Lee M. W., Lee J., Choi Y. W. (2007): Comparison of oral bioavailability of genistein and genistin in rats. *International Journal of Pharmaceutics*, 337 (1-2) 148-154. p.

- Lai J.-P., Lim Y. H., Su J., Shen H.-M., Ong C. N. (2007): Identification and characterization of major flavonoids and caffeoylquinic acids in three Compositae plants by LC/DAD-APCI/MS. *Journal of Chromatography B*, 848 (2) 215-225. p.
- Law M. R., Morris J. K. (1998): By how much does fruit and vegetable consumption reduce the risk of ischaemic heart disease? *European journal of clinical nutrition*, 52 (8) 549-556. p.
- Leccese A., Bartolini S., Viti R. (2008): Total antioxidant capacity and phenolics content in fresh apricots. *Acta Alimentaria*, 37 (1) 65-76. p.
- Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. E. (2005): Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 88 1269-1278. p.
- Lenton K. J., Sané A. T., Therriault H., Cantin A. M., Payette H., Wagner J. R. (2003): Vitamin C augments lymphocyte glutathione in subjects with ascorbate deficiency. *American Journal of Clinical Nutrition*, 77 (1) 189-195. p.
- Letan A. (1966): The Relation of Structure to Antioxidant Activity of Quercetin and Some of Its Derivatives I. Primary Activity. *Journal of Food Science*, 31 (4) 518-523. p.
- Levaj B., Dragović-Uzelac V., Delonga K., Kovačević Ganić K., Banović M., Bursać Kovačević D. (2010): Polyphenols and Volatiles in Fruits of Two Sour Cherry Cultivars, Some Berry Fruits and Their Jams *Food Technology and Biotechnology*, 48 (4) 538-547. p.
- Limer J. L., Speirs V. (2004): Phyto-oestrogens and breast cancer chemoprevention. *Breast Cancer Research*, 6 (3) 119-127. p.
- Liu C. Q., Chen X. S., Wang J. Z., Chen X. L., Wang H. B., Tian C. P., Wu C. J. (2008): Studies on genetic diversity of phenotypic traits in wild Myrobalan plum (*Prunus cerasifera* Ehrh.). *Acta Horticulturae Sinica*, 35 (9) 1261-1268. p.
- Liu R. H. (2003): Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. *American Journal of Clinical Nutrition*, 78 (3 SUPPL.) 517S-520S. p.
- Long J. A., Evans H. M. (1922): The oestrous cycle in the rat and its associated phenomena. *Memories of University of California*, 6 1-148. p.
- López-Vargas J. H., Fernández-López J., Pérez-Álvarez J. A., Viuda-Martos M. (2013): Chemical, Physico-chemical, Technological, Antibacterial and antioxidant properties of dietary fiber powder obtained from yellow passion fruit (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) co-products. *Food Research International*, 51 (2) 756-763. p.
- Lozano M., Vidal-Aragón M. C., Hernández M. T., Ayuso M. C., Bernalte M. J., García J., Velardo B. (2009): Physicochemical and nutritional properties and volatile constituents of six Japanese plum (*Prunus salicina* Lindl.) cultivars. *European Food Research and Technology*, 228 (3) 403-410. p.
- Lugasi A. (2000): Élelmiszer eredetű flavonoidok potenciális egészségvédő hatása. *Orvosi Hetilap*, 141 1751-1760. p.
- Lugasi A., Blázovics A. Az egészséges táplálkozás tudományos alapjai. 4. számú útmutató az egészség megőrzéséhez. Budapest: Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, 2001.
- Mády R., Szalay L. Kajszi. szerk. B. P. és Szalay L. Budapest: Mezőgazda Kiadó, 2003.

- Magee P. J., Rowland I. R. (2004): Phyto-oestrogens, their mechanism of action: current evidence for a role in breast and prostate cancer. *British Journal of Nutrition*, 91 (04) 513-531. p.
- Manach C., Williamson G., Morand C., Scalbert A., Rémésy C. (2005): Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81 (1 Suppl) 230S-242S. p.
- Meydan S. N., Beharka A. A. (1998): Recent Developments in Vitamin E and Immune Response. *Nutrition Reviews*, 56 (1) S49-S58. p.
- Miene C., Weise A., Gleis M. (2011): Impact of Polyphenol Metabolites Produced by Colonic Microbiota on Expression of COX-2 and GSTT2 in Human Colon Cells (LT97). *Nutrition and Cancer*, 63 (4) 653-662. p.
- Miller N. J., Rice-Evans C., Davies M. J., Gopinathan V., Milner A. (1993): A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clinical Science*, 84 (4) 407-412. p.
- Milner J. A., Romagnolo, D.F., Ross, A.C. (2010): Vitamin A In *Bioactive compounds and cancer*, szerk. Milner J. A., Romagnolo, D.F. , Humana Press 335–356. p. New York.
- Mittler R. (2002): Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends in Plant Science*, 7 (9) 405-410. p.
- Montevecchi G., Vasile Simone G., Masino F., Bignami C., Antonelli A. (2012): Physical and chemical characterization of Pescabivona, a Sicilian white flesh peach cultivar [*Prunus persica* (L.) Batsch]. *Food Research International*, 45 (1) 123-131. p.
- Moran J., Becana M., Iturbe-Ormaetxe I. a., Frechilla S., Klucas R., Aparicio-Tejo P. (1994): Drought induces oxidative stress in pea plants. *Planta*, 194 (3) 346-352. p.
- Mozetic B., Simcic M., Trebse P. (2006): Anthocyanins and hydroxycinnamic acids of Lambert Compact cherries (*Prunus avium* L.) after cold storage and 1-methylcyclopropene treatment. *Food Chemistry*, 97 (2) 302-309. p.
- Mulabagal V., Lang G. A., Dewitt D. L., Dalavoy S. S., Nair M. G. (2009): Anthocyanin content, lipid peroxidation and cyclooxygenase enzyme inhibitory activities of sweet and sour Cherries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (4) 1239-1246. p.
- Munzuroglu O., Karatas F., Geckil H. (2003): The vitamin and selenium contents of apricot fruit of different varieties cultivated in different geographical regions. *Food Chemistry*, 83 (2) 205-212. p.
- Müller L., Fröhlich K., Böhm V. (2011): Comparative antioxidant activities of carotenoids measured by ferric reducing antioxidant power (FRAP), ABTS bleaching assay (alfaTEAC), DPPH assay and peroxy radical scavenging assay. *Food Chemistry*, 129 (1) 139-148. p.
- Negre-Salvayre A., Salvayre R. (1992): Quercetin prevents the cytotoxicity of oxidized LDL on lymphoid cell lines. *Free Radical Biology and Medicine*, 12 (2) 101-106. p.
- Nicklett E. J., Semba R. D., Xue Q. L., Tian J., Sun K., Cappola A. R., Simonsick E. M., Ferrucci L., Fried L. P. (2012): Fruit and vegetable intake, physical activity, and mortality in older community-dwelling women. *Journal of the American Geriatrics Society*, 60 (5) 862-868. p.
- Niki E. (2002): Antioxidant activity: are we measuring it correctly? *Nutrition*, 18 (6) 524-525. p.

- Niki E., Minamisawa S., Oikawa M., Komuro E., Krinsky N., Bertram J., Pryor W. (1993): Membrane damage from lipid oxidation induced by free radicals and cigarette smoke. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 686 29-38. p.
- Nyéki J., Soltész M., Szabó Z. Fajtatársítás a gyümölcส์sültetvényekben. Budapest: Mezőgazda Kiadó, 2002.
- Nyéki J., Soltész M., Szabó Z. Intenzív cseresznyetermesztés. Debrecen: Debreceni Egyetem, AGTC Kutatási és Fejlesztési Intézet, Kecskeméti Főiskola, Kertészeti Főiskolai Kar, 2011.
- Omenn G. S., Goodman G. E., Thornquist M. D., Balmes J., Cullen M. R., Glass A., Keogh J. P., Meyskens F. L., Valanis B., Williams J. H., Barnhart S., Hammar S. (1996): Effects of a Combination of Beta Carotene and Vitamin A on Lung Cancer and Cardiovascular Disease. *New England Journal of Medicine*, 334 (18) 1150-1155. p.
- Ozturk B., Kucuker E., Karaman S., Ozkan Y. (2012): The effects of cold storage and aminoethoxyvinylglycine (AVG) on bioactive compounds of plum fruit (*Prunus salicina* Lindell cv. 'Black Amber'). *Postharvest Biology and Technology*, 72 35-41. p.
- Padayatty S. J., Katz A., Wang Y., Eck P., Kwon O., Lee J. H., Chen S., Corpe C., Dutta A., Dutta S. K., Levine M. (2003): Vitamin C as an antioxidant: Evaluation of its role in disease prevention. *Journal of the American College of Nutrition*, 22 (1) 18-35. p.
- Papp N., Szilvássy B., Abrankó L., Szabó T., Pfeiffer P., Szabó Z., Nyéki J., Ercisli S., Stefanovits-Bányai É., Hegedűs A. (2010): Main quality attributes and antioxidants in Hungarian sour cherries: Identification of genotypes with enhanced functional properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 45 (2) 395-402. p.
- Pastor-Valero M., Fletcher A. E., De Stavola B. L., Vioque J., Alepuz V. C. (2002): Vitamin C is associated with reduced risk of cataract in a Mediterranean population. *Journal of Nutrition*, 132 (6) 1299-1306. p.
- Pék Z., Daood H., Lugasi A., Fenyvesi L., Helyes L. (2014): Visible reflectance and content os isomeric ratio of lycopene in commercial and elevated lycopene tomato varieties by different techbological traits. *Acta Alimentaria*, 43 (1) 105-112. p.
- Peñalosa J. M., Cadahia C., Sarro M. J., Masaguer A. (1994): Improvement of strawberry nutrition in sandy soils by addition of manure, calcium and magnesium. *Journal of Plant Nutrition*, 17 (1) 147-153. p.
- Perabo F. G. E., Von Löw E. C., Ellinger J., Von Rücker A., Müller S. C., Bastian P. J. (2008): Soy isoflavone genistein in prevention and treatment of prostate cancer. *Prostate Cancer & Prostatic Diseases*, 11 (1) 6-12. p.
- Pérez-Bonilla M., Salido S., van Beek T. A., Linares-Palomino P. J., Altarejos J., Nogueras M., Sánchez A. (2006): Isolation and identification of radical scavengers in olive tree (*Olea europaea*) wood. *Journal of Chromatography A*, 1112 (1-2) 311-318. p.
- Perez-Vizcaino F., Duarte J. (2010): Flavonols and cardiovascular disease. *Molecular Aspects of Medicine*, 31 (6) 478-494. p.
- Piccolella S., Fiorentino A., Pacifico S., D'Abrosca B., Uzzo P., Monaco P. (2008): Antioxidant Properties of Sour Cherries (*Prunus cerasus* L.): Role of Colorless Phytochemicals from the Methanolic Extract of Ripe Fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (6) 1928-1935. p.
- Popov I. N., Lewin G. (1994): Photochemiluminescent detection of antiradical activity.2. Testing nonenzymic water-soluble antioxidants. *Free Radical Biology and Medicine*, 17 (3) 267-271. p.

- Popov I. N., Lewin G. (1996): Photochemiluminescent detection of antiradical activity .4. Testing of lipid-soluble antioxidants. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 31 (1-2) 1-8. p.
- Price A. H., Atherton N. M., Hendry G. A. F. (1989): Plants Under Drought-Stress Generate Activated Oxygen. *Free Radical Research*, 8 (1) 61-66. p.
- Prior R. L., Cao G. (1999): In vivo total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods1. *Free Radical Biology and Medicine*, 27 (11-12) 1173-1181. p.
- Puupponen-Pimia R., Nohynek L., Alakomi H. L., Oksman-Caldentey K. M. (2005): Bioactive berry compounds - Novel tools against human pathogens. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 67 (1) 8-18. p.
- Rando R. R. (1990): The chemistry vitamin A and vision. *Angewandte Chemie - International Edition in English*, 29 (5) 461-480. p.
- Rebouche C. J. (1991): Ascorbic acid and carnitine biosynthesis. *American Journal of Clinical Nutrition*, 54 (6 SUPPL.) 1147S-1152S. p.
- Rein M. J., Renouf M., Cruz-Hernandez C., Actis-Goretta L., Thakkar S. K., da Silva Pinto M. (2012): Bioavailability of bioactive food compounds: A challenging journey to bioefficacy. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 75 (3) 588-602. p.
- Remorini D., Tavarini S., Degl'Innocenti E., Loreti F., Massai R., Guidi L. (2008): Effect of rootstocks and harvesting time on the nutritional quality of peel and flesh of peach fruits. *Food Chemistry*, 110 (2) 361-367. p.
- Rice-Evans C. A., Miller N. J., Paganga G. (1996): Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20 (7) 933-956. p.
- Robbins R. C. (1966): Effect of vitamin C and flavonoids on blood cell aggregation and capillary resistance. *International Journal of Vitamin Research*, 36 (1) 10-15. p.
- Rowe P. M. (1996): Beta-carotene takes a collective beating. *Lancet*, 347 (8996) 249. p.
- Ruiz D., Egea J., Gil M. I., Tomás-Barberán F. A. (2005): Characterization and quantitation of phenolic compounds in new apricot (*Prunus armeniaca* L.) varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (24) 9544-9552. p.
- Scalzo J., Politi A., Pellegrini N., Mezzetti B., Battino M. (2005): Plant genotype affects total antioxidant capacity and phenolic contents in fruit. *Nutrition*, 21 (2) 207-213. p.
- Seeram N. P., Momin R. A., Nair M. G., Bourquin L. D. (2001): Cyclooxygenase inhibitory and antioxidant cyanidin glycosides in cherries and berries. *Phytomedicine*, 8 (5) 362-369. p.
- Serrano M., Guillen F., Martinez-Romero D., Castillo S., Valero D. (2005): Chemical Constituents and Antioxidant Activity of Sweet Cherry at Different Ripening Stages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (7) 2741-2745. p.
- Shi J., Le Maguer M. (2000): Lycopene in tomatoes: Chemical and physical properties affected by food processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40 (1) 1-42. p.
- Shui G., Leong L. P. (2004): Analysis of polyphenolic antioxidants in star fruit using liquid chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1022 (1-2) 67-75. p.
- Silva M. M., Santos M. R., Caroco G., Rocha R., Justino G., ccedilalo, Mira L. (2002): Structure-antioxidant Activity Relationships of Flavonoids: A Re-examination. *Free Radical Research*, 36 (11) 1219-1227. p.

- Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventós R. M., Lester P. (1999): Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299 152-178. p.
- Singleton V. L., Rossi J. A., Jr. (1965): Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic- Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16 (3) 144-158. p.
- Smirnoff N. (1998): Plant resistance to environmental stress. *Current Opinion in Biotechnology*, 9 (2) 214-219. p.
- Sochor J., Zitka O., Skutkova H., Pavlik D., Babula P., Krska B., Horna A., Adam V., Provaznik I., Kizek R. (2010): Content of phenolic compounds and antioxidant capacity in fruits of apricot genotypes. *Molecules*, 15 (9) 6285-6305. p.
- Soltész M. Gyümölcsfajta-ismeret és -használat Budapest: Mezőgazda Kiadó, 2001.
- Steinmetz K. A., Potter J. D. (1996): Vegetables, Fruit, and Cancer Prevention: A Review. *Journal of the American Dietetic Association*, 96 (10) 1027-1039. p.
- Szabó Z. (2011): Pogácsabarack. *Kertészet és Szőlészet*, 14 18-19. p.
- Szabó Z., Nyéki J. (1988): Kajszi-, cseresznye- és meggyfajták fagykárosodása. *Gyümölcs – Inform*, 10 (1) 15-19. p.
- Szalay L., Mády R., Nagy Á. (2005): Kajszi fajtahasználat Magyarországon. *Kertgazdaság*, 37 (3) 36-48. p.
- Szalay L., Timon B., Gyökös I. G. (2013): Az őszibarack fajtahasználatának változásai. *Agrofórum*, 48 22-25. p.
- Tappel A. L. (1972): Vitamin E and free radical peroxidation of lipids. *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 203 12-28. p.
- Temple N., Burkitt D., Temple N. (1994): Vitamins and Minerals in Cancer, Hypertension, and Other Diseases In *Western Diseases*, Humana Press 209-235. p.
- Tomás-Barberán F. A., Gil M. I., Cremin P., Waterhouse A. L., Hess-Pierce B., Kader A. A. (2001): HPLC - DAD - ESIMS analysis of phenolic compounds in nectarines, peaches, and plums. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (10) 4748-4760. p.
- Tóth M. Gyümölcsfaj- és fajtaismeret. Budapest: Budapesti Corvinus Egyetem, 2009.
- Toydemir G., Capanoglu E., Gomez Roldan M. V., de Vos R. C. H., Boyacioglu D., Hall R. D., Beekwilder J. (2013): Industrial processing effects on phenolic compounds in sour cherry (*Prunus cerasus* L.) fruit. *Food Research International*, 53 (1) 218-225. p.
- Tzeng C. W., Yen F. L., Wu T. H., Ko H. H., Lee C. W., Tzeng W. S., Lin C. C. (2011): Enhancement of dissolution and antioxidant activity of kaempferol using a nanoparticle engineering process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (9) 5073-5080. p.
- Usenik V., Fabcic J., Stampar F. (2008): Sugars, organic acids, phenolic composition and antioxidant activity of sweet cherry (*Prunus avium* L.). *Food Chemistry*, 107 (1) 185-192. p.
- Van't Veer P., Jansen M. C., Klerk M., Kok F. J. (2000): Fruits and vegetables in the prevention of cancer and cardiovascular disease. *Public Health Nutrition*, 3 (1) 103-107. p.
- van der Sluis A. A., Dekker M., de Jager A., Jongen W. M. F. (2001): Activity and Concentration of Polyphenolic Antioxidants in Apple: Effect of Cultivar, Harvest Year, and Storage Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (8) 3606-3613. p.

- Van Duynhoven J., Vaughan E. E., Jacobs D. M., Kemperman R. A., Van Velzen E. J. J., Gross G., Roger L. C., Possemiers S., Smilde A. K., Doré J., Westerhuis J. A., Van De Wiele T. (2011): Metabolic fate of polyphenols in the human superorganism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108 (SUPPL. 1) 4531-4538. p.
- Van Gossum A., Kurian R., Whitwell J., Jeejeebhoy K. N. (1988): Decrease in lipid peroxidation measured by breath pentane output in normals after oral supplementation with vitamin E. *Clinical Nutrition*, 7 (1) 53-57. p.
- Varma S. D., Srivastava V. K., Richards R. D. (1982): Photoperoxidation in lens and cataract formation: Preventive role of superoxide dismutase, catalase and vitamin C. *Ophthalmic Research*, 14 (3) 167-175. p.
- Veres Z., Domokos-Szabolcsy É., Koroknai J., Dudás L., I. H., Nyéki J., Fári M. G. (2003): Hungarian fruits and vegetables of high antioxidant activity as functional foods (Review article). *International Journal of Horticultural Science*, 9 13-21. p.
- Veres Z., Holb I., Nyéki J., Szabó Z., Remenyik J., Fári G. M. (2006): High antioxidant and anthocyanin contents of sour cherry cultivars may benefit the human health: international and Hungarian achievements on phytochemicals. *International Journal of Horticultural Science*, 12 (3) 45-47. p.
- Veres Z., Remenyik J., Nyéki J., Szabó Z., Popovics L., Holb I., Fári G. M. (2005): A meggy (*Prunus cerasus*) bioaktív anyagai (különös tekintettel az antioxidáns aktivitásra és antioxidáns sűrűségére) *Agrártudományi közlemények*, 17 83-87. p.
- Viana M., Barbas C., Bonet B., Bonet M. V., Castro M., Fraile M. V., Herrera E. (1996): In vitro effects of a flavonoid-rich extract on LDL oxidation. *Atherosclerosis*, 123 (1-2) 83-91. p.
- Vizzotto M., Cisneros-Zevallos L., Byrne D. H., Ramming D. W., Okie W. R. (2007): Large variation found in the phytochemical and antioxidant activity of peach and plum germplasm. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 132 (3) 334-340. p.
- Wall M. E. (1992): Antimutagenic agents from natural products. *Journal of Natural Products*, 55 (11) 1561-1568. p.
- Wang S. Y., Lin H. S. (2003): Compost as a Soil Supplement Increases the Level of Antioxidant Compounds and Oxygen Radical Absorbance Capacity in Strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (23) 6844-6850. p.
- Wang S. Y., Zheng W., Galletta G. J. (2002): Cultural System Affects Fruit Quality and Antioxidant Capacity in Strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (22) 6534-6542. p.
- Wang W., Vinocur B., Altman A. (2003): Plant responses to drought, salinity and extreme temperatures: towards genetic engineering for stress tolerance. *Planta*, 218 (1) 1-14. p.
- Wang Y., Chen X., Zhang Y., Chen X. (2012): Antioxidant Activities and Major Anthocyanins of Myrobalan Plum (*Prunus cerasifera* Ehrh.). *Journal of Food Science*, 77 (4) C388-C393. p.
- Watson R. R., Leonard T. K. (1986): Selenium and vitamins, A, E, and C: Nutrients with cancer prevention properties. *Journal of the American Dietetic Association*, 86 (4) 505-510. p.

- Weber P., Bendich A., Schalch W. (1996): Vitamin C and human health - A review of recent data relevant to human requirements. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 66 (1) 19-30. p.
- Willett W. (1995): Diet, nutrition, and avoidable cancer. *Environmental Health Perspectives*, 103 (SUPPL. 8) 165-170. p.
- Willett W. (2008a): Nutrition and cancer: The search continues. *Nutrition and Cancer*, 60 (5) 557-559. p.
- Willett W. (2008b): Overview and perspective in human nutrition. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 17 (SUPPL. 1) 1-4. p.
- Woisky R., Salatino A. (1998): Analysis of propolis: some parameters and procedures for chemical quality control. *Journal of Apicultural Research*, 37 99-105. p.
- Yang C. S., Sang S., Lambert J. D., Lee M. J. (2008): Bioavailability issues in studying the health effects of plant polyphenolic compounds. *Molecular Nutrition and Food Research*, 52 (SUPPL. 1) S139-S151. p.
- Zhu J.-K., Hasegawa P. M., Bressan R. A., Bohnert H. J. (1997): Molecular Aspects of Osmotic Stress in Plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 16 (3) 253-277. p.
- Zulueta A., Esteve M. J., Frígola A. (2009): ORAC and TEAC assays comparison to measure the antioxidant capacity of food products. *Food Chemistry*, 114 (1) 310-316. p.

12 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Dolgozatom elkészítéséhez rengeteg ember nyújtott segítséget. Elsőként Stefanovitsné Dr. Bányai Éva Tanárnőnek szeretném megköszönni azt a rengeteg türelmet, tanítást, iránymutatást és támogatást, amit az elmúlt lassan tíz évben kaptam. Tanárnő nélkül nem tartanék ott, ahol most vagyok. Nagyon remélem, hogy még sok-sok évig lesz szerencsém Tanárnőtől tanulni.

Köszönöm szépen Dr. Hegedűs Attilának, örökös témavezetőmnek, hogy az elmúlt években fáradhatatlanul, és töretlen lelkesedéssel segítette fejlődésemet. Kedves Attila! Tudom, hogy sok munkát és fejtörést okoztam, de remélem, hogy egyre többet tudok ebből a sok-sok jóból viszonzni Neked. Nagyon szépen köszönök mindent!

Köszönettel tartozom Dr. Szabó Zoltánnak és Dr. Nyéki Józsefnek, hogy segítségével PhD hallgatóként folytathattam tanulmányaimat, és igyekeztek minden segítséget megadni munkámhoz. Köszönöm továbbá Dr. Szabó Tibornak (Újfehértói Gyümölcstermesztési Kutató és Szaktanácsadó Kht.), Szőke Ferencnek, a Morello Kft.-nek (Veszprém) az Alma 2000 Kft.-nek (Nagykutas), a Siófoki Gyümölcstermesztési Zrt.-nek (Siófok), a North-Cot Kft.-nek (Boldogkőváralja) és a Balaton Fruit Kft.-nek (Balatonvilágos) a vizsgálatba vont rengeteg gyümölcsöt.

Köszönöm Dr. Fodor Péternek, hogy a BCE Alkalmazott Kémia Tanszék vezetőjeként lehetővé tette, hogy a Tanszéken végezhessem a kutatásom. Külön köszönöm, hogy mindig saját hallgatójaként tekintett rám is. Köszönettel tartozom Dr. Abrankó Lászlónak, aki önzetlenül segítette munkámat, és akitől olyan rövid idő alatt is rengeteget tanultam. Köszönöm a sok szeretetet és segítséget az Alkalmazott Kémia Tanszék minden dolgozójának, akik azóta is támogatják és egyengetik mindennapjaim. Külön köszönöm Dr. Fodor Mariettának, hogy társtémavezetőként is segíti oktatói munkámat, és bármennyire el van árasztva javíthatatlan dolgozatokkal az irodája, mindig kész megoldani a számomra megoldhatatlannak tűnő Neptun problémákat. Köszönöm PhD hallgató társaimnak, Tominak, Petinek, Anikának, Jocinak, Ádámnak, Orsinak, Andinak, Dalmának, Anitának és legfőképpen Blankának a segítséget, támogatást és a sok-sok nevetést. Köszönöm hallgatóimnak, Kapás

Mariannak és Gergely Anitának a mérésekben nyújtott segítségüket és türelmüket, amivel kezdeti témavezetői botladozásaimat viselték.

Köszönöm Dr. Remenyik Juditnak és Nemes Andreának a fotokemilumineszcenciás mérésekben nyújtott segítségét. Hálás köszönettel tartozom Dr. Blázovics Annának, Dr. Fébel Hedvignek és Dr. Szentmihályi Klárának, akik annyi tapasztalat és elért eredmény után is képesek az optimálisnak nem nevezhető körülmények között is reggeltől estig fáradhatatlanul dolgozni. Kívánom, hogy még sok fiatal -a szakmai tudásukon felül- láthassa ezt Önöktől, és tanulhasson a munkához való hozzáállásról.

Querida Sofía, querría darte gracias por todo. Tú eres toda que necesita una estudiante extranjera quien no habla español y no sabe nada de una tecnica nueva. No puedo imaginar algien más perfecta. Guardo recuerdos muy bonitos sobre nuestro cuatro meses juntos. Joaquín, muchas gracias por darme oportunidad por trabajar en tu departamento. Estudiaba muchísimo durante esto tiempo. Y Alfonso, a tí te deseo un ayudante tan amable y alegre como tú. Me significaba mucho pasar tiempo contigo. Espero que estudies mucho sobre tus cacharros en Portugal.

Köszönöm családomnak, apukámnak, nagyszüleimnek a támogatást, hogy időről időre rám pirítottak. Ezúton üzenem a két öcsémnek, hogy köszönöm aggódásuk, de boldog vagyok, és egyelőre nem keresek „rendes” munkát. Végül, de nem utolsó sorban köszönöm Noked Lackó, hogy rendíthetetlen nyugalommal, és odaadással viseled minden szeszélyem. Manóka és én reméljük, hogy még sokáig leszel pótolhatatlan társunk és támaszunk.

Köszönöm a Debreceni Egyetem Erasmus programjának az anyagi támogatást külföldi szakmai utamhoz, valamint a Kerpely Kálmán Doktori Iskola állami ösztöndíját. Kutatásunkat az OTKA K84290 és az OTKA-PD 100506 támogatták.

13 MELLÉKLETEK

1. melléklet

A vizsgált fajok és fajták/genotípusok neve, a vizsgálat éve és a mintagyűjtés helyszíne.

Cseresznyeszilva (*Prunus cerasifera* L.)

Genotípus	Évjárat	Termőhely
PC 1	2006, 2009	BCE arborétum
PC 2	2006	BCE arborétum
PC 3	2006	BCE arborétum
PC 4	2006	BCE arborétum
PC 6	2009	BCE arborétum
PC 8	2006	BCE arborétum
PC A	2007	BCE arborétum

Japánszilva (*Prunus salicina* Lindl.)

Genotípus	Évjárat	Termőhely
106	2006	Balatonvilágos
104/95	2006	Balatonvilágos
109-95	2006	Balatonvilágos
Angeleno	2006, 2009	Nagykutas
Autumn Giant	2009	Nagykutas
Black Amber	2006, 2009	Pallag
Black King	2006	Derecske
Dapple Dandy	2006	Balatonvilágos
Early Angeleno	2009	Pallag
Fortune	2006	Pallag
Giant	2006	Derecske
Olinda	2006	Siófok
Santa Rose	2006, 2009	Pallag
Super Giant	2006	Derecske
Sweet Autumn	2006	Derecske
TC Sun	2006, 2009	Derecske

Őszibarack (*Prunus persica* L. Batsch)

Genotípus	Évjárat	Termőhely
Babygold 5	2010	Sóskút
Belmondo	2009	Magánkert (Bp.)
Mesembrine	2009	Boldogkőváralja
Michelini	2007, 2009, 2011	Pallag
Ornella	2009	Boldogkőváralja
Piatta Bianca 2	2009	Nagykutas
Platt White	2009	Nagykutas
Ruby Rich	2009	Magánkert (Bp.)
Stark Saturn	2010	Nagykutas
Suncrest	2007, 2009, 2011	Pallag
Sweet Lady	2007	Pallag
UFO 4	2010	Boldogkőváralja

Kökény, kökényszilva, valamint kökény × európai szilva hibridek (*Prunus spinosa* L., *Prunus insititia* L., *Prunus spinosa* × *Prunus domestica*)

Genotípus	Évjárat	Termőhely
D5 ¹	2010	Lövőpetri
L1 ³	2010	Lövőpetri
L2 ³	2010	Lövőpetri
L4/1 ¹	2010	Lövőpetri
L5 ¹	2010	Lövőpetri
S2 ¹	2010	Lövőpetri
S3 ¹	2010	Lövőpetri
U1 ¹	2010	Lövőpetri
Z1 ²	2010	Lövőpetri

1: *Prunus spinosa* L.

2: *Prunus insititia* L.

3: *Prunus spinosa* × *Prunus domestica*

Kajszi (*Prunus armeniaca* L.)

Genotípus	Évjárat	Termőhely
15/1	2009	Szigetcsép
4/60	2009	Szigetcsép
Ananasznij cjurpinszkij	2006, 2007, 2009	Szigetcsép
Aurora	2007, 2009	Szigetcsép
Baneasa 4/11	2007, 2009	Szigetcsép
Bayoto (Flavor Cot)	2009, 2010	Balatonvilágos
	2010	Boldogkőváralja
Bergarouge	2009, 2010	Balatonvilágos
	2010	Boldogkőváralja
Bergeron	2006, 2007, 2009	Szigetcsép
Ceglédi arany	2006, 2007, 2010	Szigetcsép
Ceglédi óriás	2006, 2007, 2009	Szigetcsép
Goldbar	2009	Boldogkőváralja
Goldrich (Jumbo Cot)	2006, 2007, 2009	Szigetcsép
Gönci magyarkajszi	2006, 2007, 2009	Szigetcsép
	2008	Boldogkőváralja
Korai zamatos	2006, 2007	Szigetcsép
Mandulakajszi	2006, 2007, 2009	Szigetcsép
Ninfa	2009, 2010	Boldogkőváralja
Orange Red	2009	Szigetcsép
Polumella	2008, 2009	Nagykutas
Pannónia	2006, 2007	Szigetcsép
Perle Cot	2009	Boldogkőváralja
Pisana	2006, 2007, 2010	Szigetcsép
Preventa	2006, 2007	Szigetcsép
Sun Giant	2009	Szigetcsép
Sweet Cot	2009	Boldogkőváralja
Tomcot	2008, 2009, 2010	Boldogkőváralja
	2010	Balatonvilágos
Toyési (Goldstrike)	2006-2009	Szigetcsép
	2010	Boldogkőváralja
Yellow Cot	2009	Boldogkőváralja
Zard	2009	Szigetcsép
Zebra	2009	Balatonvilágos

Cseresznye (*Prunus avium* L.)

Genotípus	Évjárat	Termőhely
2115 (18/15)	2009	Szigetcsép
3/48	2010	Szigetcsép
55-71 (19/6)	2009	Szigetcsép
Alex	2009, 2010	Nagykutas
Bujnajszkaja	2009	Szigetcsép
Celeste	2006	Nagykutas
Chelan	2006	Nagykutas
Dagesztanka	2009	Szigetcsép
Ferrovía	2009	Nagykutas
Feketecseresznye	2010	Lövőpetri
Firm Red	2006, 2009, 2011	Siófok
Germersdorfi 3	2006, 2009, 2011	Siófok
Germersdorfi Rigl	2009	Nagykutas
Giant Red	2009-2011	Balatonvilágos
Junszkaja rannaja	2009	Szigetcsép
Karina	2007	Nagykutas
Katalin	2007, 2010	Nagykutas
Kodrinszkaja	2009	Szigetcsép
Krimszkaja nocs	2009	Szigetcsép
Kruplopodnaja	2009, 2010	Szigetcsép
Kutuzovka	2009	Szigetcsép
Linda	2006, 2010	Siófok
Perszpektivnaja	2009	Szigetcsép
Podbelszkaja	2009	Szigetcsép
Regina	2007, 2010	Nagykutas
Santina	2009-2011	Nagykutas
Sunburst	2009	Nagykutas
Sweetheart	2009	Nagykutas
Sylvia	2007	Nagykutas
Transzportabelnaja	2009	Szigetcsép
Truzsenyica sztyepii	2009	Szigetcsép
Van	2006, 2010	Siófok
Vera	2010	Nagykutas

Meggy (*Prunus cerasus* L.)

Genotípus	Évjárat	Termőhely
A	2009	Újfehértó
Cigánymeggy 7	2008-2010	Újfehértó
Cigánymeggy 59	2008-2010	Újfehértó
Cigánymeggy C404	2008-2011	Újfehértó
Csengődi	2008-2011	Újfehértó
D	2009-2011	Újfehértó
Debreceni bőtermő	2007-2011	Újfehértó
	2007	Siófok
	2007	Skierniewice
E	2009	Újfehértó
Érdi bőtermő	2007-2011	Újfehértó
Érdi jubileum	2009-2011	Újfehértó
Érdi naggyümölcsű	2009, 2010	Újfehértó
Éva	2008-2011	Újfehértó
Fanal	2011	Veszprém
Kántorjánosi 3	2007-2011	Újfehértó
	2007	Siófok
	2007	Skierniewice
Korai meteor	2009, 2010	Újfehértó
Korai pipacs	2007, 2009, 2010	Újfehértó
Kőrösi korai	2009, 2010	Újfehértó
L	2009	Újfehértó
M	2009	Újfehértó
Maliga emléke	2009	Újfehértó
N-2	2009	Újfehértó
Oblacsinszka	2008-2011	Újfehértó
Pándy 56	2007	Újfehértó
Pándy 279	2008-2011	Újfehértó
Petri	2008-2011	Újfehértó
Pipacs 1	2007-2011	Újfehértó
Pipacs 2	2010	Újfehértó
Sárándi	2009, 2010	Újfehértó
Újfehértói fürtös	2007-2011	Újfehértó
	2007	Siófok
	2007	Skierniewice
VN-1	2008-2011	Újfehértó
VN-4	2008-2010	Újfehértó
VN-7	2008-2010	Újfehértó

2. melléklet

A meggyekben feltételesen azonosított *in vitro* gyöksemlegesítő-képességgel rendelkező komponensek retenciós ideje, tömeg/töltés (m/z) értékük, azok fragmentációja (MS^2) során keletkezett ionok m/z értéke, valamint azok relatív intenzitása.

Sorszám	Rt (perc)	$[M-H]^-$ (m/z)	ESI- MS^n (m/z) (relatív intenzitás)	Feltételezett komponens
1	10,4	353	MS^2 [353]: 191 (100), 179 (48), 135 (15)	Klorogénsav-származék
2	11,7	353	MS^2 [353]: 191 (100), 179 (48), 135 (13)	Klorogénsav-származék
3	15,4	353	MS^2 [353]: 191 (100), 173 (9), 179 (6)	Klorogénsav-származék
4	16,9	577	MS^2 [577]: 425 (100), 407 (86), 289 (24)	Procianidin dimer
5	17,3	865	MS^2 [865]: 695 (100), 739 (86), 577 (72), 713(51), 407 (50), 287 (32)	Procianidin trimer
6	18,6			Ismeretlen
7	19,4			Ismeretlen
8	20,6			Ismeretlen
9	21,2			Ismeretlen
10	22,0	609	MS^2 [609]: 301 (100), 300 (24)	Rutin (Que-dH-H)
11	23,6	593	MS^2 [593]: 285 (100), 286 (14)	Kempferol-rutinozid (Kaem-dH-H)
12	24,4	623	MS^2 [623]: 315 (100), 300 (17)	Izoramnetin-rutinozid (IzoR-dH-H)
14	18,8	771	MS^2 [771]: 301 (100), 300 (98), 591 (52), 271(37), 609 (28)	Rutin-hexozid (Que-dH-H-H)
Sorszám	Rt (perc)	$[M-H]^+$ (m/z)	ESI- MS^n (m/z) (relatív intenzitás)	Feltételezett komponens
13	19,3	757	MS^2 [757]: 287 (100), 288 (13), 611 (4), 612 (2)	Cianidin-dezoxihexozid-dihexozid
15	21,1	595	MS^2 [595]: 287 (100), 288 (13), 449 (8)	Cianidin-rutinozid
16	18,2	449	MS^2 [449]: 287 (100), 288 (14)	Cianidin-hexozid

A LEGFONTOSABBNAK ÍTÉLT PUBLIKÁCIÓK AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN



DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR
PUBLIKÁCIÓK



Iktatószám: DEENKÉTK/382/2014.
Tételszám:
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Papp Nóra
Neptun kód: H33I35
Doktori Iskola: Kerpely Kálmán Növénytermesztési- és Kertészeti
Tudományok Doktori Iskola

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemény(ek) hazai folyóiratban (4)

1. **Papp, N.**, Szőke, F., Szabó, Z., Nyéki, J., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A.: Preliminary evaluation of selected *Prunus spinosa* and *P. insititia* genotypes for their nutraceutical properties.
Int. J. Hortic. Sci. 17 (4-5), 19-22, 2011. ISSN: 1585-0404.
2. Szikriszt, B., **Papp, N.**, Taller, D., Halász, J., Nyéki, J., Szabó, Z., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A.: Preliminary evaluation of breeding perspectives of Ukrainian sweet cherry cultivars: nutraceutical properties and self-incompatibility.
Int. J. Hortic. Sci. 17 (1-2), 7-11, 2011. ISSN: 1585-0404.
3. Tordai, E., **Papp, N.**, Szilvássy, B., Pedryc, A., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A.: Factors affecting apricot fruit antioxidant capacity and mineral element content.
Int. J. Hortic. Sci. 15 (1-2), 95-99, 2009. ISSN: 1585-0404.
4. **Papp, N.**, Szilvássy, B., Szabó, Z., Nyéki, J., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A.: Antioxidant capacity, total phenolics and mineral element contents in fruits of Hungarian sour cherry cultivars.
Int. J. Hortic. Sci. 14 (1-2), 59-64, 2008. ISSN: 1585-0404.



Cím: 4032 Debrecen, Egyetem tér 1. □ Postacím: 4010 Debrecen, Pf. 45. □ Tel.: (52) 518-600
E-mail publikaciok@lib.unideb.hu □ Honlap: lib.unideb.hu



Idegen nyelvű tudományos közlemény(ek) külföldi folyóiratban (5)

5. Hegedűs, A., Taller, D., **Papp, N.**, Szikriszt, B., Ercisli, S., Halász, J., Stefanovits-Bányai, É.: Fruit antioxidant capacity and self-incompatibility genotype of Ukrainian Sweet cherry (*Prunus avium* L.) cultivars highlight their breeding prospects.
Euphytica. 191 (1), 153-164, 2013. ISSN: 0014-2336.
IF:1.692
6. Pfeiffer, P., Pedryc, A., **Papp, N.**, Abrankó, L., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A.: Molecular genetics of the flavonoid biosynthesis in two apricot genotypes.
Acta hortic. 966, 107-111, 2012. ISSN: 0567-7572.
7. Hegedűs, A., Pfeiffer, P., **Papp, N.**, Abrankó, L., Pedryc, A., Stefanovits-Bányai, É.: Accumulation of antioxidants in apricot fruit through ripening: characterization of a genotype with enhanced functional properties.
Biol. Res. 44, 339-344, 2011. ISSN: 0716-9760.
IF:1.029
8. **Papp, N.**, Nyéki, J., Szabó, Z., Stefanovits-Bányai, É., Szabó, T., Hegedűs, A.: Variabilità nella capacità antiossidante di alcune varietà dolci e acide coltivate in Ungheria.
Riv. Fruttic. Ortofloric. 72 (5), 62-65, 2010. ISSN: 0392-954X.
9. **Papp, N.**, Szilvássy, B., Abrankó, L., Szabó, T., Pfeiffer, P., Szabó, Z., Nyéki, J., Ercisli, S., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A.: Main quality attributes and antioxidants in Hungarian sour cherries: identification of genotypes with enhanced functional properties.
Int. J. Food Sci. Technol. 45, 395-402, 2010. ISSN: 0950-5423.
IF:1.223

További Közlemények

Idegen nyelvű közlemény(ek) hazai folyóiratban (6)

10. Gergely, A., **Papp, N.**, Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A., Rábai, M., Szentmihályi, K.:
Assessment and examination of mineral elements in apricot (*Prunus armeniaca* L.) cultivars: A special attention to selenium and other essential elements.
Eur. Chem. Bull. 3 (8), 760-762, 2014. ISSN: 2063-5346.



11. Rácz, G., Alam, M.R., Arekatte, C.K., Alberta, K., **Papp, N.**, Stefanovits-Bányai, É., Russo, P., DiMatteo, M., Vatai, G.: Potassium acetate solution as a promising option to osmotic distillation for sour cherry (*Prunus cerasus* L.) juice concentration.
Acta Aliment. 43 (Suppl. 1), 114-123, 2014. ISSN: 0139-3006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/AAlim.43.2014.Suppl.17>
IF:0.427 (2013)
12. **Papp, N.**, Szabó, T., Szabó, Z., Nyéki, J., Stefanovits-Bányai, É., Hegedűs, A.: Antioxidant capacity and total polyphenolic content in quince (*Cydonia oblonga* Mill.) fruit.
Int. J. Hort. Sci. 19 (3-4), 33-35, 2013. ISSN: 1585-0404.
13. Hegedűs, A., **Papp, N.**, Stefanovits-Bányai, É.: A review of nutritional value and putative health-effects of quince (*Cydonia oblonga* Mill.) fruit.
Int. J. Hort. Sci. 19 (3-4), 29-32, 2013. ISSN: 1585-0404.
14. Süle, K., Fehér, E., Blázovics, A., Fébel, H., **Papp, N.**, Mátis, E., May, Z., Stefanovits-Bányai, É., Szentmihályi, K.: Changes in metal homeostasis in experimentally induced fatty liver by the effect of sour cherry consumption.
Eur. Chem. Bull. 1 (9), 360-363, 2012. ISSN: 2063-5346.
15. Rácz, G., **Papp, N.**, Hegedűs, A., Szabó, Z., Nyéki, J., Szabó, T., Stefanovits-Bányai, É., Vatai, G.: Concentration of 'Oblachinska' sour cherry juice using osmotic distillation.
Int. J. Hort. Sci. 18 (1), 31-34, 2012. ISSN: 1585-0404.

A közlő folyóiratok összesített impact faktora: 4,371

A közlő folyóiratok összesített impact faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 3,944

A DEENK a Jelölt által az IDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományos ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2014.11.17.



NYILATKOZAT

NYILATKOZAT

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Kerpely Kálmán Doktori Iskola keretében készítettem, a Debreceni Egyetem doktori (Ph.D.) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2014. november 20.

.....

a jelölt aláírása

NYILATKOZAT

Tanúsítom, hogy Papp Nóra doktorjelölt 2010–2014 között a fent megnevezett Doktori Iskola keretében irányításunkkal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult, az értekezés a jelölt önálló munkája. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2014. november 20.

.....

a témavezető aláírása

.....

a témavezető aláírása