

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Nagy Róbert

Debrecen

2024

DEBRECENI EGYETEM

TÁPLÁLKOZÁS,- ÉS ÉLELMISZERTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

Doktori iskola vezető:

Prof. Dr. Szilvássy Zoltán

egyetemi tanár, az MTA doktora

Témavezetők:

Dr. Sipos Péter, PhD

egyetemi tanár

Gálné Dr. Remenyik Judit, PhD

tudományos tanácsadó

**A CIROK BIOAKTÍV VEGYÜLETEINEK A
VIZSGÁLATA TERMÉKFEJLESZTÉS CÉLJÁBÓL**

Készítette:

Nagy Róbert

doktorjelölt

Debrecen

2024

**A CIROK BIOAKTÍV VEGYÜLETEINEK A VIZSGÁLATA
TERMÉKFEJLESZTÉS CÉLJÁBÓL**

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
élelmiszertudományok tudományágban

Írta: Nagy Róbert okleveles élelmiszerbiztonsági és -minőségi mérnök

Készült a Debreceni Egyetem **Táplálkozás, – és Élelmiszertudományi Doktori Iskola**
élelmiszertudományi programja keretében.

Témavezetők: Dr. Sipos Péter, PhD, egyetemi tanár,
Gálné Dr. Remenyik Judit, PhD, tudományos tanácsadó

Az értekezés bírálói:

.....
.....
.....

A bírálóbizottság:

elnök:

tagok:

.....
.....
.....

Az értekezés védésének időpontja: 20...

Tartalom

Tartalom.....	4
Rövidítések	7
1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	9
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	11
2.1. A CIROK JELLEMZÉSE	11
2.1.1.1. A cirok taxonómiája, eredete és termesztési technológiája	11
2.1.2. A cirok elterjedése, felhasználása és agronómiai tulajdonságai	13
2.1.3. A cirokszem kémiai összetétele és bioaktív profilja.....	15
2.1.4. A kondenzált tanninok, szintézisük, biológiai és kémiai szerepe.....	18
2.1.5. A cirok egyéb fontos bioaktív vegyületei és szintézisük.....	22
2.1.6. A kondenzált tanninok szintézisét befolyásoló tényezők	25
2.2. A CIROK ÉLELMISZERIPARI FELHASZNÁLÁSA.....	26
2.2.1. Táplálkozással kapcsolatos betegségek, intoleranciák és allergiák prevalenciája.....	26
2.2.2. A cöliákia jellemzése	27
2.2.3. A gluténmentes termékek piaci helyzete	28
2.2.4. A cirok, mint alternatív élelmiszeripari alapanyag.....	30
2.2.5. A cirokliszt reológiai paraméterei, funkciós tulajdonságai.....	31
2.2.6. A termikus kezelések technofunkciós tulajdonságok befolyásolásában betöltött szerepe.....	32
3. ANYAG ÉS MÓDSZER.....	34
3.1. CIROK FAJTÁK FORRÁSA, KÍSÉRLET BEÁLLÍTÁS	34
3.1.1. Vizsgálati minták bemutatása	34
3.1.2. Kísérleti terület jellemzői és időjárási adatok.....	34
3.2. FELHASZNÁLT VEGYSZEREK	36
3.2.1. A mintaelőkészítéshez és méréshez felhasznált vegyszerek.....	36
3.2.2. Standardek	36
3.3. KÖRNYEZETI TÉNYEZŐK ÉS TÁPANYAGUTÁNPÓTLÁS HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA BIOAKTÍV PROFILRA ÉS ANTIOXIDÁNS KAPACITÁSRA.....	37
3.3.1. Mintaelőkészítés és a szárazanyagtartalom meghatározása	37
3.3.2. Minták extrakciója antioxidáns mérési módszerekhez	37
3.3.3. Vörös és fehér cirok flavonoid és tannin profiljának a vizsgálata, extrakciós hatékonyságvizsgálata	38

3.3.4.	Szabad és kötött polifenolos vegyületek meghatározása.....	39
3.3.5.	Összes polifenol tartalom meghatározás.....	39
3.3.6.	Összes flavonoid tartalom meghatározása.....	40
3.3.7.	Kondenzált tannin tartalom meghatározása.....	40
3.3.8.	Antioxidáns kapacitás meghatározási módszerek.....	41
3.4.	VÖRÖS ÉS FEHÉR CIROK FLAVONOID ÉS TANNIN PROFILJÁNAK A VIZSGÁLATA, EXTRAKCIÓS HATÉKONYSÁGVIZSGÁLAT	42
3.4.1.	Flavonoid és kondenzált tannin profil meghatározása MS/MS módszer révén	42
3.4.2.	Flavonoid profil meghatározás HPLC technikával, flavonoidok extrakciója, tisztítása	42
3.5.	CIROK FAJTÁK E VITAMIN PROFILJÁNAK MÉRÉSE.....	43
3.5.1.	Mintaelőkészítés és meghatározás	43
3.6.	CIROK FAJTÁK B VITAMIN PROFILJÁNAK MÉRÉSE.....	44
3.6.1.	Mintaelőkészítés és tisztítás.....	44
3.6.2.	B vitamin meghatározás UHPLC segítségével.....	45
3.7.	CIROK ALAPÚ GLUTÉNMENTES TERMÉKEK FEJLESZTÉSE, REOLÓGIAI ÉS ORGANOLEPTIKUS TULAJDONSÁGAINAK A VIZSGÁLATA	45
3.7.1.	Felhasznált anyagok.....	45
3.7.2.	A fizikai hőkezelés paraméterei.....	45
3.7.3.	Termékfejlesztés menete.....	46
3.7.4.	Funkciós tulajdonságok és késztermékek minőségi paramétereinek a vizsgálata	47
3.8.	STATISZTIKAI ANALÍZIS	48
4.	EREDMÉNYEK.....	50
4.1.	TÁPANYAGUTÁNPÓTLÁS ÉS KÖRNYEZETI TÉNYEZŐK BIOAKTÍV PROFILRA GYAKOROLT HATÁSA	50
4.1.1.	Tápanyagutánpótlás hatásvizsgálata	50
4.1.2.	Összes polifenol és kondenzált tannin tartalom változása a vizsgált faktorok függvényében	52
4.1.3.	Antioxidáns tulajdonságok vizsgálata	57
4.1.4.	Korrelációs elemzés	62
4.2.	AZ EXTRAKCIÓS HATÉKONYSÁG VIZSGÁLATA VÖRÖS ÉS FEHÉR CIROK FAJTÁK KORPA FRAKCIÓJÁNAK SZABAD ÉS KÖTÖTT POLIFENOLOK KINYERHETŐ MENNYISÉGEIRE.....	67
4.2.1.	Összes polifenolos vegyület, flavonoid és tannin tartalom.....	67
4.2.2.	Antioxidáns kapacitás eredményei	69

4.3. VÖRÖS ÉS FEHÉR CIROK FAJTÁK FLAVONOID ÉS VITAMIN PROFILJÁNAK A MEGHATÁROZÁSA, VALAMINT EZEN VEGYÜLETEK EXTRAKCIÓJÁNAK A VIZSGÁLATA	71
4.3.1. Összes tannin tartalom és extrakciós kihozatal meghatározása.....	71
4.3.2. Aceton-víz kivonatok antioxidáns tulajdonságainak a vizsgálata	72
4.3.3. Vörös és fehér cirok flavonoid profiljának a meghatározása	76
4.3.4. Vörös és fehér fajta tokoferol (E vitamin) megoszlásának a vizsgálati eredményei	80
4.3.5. B vitamin profil meghatározása.....	82
4.4. FIZIKAI HŐKEZELÉS ÉS ROST FORRÁS CIROK ALAPÚ TÉSZTÁK FUNKCIÓS TULAJDONSÁGAIRA GYAKOROLT HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA	85
4.4.1. Víz és olaj abszorpciós kapacitás, duzzadó képesség.....	85
4.5. CIROK ALAPÚ GLUTÉNMENTES SÜTŐIPARI TERMÉK FEJLESZTÉSE ÉS MINŐSÉGI VIZSGÁLATA	88
4.5.1. Termékek jellemzése	88
4.5.2. Állományvizsgálat, reológiai paraméterek	93
4.5.3. Késztermékek érzékszervi minősítése	95
5. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK	97
6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	99
7. GYAKORLATBAN ALKALMAZHATÓ EREDMÉNYEK.....	99
8. ÖSSZEFOGLALÁS (MAGYAR).....	102
9. ÖSSZEFOGLALÁS (ANGOL)	105
10. IRODALOM.....	108
11. PUBLIKÁCIÓK AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN	128
12. MELLÉKLETEK.....	133
13. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	131
14. NYILATOZATOK	132

Rövidítések

3-DXA:	3-deoxianthocanidin
ACCCase:	acetyl-CoA karboxiláz
ADT:	arogenát-dehidratáz
ANR:	anthocyanidin reduktáz
bHLH:	basic-helix-loop-helix
CAL:	4-hidroxiláz-cinnamát
COX:	ciklioxigenáz
CHI:	kalkon izomeráz
CHS:	kalkon szintáz
CoA-L:	Koenzim-A ligáz
DFR:	dihidroflavanol-4-reduktáz
DKM:	diklórmétán
DNS:	dezoxiribonukleinsav
F3H:	flavonoid-3-hidroxiláz
F3'H:	flavonoid-3'- hidroxiláz
FNS2:	flavon szintáz
GM:	gluténmentes
GPx:	glutation peroxidáz
HO:	heme oxigenáz
HPT:	homogentizinsav fitiltranszferáz
HPLC:	Nagyteljesítményű folyadékkromatográfia
IBS:	irritábilis bélszindróma
IFN:	interferon
IFS:	izoflavonoid szintáz
Il-2:	interleukin 2
LAR:	leucocianidin-4-reduktáz
LDL:	kis sűrűségű lipoproteinek
LOX:	lipoxigenáz
LDOX:	leucoanthocyanidin deoxigenáz
MT:	metil transzferáz
NAD:	nikotinamid -adenin-dinukleotid
NADP:	nikotinamid -adenin-dinukleotid-foszfát

NF- κ B:	nucleáris faktor kapp B
NCGS:	nem cöliákias gluténérzékenység
OAC:	olaj abszorbeáló képesség
PA:	proantocianidin
PAI	Pálfai féle aszályindex
PAL:	fenilalanin-ammónia-liáz
PDA:	fotodióda
PP:	pirofoszfát
PPO:	polifenol oxidáz
ROS:	reaktív oxigén származékok
SAH:	S-adenozil -L-homocisztein
SAM:	S-adenozil-L-methionát
SOD:	szuperoxid diszmutáz
SPE:	szilárd fázisú extrakció
TAL:	tirozin-ammónia-liáz
TC:	tokoferol szintáz
TF:	transzkripciós faktorok
TGF- β :	transzformáló növekedési faktor béta
TNF- α :	tumor nekrozis faktor alfa
WAC:	víz abszorbeáló képesség
γ -TMT:	gamma tokoferol metiltranszferáz

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

Az első és második ipari forradalom révén bekövetkezett iparosodás, a fosszilis energiahordozók megnövekedett mértékű felhasználása nagymértékben hozzájárult az éghajlatváltozás fokozatos felgyorsulásához, az átlaghőmérséklet emelkedéséhez, valamint az aszályos időszakok egyre gyakoribbá válásához, mely a 21. század egyik legnagyobb krízisének tekinthető. A NASA adatai alapján a globális átlaghőmérséklet körülbelül 1 °C-kal emelkedett a 19. század vége óta, ami közvetve az óceánok hőmérsékletének és szintjének emelkedéséhez is vezetett. Meteorológiai adatok alapján a 2015-2022-es időszak volt a legmelegebb időszak, amit globálisan mértek az elmúlt 100 évben. Ezen változások pedig alapvetően meghatározzák az intenzív természetfolytató modern agrárszektor lehetőségeit és termelési költségeit, és közvetve a lakosság élelmiszer ellátását is befolyásolja. Emiatt pedig szükségessé vált a szélsőséges időjárási körülményeket kedvezőbben toleráló, élelmiszeripari célokra is felhasználható haszonnövények intenzívebb termelésbe vonása a agrár- és élelmiszer szektorban. Az elmúlt évtizedben egyre több hazai és nemzetközi tudományos publikáció foglalkozik a kölesfélék (cirok, köles, teff), valamint a pszeudocereáliák (hajdina, amarant stb.) agronómiai, biokémiai, és humán élettani jelentőségével és élelmiszeripari hasznosíthatóságával, hiszen számos ebbe a csoportba tartozó faj, fajta kiváló szárazságtűrő és ellenálló képességgel rendelkezik a szélsőséges környezeti tényezőkkel így az időjárással szemben. Hazai téren az elmúlt 70 évben jelentős előrelépések valósultak meg a cirok és köles nemesítés és agronómia területén.

Mindemellett világviszonylatban egyre nagyobb szerepe van a különféle élelmiszer eredetű intolerancia és allergiás jellegű megbetegedéseknek is, melyek a népesség jelentős hányadát (1-10%) érintik. Ezen megbetegedések között is kiemelt helyet foglal el a cöliákia és a gluténérzékenység egyéb típusai, melynek prevalenciája világszerte 1-2 % közé tehető és továbbra is növekszik, emiatt pedig szükségessé vált ezen speciális fogyasztói réteg igényeit kielégítő termékek fejlesztése, ami gluténmentes, és bioaktív vegyületekben gazdag és tápláló nyersanyagokat igényel. A cirok már évszázadok óta fontos tápanyagforrás, melynek valódi értéke, lehetőségei csupán az az utóbbi időszakban kerültek felfedezésre a modern, fogyasztói társadalomban, de ma már egyre szélesebb körben kerül felhasználásra.

Kutatásom célja volt hazai termesztésben lévő cirok genotípusok bioaktív profiljának, antioxidáns tulajdonságainak vizsgálata, az ezeket befolyásoló külső tényezők értékelése,

valamint gluténmentes élelmiszeripari termék fejlesztése a következő főbb feladatok megvalósítása révén:

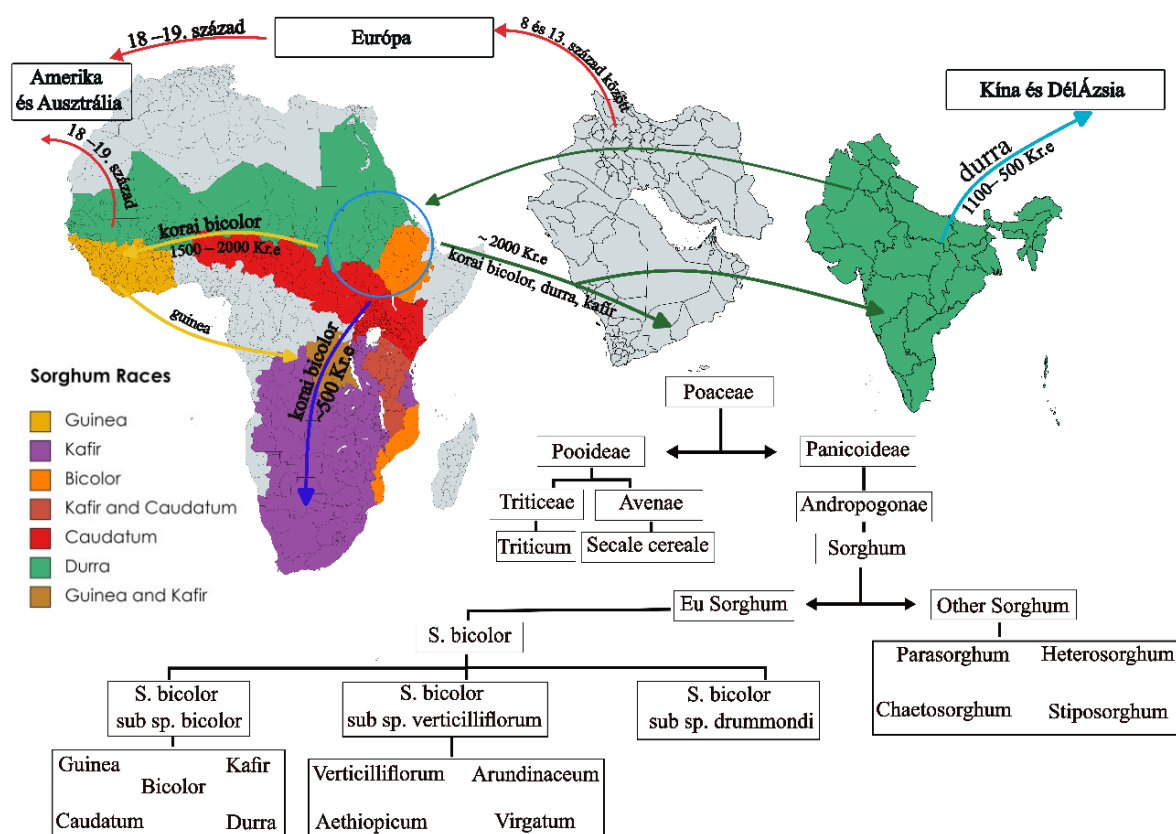
- Tápanyagutánpótlás és környezeti tényezők hatásának vizsgálata hazai termesztésben lévő vörös és fehér cirok fajták bioaktív komponenseinek mennyiségére és antioxidáns tulajdonságaira
- Humán fogyasztásra, illetve állati takarmányozásra szánt vörös és fehér cirok fajta flavonoid és vitamin összetételének a meghatározása nagyműszeres eszközök segítségével.
- Az említett bioaktív vegyületek extrakciós hatékonyságának a vizsgálata eltérő extrahálószeres esetében
- Cirok alapú, hozzáadott rosttartalmú sütőipari termék fejlesztése és minőségvizsgálata reológiai módszerek segítségével.
- Fizikai kezelések hatásvizsgálata a cirok őrlemény és a késztermék technofunkciós és reológiai tulajdonságaira.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A CIROK JELLEMZÉSE

2.1.1.1. A cirok taxonómiája, eredete és termesztési technológiája

A cirok (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) a *Poaceae* családba, azon belül a Panicoideae alcsaládba, Andropogoneae törzsbe és *Sorghum* nemzetségbe tartozó faj. Ez a nemzetség 24 fajt foglal magába, melyek között termesztett, vad és hibrid fajták egyaránt előfordulnak. Noha a származási helyük számottevően eltér, a cirok mind taxonómiaiilag, mind filogenetikailag közeli rokonságban áll a kukoricával (*Zea mays* (L.)), ami lényegében a legközelebbi növényteni rokonának tekinthető (Dahlberg, 2000; Hossain és mtsai., 2022; J. R. N. Taylor, 2019). A napjainkban fellelhető fajták a *Sorghum* nemzetségben belül a *S. bicolor* subsp. *bicolor* csoporthoz tartoznak, mely magába foglalja az összes termesztett cirok fajtát. A virágzat és kalászka morfológiai tulajdonságai alapján alapvetően 5 fő csoportot tudunk elkülöníteni (bicolor, durra, guinea, kafir és caudatum). Ezek mellett továbbá számos vad és hibrid fajta is jelen van, így egy genetikailag rendkívül diverz fajról van szó (Ananda és mtsai., 2020; Mekbib, 2007; Venkateswaran és mtsai., 2019). Eredetét tekintve a cirok Afrika északkeleti hegyvidékes, száraz régiójából, a mai Szudán és Etiópia területéről származik (1. ábra), ahonnan a nomád törzsek és arab kereskedők révén a világ minden tájára eljutott a történelem folyamán (Dillon és mtsai., 2007; Srinivasa Rao és mtsai., 2014).



1. ábra: Cirok eredete, és elterjedése, taxonómiai csoportjai. *Jegyzet: az ábra Inkscape grafikus szoftver és a mapchart.net segítségével készült, a következő irodalmak alapján:* (Ananda és mtsai., 2020; Chávez és mtsai., 2018; Mundia és mtsai., 2019; Srinivasa Rao és mtsai., 2014; Venkateswaran és mtsai., 2019)

A ma is termesztett cirok fajták a szakirodalmak alapján időszámításunk előtt 10000 - 4000 között került domesztikálásra és terjedt el a mai Etiópia területéről, ahol az ebben az időszakban uralkodó rendkívül száraz és aszályos éghajlati adottságokból eredően a igényesebb gabonafélék, mint az árpa, vagy a búza termesztése nem valósulhatott meg (Ananda és mtsai., 2020; Morris és mtsai., 2013; Venkateswaran és mtsai., 2019). A *S. bicolor* házasításában alapvetően négy vad cirok fajta vett részt, melyek eltérő mértékben járultak hozzá a domesztikált cirok genetikai állományához. Emellett teljesen keresztező-képesek a modern domesztikált fajtákkal is, melynek révén fontos génforrások lehetnek (Ayana és mtsai., 2000; Hariprasanna & Patil, 2015; Winchell és mtsai., 2017). Ezek a fajták a *S. verticilliflorum*, *S. aethiopicum*, *S. arundinaecum*, és *S. virgatum*, melyek ma a *S. bicolor subsp. verticilliflorum* alfajt alkotják. A házasítást követően ebből a négy vad fajtából alakult ki a későbbi 5 domesztikált cirok fajta csoport, melyek a *S. bicolor subsp. bicolor* alfajt alkotják (O. Smith és mtsai., 2019; Srinivasa Rao és mtsai., 2014; Venkateswaran és mtsai., 2019). Eddigi bizonyítékok alapján a *S. verticilliflorum* vad

cirok tekinthető a modern cirok elsődleges ősének. Emellett a fajon belül egy harmadik csoport is elkülöníthető, a *S. bicolor subsp. drummondii*, amely a két előző csoport közötti átmeneti fajtákat, hibrideket foglalja magába (Fuller & Stevens, 2018; Sapkota és mtsai., 2020; Venkateswaran és mtsai., 2019). A *S. subsp. bicolor* alcsoportba tartozó 5 altípus morfológiailag és genetikailag is eltér egymástól, valamint specifikus éghajlati körülményekhez adaptálódott. Közülük a *S. bicolor* tekinthető az egyik legkorábban kinemesített általános variánsnak, mely később a további variánsok nemesítésében is kulcsszerepet játszhatott és világszerte széleskörben termesztetté vált. A *S. guinea* az egyik legrégebb óta jelen levő specializált csoport, mely széleskörben elterjedt és kiválóan adaptálódott a párás, nedves trópusi éghajlathoz, míg a *S. kafir* szinte csak is kizárólag a dél-afrikai régióban lelhető fel. A *S. durra* változat származása vitatott, az elfogadott álláspont szerint korai *S. bicolor* változathoz került nemesítésre az Arab-félsziget és India területén, majd később migrált vissza Afrika területére, annak északi régióiba. Az utolsó változat a *S. caudatum*, mely viszonylag új fajtának számít és különösen jól alkalmazkodott a mostoha éghajlati körülményekhez, így a modern cirok fajták egyik fontos építőkövének számít. Afrikán kívüli régiókban elsősorban ezen 5 fajtának a keresztezett változatai (*guinea - kafir*, *kafir - caudatum*) terjedtek el és kerültek termesztésre (Mundia és mtsai., 2019; Reddy és mtsai., 2002; Venkateswaran és mtsai., 2019; Y.-H. Wang és mtsai., 2016). A termesztett cirkot kémiai összetétel és végfelhasználás alapján további négy alcsoportba sorolhatjuk: takarmány (siló) cirok, cukorcirok, szemes cirok és biomassza cirok (Silva és mtsai., 2021).

2.1.2. A cirok elterjedése, felhasználása és agronómiai tulajdonságai

Napjainkban a cirok a kukorica, búza, árpa és rizs után az 5. legnagyobb mennyiségben termesztett gabona, közel 60 millió tonna átlagos éves termésmennyiséggel, és széleskörben alkalmazzák mind élelmiszer, mind ipari alapanyagként egyaránt (Dalton & Hodjo, 2020; Mundia és mtsai., 2019). Míg betakarítási terület tekintetében a termőterületek közel 90%-a Afrika és Ázsia területére koncentrálódik, addig a termésátlagok és hozamok alapján az USA tekinthető a vezető termesztőnek, amit Nigéria, Mexikó, Etiópia és India követi. Európában Franciaország, Spanyolország, Olaszország, Magyarország, Románia, Ukrajna és Oroszország számít jelentős cirok forrásnak (Hariprasanna & Rakshit, 2016; Mundia és mtsai., 2019; Ramatoulaye és mtsai., 2016). Napjainkban közel 500 millió ember számára biztos élelmiszerforrás, mely elsősorban Afrika és Ázsia száraz, félszáraz régióit foglalja magába. Ezzel szemben a

fejlett nyugati országokban leginkább, mint állati takarmány és bioüzemanyag, biogáz alapanyagként terjedt el. Ennek elsődleges oka, hogy a cirkot sokáig a „szegény ember eledelének” tartották, mivel elsősorban a szegény, elmaradott régiókban termesztették, ahol az éghajlati körülményekből adódóan búza, árpa, vagy más gabona termesztésére nem volt lehetőség (Mundia és mtsai., 2019; Ratnavathi CV, 2014; Sun és mtsai., 2018).

Magyarországon a cirok megjelenése Surányi János nevéhez köthető az 1800-as években, seprűcirok formájában. Jelentősebb mértékben az 1970-es években került termesztésre, a kukorica alternatívájaként a bőtermő cirok hibridek megjelenése következtében. A cirok, illetve a köles beltartalmi összetételét és lehetséges felhasználási formáit a 80-as években már aktívan kutatták és hangsúlyozták a cirok agronómiai előnyét a kukoricával szemben (Léder & Monda; 1987). A rendszerváltást követően a cirok jelentősége és elterjedtsége csökkent, viszont 2014-től kezdődően a cirok termesztési területe és termésátlagai újból növekvő tendenciákat mutat. Napjainkban ciroknemesítéssel elsősorban a Szegedi Gabonakutató Nonprofit Kft., Lidea Hungary, a MATE Karcagi Kutatóintézete, valamint a Feczák család által vezetett Agroszemek Kft. foglalkozik jelentősebb mértékben. A nemesítés elsősorban a használat takarmányozást célozza (Zádor), de humán fogyasztásra is alkalmas fajták (Albita) is nemesítésre kerültek (Gyulai és mtsai.; 2003; Lesznyák & Sárvári; 2002).

A cirok élelmiszeripari felhasználása magába foglalja többek között sütőipari termékeket (kovásztolt és kovásztalan termékek), különböző fermentált élelmiszereket és italokat, alkoholos és alkoholmentes italokat egyaránt, melyek lehetnek adott régióra jellemző tradicionális kézműves termékek vagy tömeggyártott termékek (Adebo, 2020; Hariprasanna & Rakshit, 2016). Az ipar elsősorban bioüzemanyag, biogáz, építőanyag és seprű előállítására, valamint állati takarmány (hal, kisállat, madár) formájában hasznosítja, mint alternatív protein-, rost- és bioaktív vegyület forrás (Alvarenga és mtsai., 2016; Aruna & Visarada, 2019; Silva és mtsai., 2021). Állati takarmány célú felhasználása viszont erősen függ az adott genotípus kondenzált tannin tartalmától, mely a cirok fő antinutritív vegyületcsoportja.

A cirok a kukoricához hasonlóan C4-es fotoszintézist folytató növény, melynek eredményeképpen magas hőmérséklet és száraz termesztési körülmények között is képes a fotorespiráció szupressziója révén optimális lefolyású fotoszintézis lebonyolítására. Ennek az evolúciós elágazásnak egyik fő előnye a C4-es növények kiváló adaptálódása

az aszályos, száraz és forró területeken való életben maradáshoz (Gowik & Westhoff, 2011). A kukoricához képest a cirok még jobban alkalmazkodott a mostoha körülményekhez és szerteágazó gyökérszisztem révén kiváló szárazság toleranciával és vízgazdálkodással rendelkezik, melynek révén kiválóan termesztethető olyan régiókban is, ahol az éves csapadék 300 -700 mm között van (Hermuth és mtsai., 2016; Schaffasz és mtsai., 2019; Xiong és mtsai., 2019). Szárazságtűrése mellett az árvízi eseményekkel szemben is ellenálló. A cirok termőterülete a 40°É és 40°D szélességi fokok közé tehető. E fölött a hőmérséklet csökkenése következtében a C4-es fotoszintézis hatékonysága, a Rubisco enzim aktivitásának, és CO₂ asszimilációjának csökkenése következtében redukálódik, ezáltal a C4-es növények, így a cirok is érzékenyebbek a hideg éghajlatra, mint a C3-as társaik (Chopra és mtsai., 2017; Kubien és mtsai., 2003; Long, 2006). Emiatt a cirok nemesítés egyik fő irányvonala a hidegtűrő fajták nemesítése (Maulana & Tesso, 2013; Vera Hernández és mtsai., 2023). A cirok toleráns a szélsőséges talajviszonyokkal szemben is, jól tolerálja a savas, lúgos, illetve szikes talajokat egyaránt (Calone és mtsai., 2020; Getachew és mtsai., 2016; Hassanein & Azab, 1993). Agronómiai adottságaiból adódóan, valamint a jelenleg tapasztalható egyre melegedő éghajlati körülmények következtében a cirok ideális alternatíva a kukorica kiváltására, helyettesítésére, melynek révén mezőgazdasági és ipari jelentősége egyre inkább növekszik.

2.1.3. A cirokszem kémiai összetétele és bioaktív profilja

A cirok a gabonafélék között egyedülállónak számít több szempontból is. Mivel a kukoricához hasonlóan a *Panicoideae* alcsaládba tartozik, míg a búza, árpa, rozs és a zab a *Pooideae* tagjai, ezáltal a kukoricához és más köleszekhez hasonlóan eredendően glutenmentes gabonának minősül. Emellett gabonafélék között egyedülálló módon gazdag polifenolos vegyületekben, antocianinokban és flavonoidokban. Magasabb rendű növények között gyakorlatilag az egyetlen 3-deoxiantocianidin forrás (Girard & Awika, 2018; Li és mtsai., 2021; Ofosu és mtsai., 2021).

Keményítő tartalma fajtától függően 50-80% között mozog, ennek jelentős hányada olyan keményítő, amely felső emésztő traktusban csak részben, vagy semmilyen módon nem emésztődnek. Az emésztési ráta alapján a táplálkozástudományban ezeket lassan emésztődő (SDS), valamint rezisztens (RS) keményítőnek nevezzük. Ezek a keményítő formák csökkent emészthetősége több okra vezethető vissza, például magas amilopektin tartalom esetében számos elágazó lánc jelenléte, fizikai gátló tényezőkkel (sejtfal, lipid) fennálló kapcsolat, illetve termikus hatás következtében bekövetkezett csirizesedés és a

kristályszerkezet erősödése, melyek révén az amiláz enzimek nem tudják a glükóz egységek közötti kötéseket felszakítani (Girard & Awika, 2018; Hernández és mtsai., 2022; Luo és mtsai., 2018; Sullivan, 2020). Fajtától függően átlagosan 15-40%-ban tartalmazhat rezisztens keményítőt, 30-60%-ban lassan emészthető keményítőt (Khalid és mtsai., 2022). A cirok keményítő 20-30%-ban tartalmaz amilózt, 70-80%-ban amilopektint, amit elsősorban a genetikai sajátosságok, illetve környezeti hatások befolyásolhatnak (B. D. Rao és mtsai., 2018). A keményítő szemcsék 4-20 μm mérettartományban helyezkednek el, sokszög vagy poligon alakúak és csirizedési hőmérsékletük (68-78 $^{\circ}\text{C}$) magasabb más gabonákhoz képest, ami jelentősen meghatározza a reológiai tulajdonságait (M.A és mtsai., 2019; Soe Htet és mtsai., 2022; J. R. N. Taylor & Duodu, 2022). Fehérje tartalma kukoricához hasonló, vagy annál magasabb, átlagosan 11%. Összetételében két nagy csoportot különíthetünk el: a prolamin típusú raktározó fehérjéket, illetve egyéb nem prolamin típusú proteineket. A cirok jellemző raktározó fehérjéje az alkoholban oldódó prolamin típusú kafirin, melyet oldhatósága, mérete és szerkezete alapján α , β , és γ - kafirin csoportra oszthatjuk tovább, és a teljes fehérjetartalom 40-70 %-át is kiteheti. A tartalék fehérjék között a kafirinek a leginkább hidrofób tulajdonságú fehérjék, valamint rendkívül komplex szerkezettel rendelkeznek, ennek révén biológiai elérhetőségük és emészthetőségük korlátozott. Továbbá a keresztkötések révén más makromolekulák emészthetőségét is befolyásolják (Girard & Awika, 2018; Hernández és mtsai., 2022). Esszenciális aminosavakat tekintve triptofánt és leucint tartalmaz nagyobb mennyiségben, míg metionin, lizin tartalma alacsonyabb más gabonákhoz képest. Aminosav összetételét a kafirinra jellemző aminosav összetétel határozza meg, mely alapján az alanin, izoleucin, leucin, fenilalanin, prolin és valin a legnagyobb mennyiségben előforduló aminosavak (Galassi és mtsai., 2020; Hernández és mtsai., 2022; Khalid és mtsai., 2022; Mokrane és mtsai., 2010; Motlhaodi és mtsai., 2018).

Emellett a cirok fontos ásványi anyag forrás. Ásványi anyagok közül elsősorban kalcium, magnézium, foszfor, kálium, de vas és cink tartalma is jelentős. Összeségében körülbelül 1-3,5 % hamutartalommal rendelkezik (Badigannavar és mtsai., 2016; Hernández és mtsai., 2022; Kotla és mtsai., 2019; Pontieri és mtsai., 2022). Hazai viszonylatban, itthoni fajtákat vizsgálva a hamutartalom 1,8-2% között mozgott hántolatlan mag esetében (Léder & Monda; 1987). Továbbá, fontos ételmi rost forrás is, különösen azért, mert általában teljes kiőrlésű gabonaként kerül fogyasztásra. Rost tartalma teljes szemre nézve

1-7%, de a korpa frakciót vizsgálva akár 50% arányt is elérheti. Ezek az élelmi rostok leginkább arabinoxilán és β -glükán polimerek, melyek együtt a teljes élelmi rostok körülbelül 80%-át adják, de nagy mennyiségben tartalmaz még sejtfal alkotó lignineket is (Dicko és mtsai., 2006; Hernández és mtsai., 2022; Khalid és mtsai., 2022; Miafo és mtsai., 2019).

Zsírtartalma területtől és fajtától függően 2-6% között mozog, mely az endosperm csíra részében koncentrálódik. Telítetlen zsírsavakban gazdag, a teljes zsírtartalom 80%-át adja. Összetételét tekintve elsősorban linolsav, olajsav, palmitinsav és sztearinsav a fő alkotói. Ezek közül a linolsav és olajsav a domináns, a teljes zsírsav profil több mint 80%-át adják (de Morais Cardoso és mtsai., 2017; Y. Zhang és mtsai., 2019).

Habár ezek a makro – és mikrokomponensek számtalan előnyös élettani és funkcionális tulajdonsággal rendelkeznek, a cirok valódi táplálkozási jelentősége a másodlagos anyagcseretermékeiben rejlik. Ezek a másodlagos metabolitok leginkább polifenolos vegyületek, flavonoidok, sztilbénok, melyek elsődleges szerepe biotikus (rovar, fertőzés, gomba) és abiotikus (aszály, emelkedett hőmérséklet) stressz faktorokkal szembeni védekező mechanizmusokban való részvétel, valamint pigmentenként történő funkcionálás. Ezek a vegyületek alapvetően a héjban kerülnek felhalmozódásra, és amellett, hogy a termés színét is meghatározzák, és a későbbi felhasználhatóságban van kulcsszerepük (Girard & Awika, 2018; Li és mtsai., 2021; Luo és mtsai., 2018; Pinheiro, Anunciação, és mtsai., 2021). A cirok mag emellett rendelkezhet egy ún. pigmentált testa réteggel, mely a héj és az aleuron réteg között helyezkedik el, és a héj belső rétegéből alakul ki. Ebben a rétegben halmozódnak fel a különböző színanyagok (deoxiantocinidinek, karotinoidok stb), és a testa réteg jelenléte alapján megkülönböztethetünk vörös, fehér, sárga, barna, fekete, vagy sárgás színű cirok genotípusokat.

Élettani és táplálkozási szempontból a cirok fenolok és flavonoidok rendkívül fontosak mind humán, mind pedig állati szervezetek esetén. A cirokban is előforduló főbb alcsoportok a fenolsavak (ferulasav, kávéssav, fahéjsav), flavonoidok, azon belül is a flavanonok (naringenin), flavonok (apigenin, luteolin), 3-DXA (luteolinidin, apigeninidin) és kondenzált tanninok (PA) (Cardoso, Pinheiro, de Carvalho, és mtsai., 2015; J. Kang és mtsai., 2016a; Khoddami és mtsai., 2015; Wu és mtsai., 2017). Ezen vegyületek legfontosabb közös tulajdonsága, hogy elsődleges antioxidánsokként

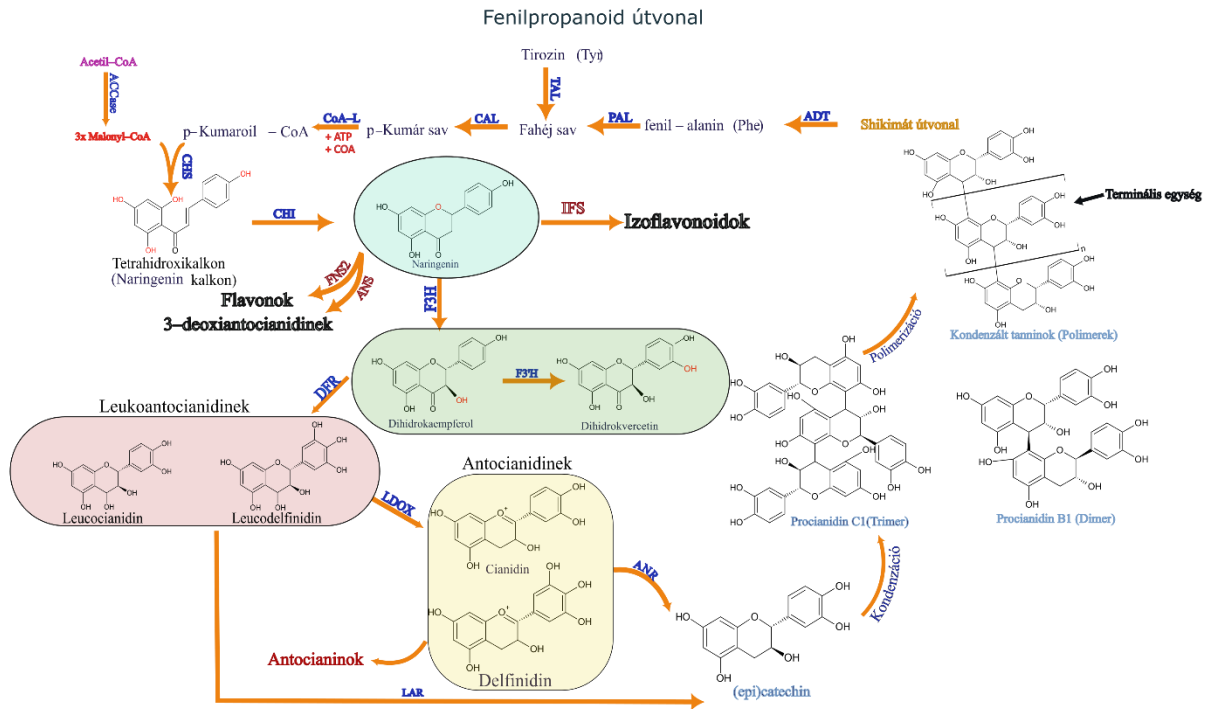
funkcionálva szerkezetük és szabad fenolos hidroxil csoportjaik függvényében eltérő mértékben képesek a különböző reaktív oxigén és nitrogén gyökök semlegesítésére, az oxidatív stressz szabályozására (Truong & Jeong, 2022; Z. Yan és mtsai., 2020). Ezáltal pedig számos, szabad gyökök által indukált krónikus megbetegedés, mint például a szív- és érrendszeri megbetegedések, daganatos megbetegedések, gyulladásoos megbetegedések prevenciójában játszanak fontos szerepet, valamint antibakteriális és antivirális hatásokkal is rendelkeznek (Montenegro-Landívar és mtsai., 2021; Oyenihí & Smith, 2019; Patra és mtsai., 2021; H. Zhang & Tsao, 2016). Antioxidáns hatásuk mellett a gasztrointesztinális traktus mikrobiomját, és egészségi állapotát is jelentős mértékben befolyásolják, köztes metabolitok, rövid láncú zsírsavak termelődése, jótékony baktériumok növekedésének serkentése, valamint egyes immunválaszok és jelzőmolekulák szintézisének szabályozása révén (Ashaolu és mtsai., 2021; Grosso, 2018; Mithul Aravind és mtsai., 2021; B. Zhang és mtsai., 2022). Az alcsoporttól függően további kiemelt élettani hatás írható le ezen molekulákkal kapcsolatosan, erősítve a tényt, hogy egy rendkívül változatos és fontos vegyület csoportról van szó. A polifenolok csoportján belül a kondenzált tanninok különösen nagy jelentőséggel bírnak cirok esetében, hiszen gabonák között egyedülálló módon és mértékben fordul elő, mint fő vegyület csoport.

A fenolos vegyületek mellett fontos bioaktív vegyületek a vitaminok. Fajtatól függően a cirok jelentős mennyiségben tartalmaz tokoferolokat (E-vitamin), tokotrienolokat, valamint B vitaminokat: tiamint (B₁), niacint (B₃), piridoxint (B₆), és riboflavint (B₂) (Althwab és mtsai., 2015; Li és mtsai., 2021). A tokoferolok fontos láncmeggzakító antioxidánsok, míg a B vitaminok elsősorban az idegrendszer megfelelő működéséért felelősek. A tokoferolok elsősorban a csírában, míg a B vitaminok a korpa frakcióban halmozódnak fel. A kiemelkedő polifenolos vegyület tartalmával kiegészülve pedig a teljes kiőrlésű cirok liszt kiváló antioxidáns forrásnak tekinthető.

2.1.4. A kondenzált tanninok, szintézisük, biológiai és kémiai szerepe

A kondenzált tanninok viszonylag nagyméretű, 120-3000 Da közötti tömegű C₄ – C₆, illetve C₄ – C₈ kötésekkel kapcsolódó polihidroxi-flavan-3-ol oligo- és polimerek, a növények kártevők és hátrányos környezeti hatások elleni védelmi rendszerének egyik fő alcsoportja. Széleskörűen elterjedt a magasabb rendű növények között, többnyire a levelekben, kéregben, gyökérzetben halmozódik fel, de számos termésben is jelen van szignifikáns mennyiségben (szőlő, dió, bogyós gyümölcsök, cirok, stb.) (Das és mtsai.,

2020; Macáková és mtsai., 2014; Sharma, 2019). Szintézise a többi flavonoid típusú vegyülettel közös shikimát–fenilpropanoid útvonalon (2.ábra) keresztül történik (Ackerman és mtsai., 2021; Tohge és mtsai., 2013).



2. ábra: Proantocianidinek bioszintézise és kondenzációja a shikimát – fenilpropanoid-flavonoid útvonalon keresztül. Saját szerkesztés módosítva a következő irodalmak alapján: (Ackerman és mtsai., 2021; Buchanan és mts.;2015.; Dias és mtsai., 2021; Ripplin és mtsai., 2022; Tohge és mtsai., 2013).

A szintézis központi elemei flavanonok, melyek a flavonoidokra jellemző C6–C3–C6 szerkezettel rendelkeznek. A szintézis során egy nyitott szerkezetű kalkonból, kalkon izomeráz révén katalizált gyűrűzáródás folyamata révén keletkezik, melyből létrejön a flavonoid heterociklikus gyűrű (Nabavi és mtsai., 2020; Zhu és mtsai., 2021). Az így kialakult flavanonok (naringenin, eriodiktiol, pentahidroxi-flavanon stb.) a flavonoid szintézis központi szubsztrátjai, és a további flavonoid alcsoportok (flavon, izoflavon), így a proantocianidinek szintézise is ehhez a ponthoz vezethetők vissza.

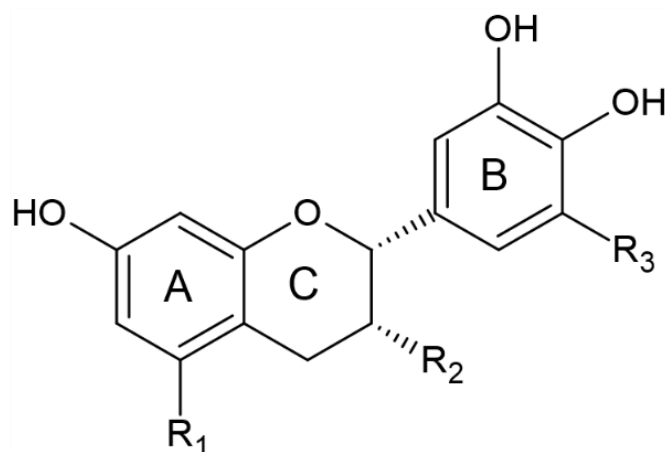
A szintézis következő kulcspontja a dihidroflavonolok (flavanonol) szintézise, melyek a korábban is említett flavanonokból keletkeznek F3H enzim révén. Az így létrejött dihidrokaempferol (DHK), dihidroquercetin (DHQ) illetve dihidromiricetin (DHM) vagy másnéven ampelopsin molekulák fontos szubsztrátok lesznek a későbbi antocianin,

flavonol és proantocianidin szintézis során (W. Liu és mtsai., 2021; Song és mtsai., 2016; Tu és mtsai., 2016).

A dihidroflavonolok DFR révén végbemenő redukciója során leucoantocianidinek keletkeznek, a prekursor vegyületeknek megfelelően (leucopelargonidin, leucocianidin és leucodelphinidin). Az így kapott köztes termékek LAR, vagy LDOX enzimmel reagálva az adott szubsztrátnak megfelelő antocianidin, illetve flavan-3-ol monomereket alkotják. Ezek névszerint cianidin, delfinidin (antocianidin) illetve catechin, gallocatechin (flavan-3-ol). Az antocianidinek ANR révén történő redukciója során ugyancsak flavan-3-ol monomerek keletkeznek (Jun és mtsai., 2018; Lepiniec és mtsai., 2006; W. Liu és mtsai., 2021; Martens és mtsai., 2010; P. Wang és mtsai., 2018).

A proantocianidinek ezen flavan-3-ol monomerek kondenzációja és polimerizációja révén jönnek létre, melyet követően a vegyületek a növényi sejtek vakuólumaiban halmozódik fel, és polifenol oxidáz (PPO) révén a színtelen proantocianidinek sárgás–barnás tanninokká alakulnak (Dixon és mtsai., 2005; Henry-Kirk és mtsai., 2012; Lepiniec és mtsai., 2006).

Az így létrejött kondenzált tanninok nem alkotnak homogén csoportot. A tanninokat alkotó flavanol monomerek R1, R2, R3 helyen lehetnek szubsztituens csoportjai (3. ábra). Ezen csoportok minősége nagyban meghatározza az adott tannin reakcióképességét, élettani hatásait, tulajdonságait (Jiang és mtsai., 2020). A kondenzált tanninok sokszínűségét az -OH csoportok elhelyezkedése, a 3 királis központ és az interflavan kötések helyzete határozza meg, melyek alapján csoportosíthatjuk is őket:



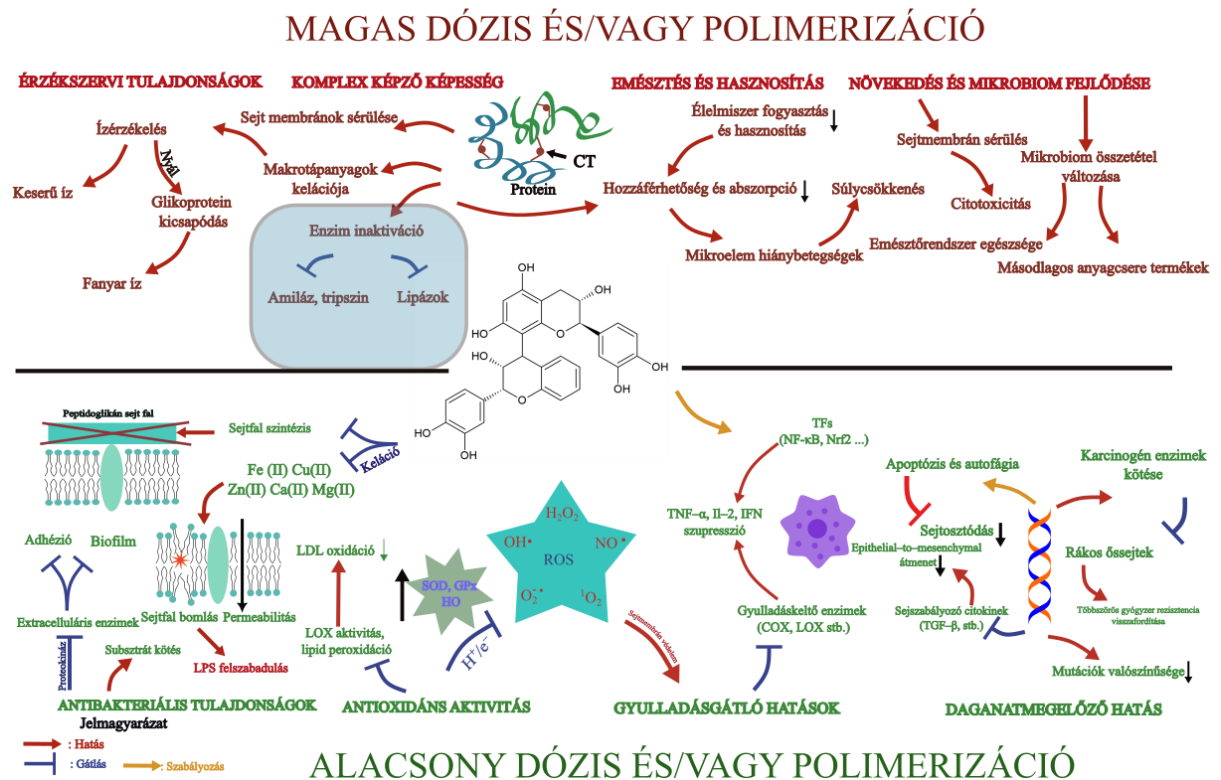
Alcsoport	Monomer neve	Monomer összegképlet	R ₁	R ₂	R ₃
Procianidin	(epi)catechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	OH	OH	H/OH*
Prodelfinidin	gallocatechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	OH	OH	OH
Propelargonidin	(epi)afzelechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	OH	OH	H
Profisetinidin	leucofisetinidin	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	H	OH	H
Prorobinetidin	robinetinidol	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	H	OH	OH
Proguibourtinidin	guibourtinidol	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	H	OH	H
Proteracacinidin	mesquitol	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	H	OH	H
Promelacacinidin					

3. ábra: Kondenzált tanninok általános szerkezeti képlete, alcsoportjai és funkációs csoportjai. Saját szerkesztés az alábbi irodalmak alapján: Macáková és mtsai., 2014; Schofield és mtsai., 2001.

Ezen csoportok közül a procianidinek alkotják a legnépesebb csoportot, és cirok tanninjai is ebbe a csoportba tartoznak (Koleckar és mtsai., 2008; Macáková és mtsai., 2014).

Ezek a cirok procianidinek komplex szerkezetükből és számos szabad hidroxil csoportjukból adódóan erőteljes antioxidánsok, és a többi polifenolhoz hasonlóan gyulladáscsökkentő, daganatmegelőző hatással rendelkeznek. (4. ábra.). Továbbá erőteljes kelátképzők, melynek révén fehérjékkel, fémionokkal komplexet képeznek, fontos szerepük van a patogén mikrobákkal szembeni védekezésben, valamint a gyulladáscsökkentő és karcinogén folyamatokban részt vevő enzimek, citokinek, sejtfolymatok inhibíciójában is. Mivel a humán szervezet nem rendelkezik ezen komplex tanninok emésztéséhez szükséges enzimrendszerrel, így elsősorban a vastagbélben fognak hasznosulni a mikrobióta révén. Ezek metabolikus folyamataik során rövid láncú zsírsavakat és fenolsavakat állítanak elő belőlük, melynek révén a mikrobiomra és a gasztrointesztinális traktus egészségére is hatással vannak (Alejo-Armijo és mtsai., 2017;

Chen és mtsai., 2022; Dantas-Medeiros és mtsai., 2021; Kin és mtsai., 2013; Lee és mtsai., 2017; Luna és mtsai., 2020; Molino és mtsai., 2021; Ohnuma és mtsai., 2017; Sallam és mtsai., 2021; Sánchez és mtsai., 2020; Schmuch és mtsai., 2015; Tyagi és mtsai., 2019; Yang és mtsai., 2014). Emellett komplexképző tulajdonságuk révén a tanninok antinutritív tulajdonságokkal is rendelkeznek, mely elsősorban a fémionok kelációjában, illetve fehérjék és más makrotápanyagok emészthetőségének csökkenésében nyilvánul meg (Jiang és mtsai., 2020; Khoddami és mtsai., 2023).



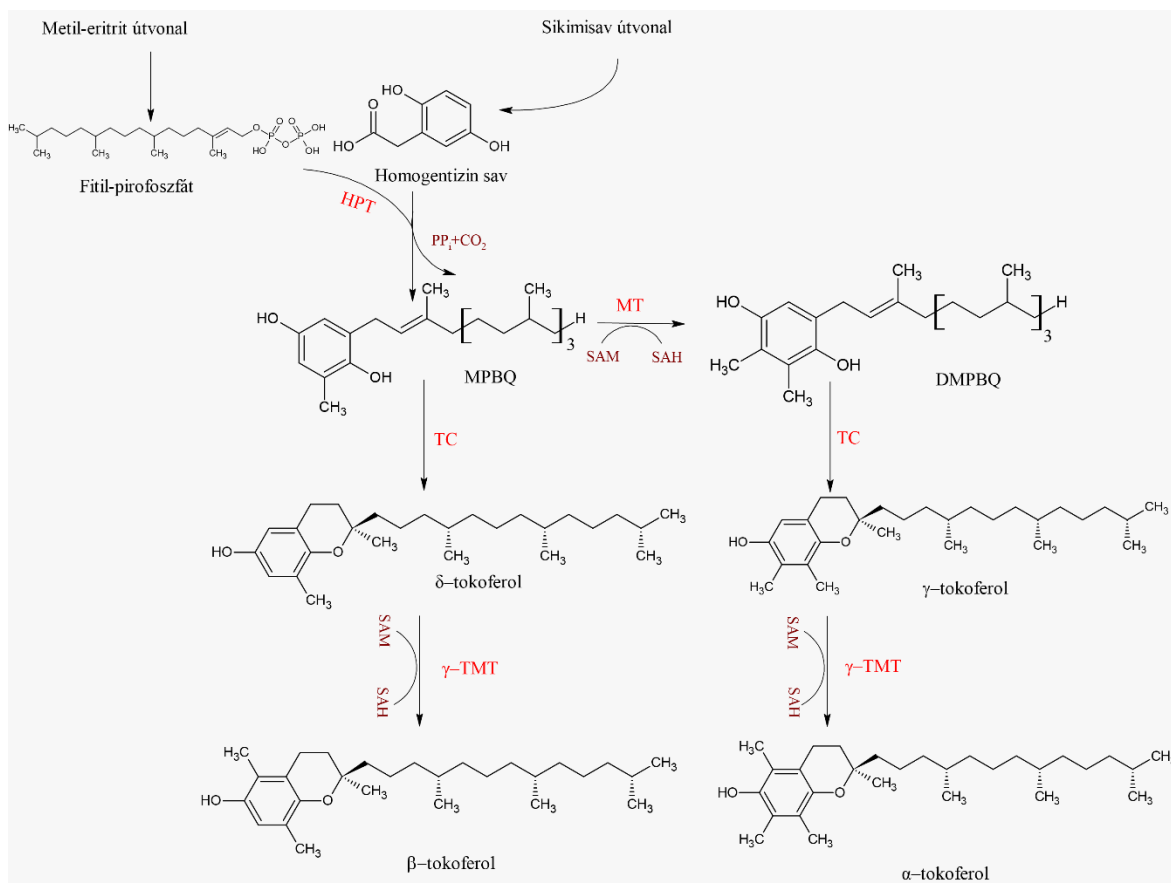
4. ábra: Proantocianidin típusú vegyületek (procianidin) élettani jelentősége dózis – polimerizáció tekintetében. Saját szerkesztés az alábbi irodalmak alapján: Alejo-Armijo és mtsai., 2017; Chen és mtsai., 2022; Dantas-Medeiros és mtsai., 2021; Kin és mtsai., 2013; Luna és mtsai., 2020; Mendoza–Wilson és mtsai., 2014; Ohnuma és mtsai., 2017; Sánchez és mtsai., 2020; Schmuch és mtsai., 2015; Tyagi és mtsai., 2019; Yang és mtsai., 2014.

2.1.5. A cirok egyéb fontos bioaktív vegyületei és szintézisük

A fenolos vegyületek mellett fontos bioaktív vegyületcsoport a vitaminok csoportja. A cirok jelentős mennyiségben tartalmaz tokoferolokat (Vitamin E), valamint B vitaminokat. A cirok fajtától függően, minden tokoferol formát tartalmaz eltérő mennyiségben, valamint tokotrienolokban is gazdag (Althwab és mtsai., 2015; Li és

mtsai., 2021). Az összes tokol közül az α -tokoferol rendelkezik a legnagyobb aktivitással, de az elmúlt évek során az antioxidáns aktivitása és biokémiai jelentőségével kapcsolatos ismeretek bővülésével a β , és γ -tokoferol jelentősége is emelkedett (Reiter és mtsai., 2007; Saldeen & Saldeen, 2005). Antioxidáns hatású vegyületeként egyik fő funkciója az oxidatív stressz csökkentése, és zsíroldható vitaminként elsősorban a lipid peroxidáció ellen nyújt védelmet lánctörő antioxidáns formájában. Továbbá kiemelt szerepe van a sejtmembránok integritásának, stabilitásának biztosításában, és a protein kináz C inhibícióján keresztül a vérlemezkék aggregációjának gátlásában (Ghosh és mtsai., 2020; Rizvi és mtsai., 2014). Ezeknek a tulajdonságoknak köszönhetően fontos szerepük van például a szív- és érrendszeri, valamint daganatos megbetegedések és szürkehályog megelőzésében egyaránt (Azzi, 2019; Järvinen & Erkkilä, 2016). Zsíroldható vitaminok révén a tokoferolok elsősorban a magas zsírtartalommal rendelkező részekben tudnak felhalmozódni, ez gabonafélék esetében a csíra frakció. Mivel őrlés során a csíra eltávolításra kerül, a teljes kiőrlésű lisztek egyik fő előnye, hogy fontos E vitamin forrás lehet. A tokoferolok szintézisének egyszerűsített folyamatát az 5. ábra szemlélteti.

A tokoferol szintézis egy, a sikimisav útvonalon keresztül szintetizálódó poláros aromás vegyület, (homogentizin sav) és egy, a metil-eritrit útvonalról származó lipofil pirofoszfát lánc (fitil-pirofoszfát) kondenzációjából indul ki. Tokotrienolok esetében ez a pirofoszfát lánc a geranilgeranil-pirofoszfát. A kondenzációt homogentizin sav fitiltranszferázok fogják katalizálni, a tokoferol szintézis esetén ez az enzim a homogentizát fitiltranszferáz lesz. A kondenzáció során a két fő köztes termék a 2-metil-6-fitil-1,4-benzokinol (MPBQ) lesz tokoferol szintézis esetén, míg tokotrienol szintézis során 2-metil-6-geranilgeranil-1,4-benzokinol (MGGBQ) keletkezik. Az MPBQ ezután vagy közvetlen prekuzora lesz a tokoferoloknak, vagy metiltranszferáz enzim révén metilálódik és egy dimetil-benzokinol, 2,3-dimetil-6-fitil-1,4-benzokinol (DMPBQ) fog keletkezni. Az MPBQ és DMPBQ molekuláknál ezután tokoferol cikláz segítségével megtörténik a gyűrűzáródás, és δ -, valamint γ -tokoferolok keletkeznek a prekuzornak megfelelően. Ez a két tokoferol forma alapvetően köztes terméknek számít, és legtöbb esetben tovább metilálódik γ -tokoferol metiltranszferáz segítségével β -, és α -tokoferolokká. Bizonyos növények esetében viszont a szintézis folyamata megállhat a δ - és γ -tokoferoloknál (Mène-Saffrané, 2017; Rey és mtsai., 2021).



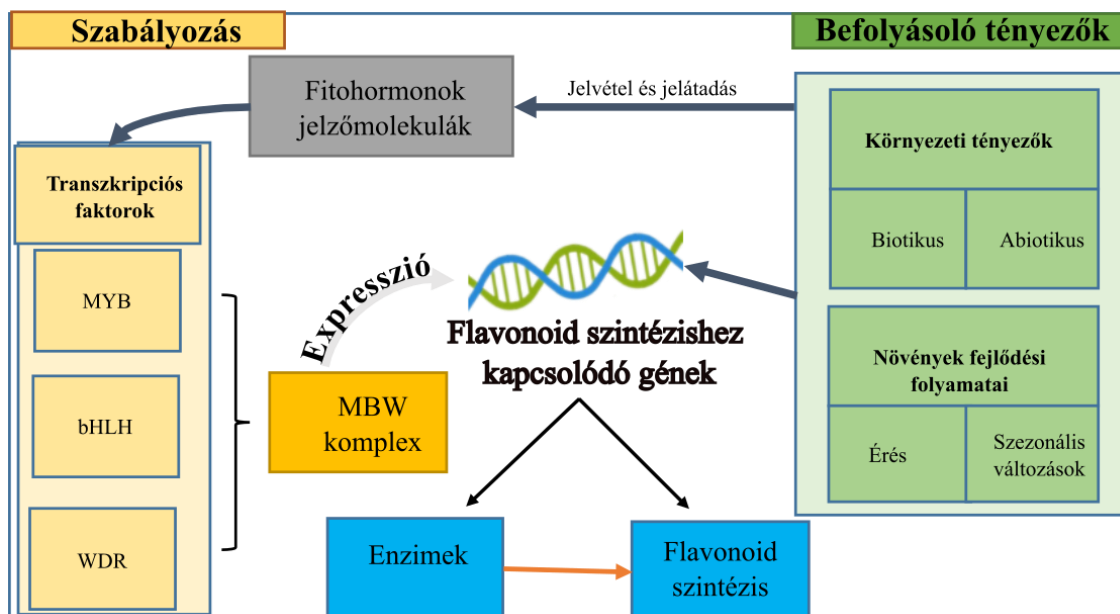
5. ábra: Tokoferol szintézise a növényi szervezetben. Saját szerkesztés az alábbi irodalmak alapján: Mène-Saffrané, 2017; Rey és mtsai., 2021.

B vitaminok tekintetében a tiamin (B₁), niacin (B₃), piridoxin (B₆), és riboflavin (B₂) és komplexeik a jellemzően jelenlevő csoportok. Ezek a vitaminok elsősorban vízoldható komponensek, melyek anyagcsere és bioszintetikus folyamatok fontos kofaktorai, enzimalkotók, emellett fontos szerepük van az idegrendszer védelmében is (Hanna és mtsai., 2022; Peterson és mtsai., 2020). A tiamin többek között fontos résztvevője a glükóz metabolizmusának és a Krebs-ciklusnak, a riboflavin koenzimként esszenciális vitamin hem fehérjék, és más B vitamin formák (B₉, B₃) szintéziséhez, valamint fontos antioxidáns forrás is egyben, valamint redox folyamatokban (glutathion redox ciklus) is részt vesz (Hanna és mtsai., 2022; Martel és mtsai., 2023; Saedisomeolia & Ashoori, 2018). A niacin a NAD/NADP prekursora, és kiemelt szerepe van a koleszterol szintézisben, valamint DNS javító folyamataiban, a mutagenézis és onkogenézis szabályozásában (Hanna és mtsai., 2022; Surjana és mtsai., 2010). A piridoxin aktív formájában számos enzim koenzimjeként funkcionál, és fontos szerepet tölt be többek között az agyi működés szabályozásában, a homocisztein normális szintjének

fenntartásában, és a makromolekulák lebontásában egyaránt (Hanna és mtsai., 2022; Zhou & Effiong, 2021).

2.1.6. A kondenzált tanninok szintézisét befolyásoló tényezők

A különböző flavonoidok szintézise elsősorban transzkripciós szinten van szabályozva, a növények fejlődése során. A flavonoid vegyületek felhalmozódása a növény növekedésétől kezdődően az érési folyamat kezdetéig történik meg, az akkumuláció mértékét pedig számos tényező meghatározza. A szabályozásban részt vevő főbb transzkripciós fehérje csoportok és a befolyásoló tényezők az 6. ábrán figyelhetők meg.



6. ábra: A flavonoid szintézist befolyásoló tényezők és szabályozása növényi szervezetekben. Saját szerkesztés az alábbi irodalmak alapján: W. Liu és mtsai., 2021; Mora és mtsai., 2022.

A regulációban legfontosabb transzkripciós fehérjék a MYB transzkripciós fehérjék, basic–helix-loop-helix (bHLH) fehérjék, és WDR fehérjék (WD40), melyek a folyamatban résztvevő enzimek génexpressziójáért felelős MBW fehérje komplex kialakításáért felelnek. A legtöbb flavonoid típusú vegyület, így a tanninok szintézise is ezen komplex aktivitásán alapszik. A génexpresszió aktivitása pedig alapvetően függ a növény biológiai állapotától, fejlettségétől, illetve a környezeti abiotikus és biotikus tényezők, stresszfaktorok jelenlététől egyaránt (W. Liu és mtsai., 2021; Mora és mtsai., 2022; Shi és mtsai., 2022). A flavonoidok mennyiségét elsősorban az abiotikus stresszfaktorok jelenléte, mint a szárazság, alacsony hőmérséklet, fényszegény környezet,

vagy sérülések fogják meghatározni, elsősorban ROS képződése és oxidatív stressz révén (Jaakola & Hohtola, 2010; Mora és mtsai., 2022; Suzuki és mtsai., 2012). A stresszfaktorok mellett továbbá a növekedési szakasz során alkalmazott agrotechnika és tápanyagutánpótlás is meghatározhatja a másodlagos metabolitok mennyiségét a növényi szervezetekben. Számos szakirodalom beszámolt a nitrogénpótlás makro- és mikrokomponensekre gyakorolt hatásairól, mely során bizonyították, hogy hatással van nemcsak a teljes nyersfehérje kihozatalra, hanem a másodlagos bioaktív anyagcseretermékek és mikrotápanyagok mennyiségére is (Hao és mtsai., 2007; Jevcsák és mtsai., 2017; Lu és mtsai., 2021; Maw és mtsai., 2020; Nguyen & Niemeyer, 2008; C. Wang és mtsai., 2017).

2.2. A CIROK ÉLELMISZERIPARI FELHASZNÁLÁSA

2.2.1. Táplálkozással kapcsolatos betegségek, intoleranciák és allergiák prevalenciája

Napjainkban, 2020-as adatok alapján az elhízott felnőtt emberek aránya világviszonylatban eléri a 16%-os értéket, míg serdülőkori fiúk és lányok esetében ugyanez az arány 5,6 % és 7,8% körül mozgott 2016-ban (Blüher, 2019; Boutari & Mantzoros, 2022). Az elhízott népesség aránya mellett a túlsúlyosak aránya is emelkedik, mely előrejelzések szerint 2030-ra a teljes népesség 40%-át is érintheti (Hruby & Hu, 2015). Az elhízás ilyen mértékű elterjedésének egyik fő negatív következménye lett a túlsúlyhoz kapcsolható krónikus megbetegedések (szív, és érrendszeri problémák, agyvérzés esélye, valamint máj problémák, és diabétesz) (Keramat és mtsai., 2021; Pi-Sunyer, 2009). Erre válaszul széleskörű kezdeményezések indultak el az elhízás és a hozzá kapcsolódó megbetegedések visszaszorítására, lokális és kormányzati szinten, ami politikai irányelvek, szabályozások, oktató, tájékoztató anyagok, illetve táplálkozástudományi szempontból egészségesebb élelmiszerek népszerűsítésére irányuló programok keretében valósult meg (Chriqui, 2013; J. D. Smith és mtsai., 2020). Ez magába foglalta a magasabb rost, vitamin és ásványi anyag tartalmú alapanyagok, illetve a jótékony élettani hatásokkal rendelkező metabolitok (polifenolos vegyületek, peptidek, vitaminok, nyomelemek) fogyasztásának a népszerűsítését.

Az elhízásból adódó egészségügyi problémák mellett táplálkozástani szempontból is kiemelt jelentőséggel bír az élelmiszer eredetű allergiák, intoleranciák és autoimmun megbetegedések prevalenciája, mely az újszülöttek akár 10%-át is érintheti (Gargano és mtsai., 2021; Loh & Tang, 2018). Definíció szerint élelmiszer allergiának nevezünk

minden olyan élelmiszer eredetű megbetegedést, mely adott élelmiszer csoporttal történő érintkezés (érintés, fogyasztás) esetén specifikus immunválaszt vált ki. A leggyakoribb élelmiszer allergének a tehéntej, búza, tojás, diófélék, földimogyoró és szója, melyek közül a dió és mogyoró félék tették ki az allergiás reakciók jelentős hányadát (Boyce és mtsai., 2010; Gargano és mtsai., 2021; Lieberman és mtsai., 2021; Loh & Tang, 2018). Ezzel szemben intoleranciának, vagy klinikailag sokkal pontosabb megnevezéssel „élelmiszerrel szembeni nem- immunológiai eredetű káros élettani hatásoknak” minősülnek azon gasztrointesztinális problémák, melyek valamilyen anyagcsere folyamat rendellenességéből, toxikus hatásból erednek, és pontos mechanizmusuk gyakorta nem ismert. Leggyakoribb kiváltó ágensek a különböző mesterséges színezékek, aromák, hisztamin, vagy szulfid tartalmú adalékok, alapanyagok, és gyakran összefüggésben állnak a gasztrointesztinális zavarokkal, betegségekkel, mint az IBS (Gargano és mtsai., 2021; M.-G. Kang és mtsai., 2014; Skypala és mtsai., 2015). Ezen allergiák és intoleranciák előfordulási aránya világszerte eltérő, de statisztikai adatok alapján országonként és régióként átlagban a lakosság 1-10%-át érinthetik (Warren és mtsai., 2020). Ide sorolandók továbbá számos autoimmun jellegű megbetegedés, melyek közül a legfontosabb a cöliákias glutén érzékenység, röviden cöliákia, melynek prevalenciája napjainkban a diagnosztizált esetek alapján 1-2 %-ra tehető világszerte, de a diagnosztizálatlan esetek száma ennél jóval nagyobb lehet (Caio és mtsai., 2019; Gujral és mtsai., 2012; Parzanese és mtsai., 2017).

2.2.2. A cöliákia jellemzése

Világszerte az egyik legszélesebb körben előforduló élelmiszer eredetű megbetegedés a gluténérzékenység, mely a perjeformák (*Pooideae*) alcsaládba tartozó fajok szemtermésében található bizonyos komponenseivel szembeni érzékenységet jelenti (Lindfors és mtsai., 2019; Parzanese és mtsai., 2017). Alapvetően három eltérő fajtáját különböztethetünk meg, melyek a gabona különböző komponenseit érintik. A cöliákia egy autoimmun jellegű megbetegedés, mely az immunrendszer glutén szerkezeti fehérjével szembeni immunválaszát jelenti. Ezt a glutént alkotó prolamin (gliadin, hordein, secalin), glutenin fehérjék és ezek emésztésében résztvevő transzglutamináz enzimmel alkotott komplexek fognak kiváltani, és alapvetően genetikai hajlam következtében alakul ki HLA-DQ2/-DQ8 haplotípusú egyéneknél. A glutén alapvetően nehezen emészthető fehérjetípus, az emésztés során eltérő nagyságú peptidláncokra hasad, melyek nagy mennyiségben tartalmaznak prolinban és glutaminban gazdag gliadinokat.

Ezek a gliadinok, valamint specifikus glutenin peptidek tekinthetők az autoimmun betegség tüneteieért felelős fő antigéneknek, melyek a veleszületett és adaptív immunválasz kialakulásáért lesznek felelősek. A veleszületett immunválasz során a gliadinok egyrészt a vékonybél epithelial sejtek átjárhatóságát (permeabilitás) megnövelő specifikus fehérjék (zonulin) szintézisét indukálják, ezáltal elősegítve a glutén transzportját a vékonybél szöveteibe (lamina propria). A permeabilitásbeli változások mellett pedig a genetikailag erre predisponált egyéneknél immunválasz fog kialakulni a mucosa rétegben citokinek (interleukin-15, interferon) által regulált gyulladásozó folyamatok (emelkedett neutrofil szám) révén. A megváltozott permeabilitás következtében pedig ezek a gyulladásozó folyamatok a környező szöveteket is érinti. A szerzett immunreakcióért pedig elsősorban a transzglutamináz enzim által deaminált specifikus glutén-peptidek lesznek felelősek. A kezdeti IL-15 által szabályozott immunválasz során a CD4⁺ T-sejtekkel szabályozott túlzott immunválasz promótálódik, melynek hatására gyulladást kiváltó citokinek, keratinociták és egyéb faktorok proliferációja valósul meg. Ez pedig a bélbolyhok és a környező szövetek sérülését, apoptózisát, valamint kripta hiperpláziát fog eredményezni (Caio és mtsai., 2019; Di Sabatino és mtsai., 2012). Ezzel szemben a búza allergia, illetve a nem cöliákias gluténérzékenység esetében a glutén fehérjéken kívül más alkotóelemek is részt vesznek a tünetek kiváltásában. A nem cöliákias gluténérzékenység (NCGS) napjaink egyik leginkább kutatott emésztéssel kapcsolatos zavarok közé tartozik (Leonard és mtsai., 2017; Roszkowska és mtsai., 2019). A cöliákia elsősorban a vékonybél nyálkahártyát és bolyhokat érinti, irreverzibilisen károsítva azokat, de számos más szövödménnyel (limfóma, adenokarcinóma stb.) és kísérő betegséggel is járhat (I-es típusú cukorbeteg, autoimmun pajzsmirigy rendellenesség, idegrendszeri elváltozások stb) (Caio és mtsai., 2019; Parzanese és mtsai., 2017). A betegség csak a glutén étrendből történő teljeskörű kizárással tartható tünetmentesen, ebből kifolyólag jelentős mértékben megnőtt az igény a búza és rozs alternatívái iránt, mint például a cirok- és kölesfélék, hüvelyesek, illetve pszeudocereáliák.

2.2.3. A gluténmentes termékek piaci helyzete

A 19. században bekövetkezett második ipari forradalom teret adott az élelmiszeripar gépiesedéséhez, a tömegtermelés létrejöttéhez, mely lehetővé tette tömegek viszonylag olcsó élelmiszerekkel történő ellátását és az élelmezésbiztonság biztosítását. A technológia fejlődése továbbá lehetővé tette új feldolgozási és finomítási formák

létrejöttét, például a finomra őrölt liszt széleskörű elterjedését, különféle adalék-, és segédanyagok alkalmazását, valamint az egyre nagyobb mértékben feldolgozott, „ready to eat” termékek piaci térhódítását. Ez pedig hosszútávon negatívan befolyásolta a fogyasztók táplálkozási szokásait, jelentős mértékben emelkedett a magas zsír és fehérje tartalmú húsok, rágsálni valók fogyasztása, miközben a vitaminokhoz és ásványi anyagokhoz kapcsolható hiánybetegségek gyakorisága is jelentős mértékben emelkedett. Ezek következtében pedig jelentősen megnőtt a különböző szív- és érrendszeri megbetegedések száma a fejlett iparosodott országokban, mely a mai napig égető társadalmi problémának számít (Anand és mtsai., 2015; Hollingsworth, 1974; Huebbe & Rimbach, 2020; Welch & Mitchell, 2000). A 21. századra újabb és újabb problémák jelentek meg, úgymint az éghajlatváltozás, a mezőgazdaság és élelmiszertermelés fenntarthatóságának negatív tendenciája, és a különféle élelmiszer eredetű megbetegedések (allergia, intolerancia) relevanciájának az emelkedése, mely a társadalomban egy ún. „táplálkozási forradalom” elindulását, és alapvető szemléletváltozást eredményezett. Ezen változások következtében új táplálkozási irányzatok (vegetáriánus, vegán, paleo stb.) alakultak ki, megnőtt az igény a kevésbé feldolgozott élelmiszerek iránt, valamint új, alternatív alapanyagok kerültek a piacra, úgy, mint a pszeudocereáliák, rovarok, vagy eddig jelentősebb mennyiségben csak fejlődő országokban használt gabonák, mint a kölesfélék (cirok, köles). A gluténmentes piac napjainkban a virágkorát éli, mely nem csak a cöliákiában szenvedők számára biztosít választékot, hanem a fogyasztók akár harmadát is kitevő „egészségtudatos” réteg számára is biztosítja az élelmezésbiztonságot (El Khoury és mtsai., 2018; Hellman, 2020; Mármol-Soler és mtsai., 2022). A gyorsan növekvő piacnak köszönhetően az elmúlt évtizedben megtöbbszöröződött a gluténmentes termékek száma, melyek elsősorban kukoricán és álgabonaféleségeken (quinoa, hajdina amarant stb.), keményítőn alapulnak, de folyamatos az igény új alapanyagok bevonására a termékfejlesztés területén (Gorgitano & Sodano, 2019; Masih & Sharma, 2016). A gluténmentes termékek piaci részesedésének és népszerűségének a növekedése magyarországi viszonylatban is megfigyelhető. Hazai piacon egyre szélesebb körben érhetőek el gluténmentes lisztek, illetve lisztkeverékek, elsősorban otthoni felhasználási célzattal. Emellett számottevő recept és receptgyűjtemény áll rendelkezésre azok számára, akik gluténmentes étrendre szeretnének áttérni. A számos elérhető receptgyűjtemények közül hazai viszonylatban kiemelendő Kollár Anita Gluténmentes és finom című receptkönyve, mely meglehetősen széles választékban nyújt ötleteket a gluténmentes táplálkozáshoz és a felhasznált

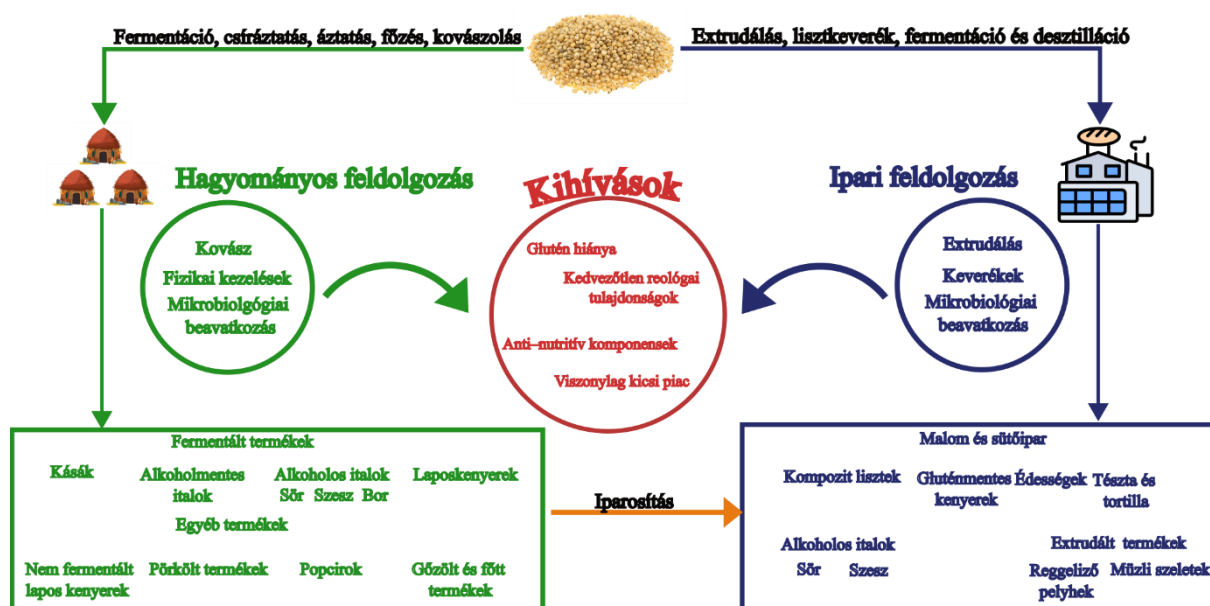
alapanyagok között többek között a cirok is megtalálható. Emellett 2018-ban a NÉBIH is közzétett egy kiadványt, mely részletesen taglalja a gluténérzékenység jelentőségét, a gluténmentes étrendet és a fejlesztési lehetőségeket. Mindez jól mutatja a téma egyre növekvő fontosságát, szerepét a táplálkozásban (Kollár, 2013, Antal és mtsai., 2018).

A gluténmentes diéta ilyen fokú elterjedtsége viszont sajátos veszélyeket is magában hordoz. Ilyen probléma például a vitamin és ásványianyag deficit, mely szükségessé teszi a gluténmentes termékek dúsítását. Továbbá azon személyeknél, akik egészen fiatal kortól kezdődően gluténmentesen táplálkoznak, fennáll a diagnosztizálatlan cöliákias állapot veszélye is (Hellman, 2020; Mármol-Soler és mtsai., 2022; Niland & Cash, 2018; Taetzsch és mtsai., 2018).

2.2.4. A cirok, mint alternatív élelmiszeripari alapanyag

A cirok már a mezőgazdaság hajnala óta fontos élelmiszer alapanyag volt, de a búza kiváló reológiai és agronómiai tulajdonságai miatt hamar kiszorította a köztudatból, mint élelmiszer és takarmányforrást. Ennek ellenére még napjainkban is több mint 500 millió ember számára nyújt napi energiaforrást, elsősorban a fejlődő országokban, illetve Dél-Ázsia azon területein, ahol a rizstermesztés nem volt megvalósítható. Ezeken a területeken a cirok hasznosítása elsősorban tradicionális jelleggel, háztáji vagy helyi feldolgozás formájában valósulnak meg (7. ábra). Cirok felhasználásával meglehetősen népszerűek és elterjedtek a különféle fermentált termékek, mint például fermentált kásák (*ting, ogi, kisra*), lepények, vagy „flatbreadek” (*injera, roti*), de fermentált alkoholos és alkoholmentes italok is rendkívül elterjedtek, így a sörök (*tella, pito, ikigake*), vagy lepárolt szeszes italok (*baijiu*). A lapos kenyerek mellett, normál, kelesztett kenyerek is készülnek cirok és élesztő vagy kovász felhasználásával, elsősorban arab területeken (Adebo, 2020; Ari Akin és mtsai., 2022; Chávez és mtsai., 2018; Rashwan és mtsai., 2021).

Cirok élelmiszeripari felhasználása



7. ábra: Cirok élelmiszeriparban történő felhasználása és kihívásai. Saját szerkesztés az alábbi irodalmak alapján: Khoddami és mtsai., 2023; Rashwan és mtsai., 2021; J. R. N. Taylor és mtsai., 2006; J. RN. Taylor & Duodu, 2019; Thilakarathna és mtsai., 2022.

A cirok nyugati étrendbe való beépülése viszont magával hozta a cirok felhasználás iparosodását és nagy mennyiségű, tömegtermelésének a lehetőségét. Az eltérő fogyasztói igények, valamint a sikér hiányából adódó korlátok következtében a cirok, mint magasan feldolgozott élelmiszer tudott a piacra betörni, például extrudált snackek, reggeliző pelyhek, tészta, illetve otthoni konyhai felhasználásra lisztek, lisztkeverékek formájában, de sütőipari hasznosítása (édes, sós termékek, kenyerek) is elterjedőben van (Benhur és mtsai., 2015; L. Liu és mtsai., 2012; Palavecino és mtsai., 2019; Pezzali és mtsai., 2020; Rashwan és mtsai., 2021).

2.2.5. A cirokliszt reológiai paraméterei, funkciós tulajdonságai

Egy élelmiszer minőségét, fogyaszthatóságát, élvezeti értékét alapvetően meghatározza a késztermék külső megjelenése, szerkezete, textúrája, vagyis az alapvető érzékszervi tulajdonságainak az összessége. Ezen tulajdonságokat pedig alapvetően meghatározzák a gyártás során használt alap-, adalék- és segédanyagok minősége és jellemzői. A cirok, mint alapanyag funkciós tulajdonságait alapvetően behatárolja két fő tényező: egyrészt gluténmentes, így a sütőipari termékek viskoelasztikus szerkezetéért felelős sikérvázal nem rendelkezik, másrészt fehérjékkel, és szénhidrátokkal komplexet képző vegyületeket (tanninokat) tartalmazhat, mely negatívan befolyásolja reológiai paramétereket.

Általában teljes kiőrlésű lisztként kerül felhasználásra, így élelmi rost tartalma is viszonylag magas, valamint keményítő összetétele is előnyös mind táplálkozástani, mind funkcionális szempontból tekintve, mivel magasabb arányban tartalmaz rezisztens keményítőt (élelmi rost), valamint lassan emészthető keményítő frakciókat más gabonákhoz (búza, zab) képest. Emellett csirizedési hőmérséklete is magasabb a búza keményítőhöz képest, aminek a sütés során van jelentősége, mivel a csirizedési és ez által a duzzadási folyamat később fog bekövetkezni. Ezek a komponensek pedig pozitívan befolyásolják a liszt víz- és olajfelvevő képességét (WAC, OAC), melyek alapvető funkcionális tulajdonságai a liszteknek. Magas vízabszorbeáló képessége pozitívan befolyásolhatja a késztermék szerkezetét, textúráját, de a megnövekedett nedvességtartalom következtében az eltarthatóság jelentősen romlik. A különböző feldolgozási folyamatok, mint fermentálás, malátázás, áztatás csökkentheti a WAC és OAC paramétereket (Ibrahim & Ani, 2018; Mtelisi Dube és mtsai., 2020; Paliwal és mtsai., 2023; Singh és mtsai., 2017). Mivel a gluténmentes liszteknel nincsen jelen a terméknek struktúrát adó sikérváz, a kapott tézta viszkózus, folyós jelleggel rendelkezik. Emiatt a gluténmentes lisztekkel általában búzaliszt mikrotápanyagokkal való dúsításához, lisztkeverékek készítéséhez használják, vagy egyéb szerkezetet biztosító (rost, gél stb.) adalék anyagot használnak a reológiai és szerkezeti tulajdonságok javítása érdekében (Kulammarva és mtsai., 2009).

2.2.6. A termikus kezelések technofunkciós tulajdonságok befolyásolásában betöltött szerepe

Amennyiben valamilyen alapanyag nem teljesen alkalmas egy adott cél, feladat ellátásra, számos mód áll rendelkezésre a minőségének javítására. Ez lehet valamilyen adalék- vagy segédanyag alkalmazása, de lehet az adott komponens valamilyen mértékben történő módosítása különböző eljárások révén. A keményítőt már meglehetősen régóta használják különféle módosított keményítő formák ipari szinten történő előállításához, melyek egyik módja lehet az alapanyag fizikai úton történő módosítása. Ez lehet például valamilyen termikus kezelés. A száraz vagy nedves hőkezelést kiválóan alkalmazhatjuk az adott alapanyagok kémiai összetételének, funkciós és reológiai tulajdonságainak a módosítására, javítására. Ez elsősorban az alapanyag keményítő és fehérje, szerkezetét fogja befolyásolni, keményítő esetében a kristályszerkezet elvesztését okozza (csirizedés), míg fehérjék esetében, kellően magas hőmérséklet esetén részleges vagy teljes denaturációt okoz, S-S hidak létrejötté fog bekövetkezni, ami az emészthetőséget

fogja befolyásolni. Keményítő esetében az egyes keményítő frakciók (gyorsan, lassan emésztődő keményítő, rezisztens keményítő) arányát is befolyásolhatják ezek a kezelések. Hőkezelés egyúttal használható a WAC és OAC, valamint más funkciós tulajdonságok javítására is. De ezen egyúttal a bioaktív vegyületek mennyiségére is hatással vannak. Több kutatás is bizonyította az antioxidáns aktivitás emelkedését hőkezelés hatására. Cirok esetében alkalmazható a tannin tartalom csökkentésére is (Acquisgrana és mtsai., 2019; Batariuc és mtsai., 2021, 2023; Chi és mtsai., 2019; Kaur és mtsai., 2012; Marston és mtsai., 2016; Padalino és mtsai., 2016; Perraulta Lavanya és mtsai., 2021; H. Yan & Zhengbiao, 2010). Gyakran használt termikus módszer továbbá az annealing és a nedves hővel történő kezelés. Annealing esetében a kezelés magas 65%-nál nagyobb nedvességtartalom mellett és csirizesedési hőmérséklet alatti hőmérsékleten történik, melynek révén jelentős mértékű emelkedés tapasztalható a keményítő csirizesedési hőmérsékletében, ami a tészta stabilizálásában játszik szerepet. Nedves hővel történő kezelés során magas (80-140 °C) hőmérsékleten, alacsony (<35 w/w%) nedvesség tartalom mellett történik a kezelés, és jelentős mértékben pozitív hatással van a keményítő stabilitására, ellenállására hő- és mechanikus hatásokkal szemben a későbbi feldolgozási folyamatok során (Cahyana és mtsai., 2019; Colussi és mtsai., 2020; Huang, 2018; Van Hung és mtsai., 2020).

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

3.1. CIROK FAJTÁK FORRÁSA, KÍSÉRLET BEÁLLÍTÁS

3.1.1. Vizsgálati minták bemutatása

A kísérletekhez felhasznált hat cirok fajta szemmintái a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem Karcagi Kutatóintézetétől (Karcag, Magyarország) származtak. A karcagi kisparcellás kísérlet (47°17'27.2"N 20°53'27.8"E) beállítása 2019 és 2021 között történt. A kísérletbe bevont fajták között 3 vörös (Zádor, Alföldi1, ES Foehn) és 3 fehér (Albita, Albanus, Famrsugro 180), korai és középkorai érésű genotípust vizsgáltunk. A kísérlet osztott parcellás elrendezésben, két kezeléssel valósult meg 4 ismétlésben. 60 kg.ha⁻¹ nitrogén tartalmú műtrágya (Péti-só 27% N) kijuttatásának hatását vizsgálták a műtrágya kijuttatása nélküli (kontroll) kezeléssel szemben. A műtrágya kijuttatása kézi úton, közvetlenül vetés előtt történt, továbbá a kísérlet során kézi és gépi gyomirtást végeztek. A betakarítás időpontjai a következők voltak: 2019 november 21., 2020 november 15., és 2021 november 07. A harmadik év során Zádor fajta esetében nem került minta betakarításra a termesztés során fellépő problémák miatt.

3.1.2. Kísérleti terület jellemzői és időjárási adatok

A kísérleti terület a Hortobágy és Nagykunság határán helyezkedik el, domborzatilag egyenletes sík terület, réti csernozjom talajtípushoz tartozik. A kísérleti terület talajminőségi adatait az 1. táblázat tartalmazza. A vizsgálatok során a mintavétel a mintavételi szabályoknak megfelelően, átlósan, 0-15 cm mélységből történt. A vizsgálatok alapján a termőterület savanyú kémhatású, agyagos-vályogos fizikai szerkezetű, magas humusz tartalmú (2,81-4 %) talajjal rendelkezik, ásványianyag ellátottsága a 2019 és 2020 években jó, míg 2021-ben közepesnek mondható volt.

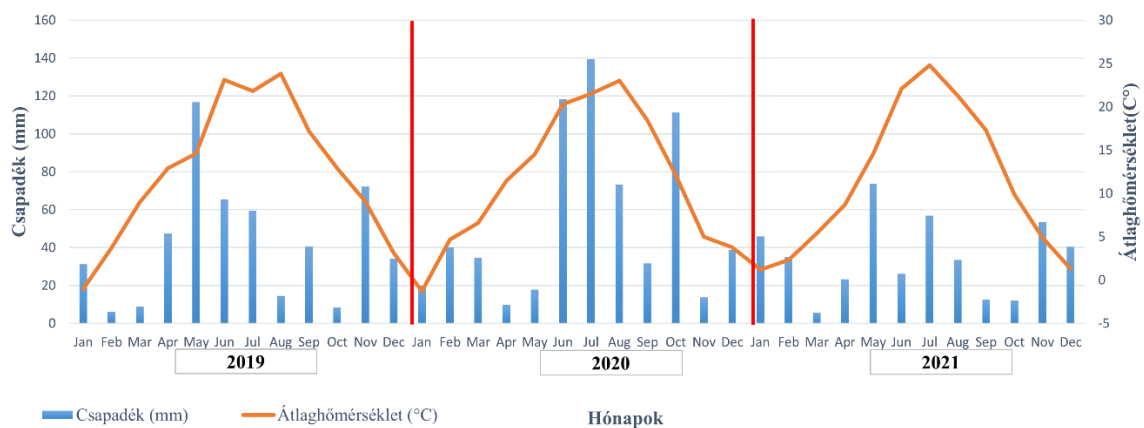
1. táblázat: Talajvizsgálati adatok 2019-2021 közötti időintervallumból. Forrás:

Karcagi Kutatóintézet Központi Laboratóriuma.

Év	pH (KCl)	K _A	Vízben oldható összes sótartalom (m/m%)	Szénsavas mész (m/m%)	Humusz (m/m%)	(NO ₃ + NO ₂) N (mg.kg ⁻¹)	AL-P ₂ O ₅ (mg.kg ⁻¹)	AL-K ₂ O (mg.kg ⁻¹)
2019	5,1	46	0,02	<0,05	3,4	6,4	136	486
2020	4,7	39	<0,02	0,21	2,8	5,2	87	255
2021	4,9	44	<0,02	0,21	3,3	9,2	175	462

A terület időjárási adatainak a vizsgálata a Karcagi Kutatóintézet saját VAISALA QLC-50 típusú meteorológiai állomásával történt, 10 perces intervallumokban. Az adatokat a 8. ábra foglalja össze. A 3 év során az időjárási adatok változatosan alakultak. Az éves átlagos napsütöttségi órák száma 249, 230, és 244 óra volt évenként. A 2019. évi kísérletnél nagy mennyiségű tavaszi csapadék következtében a vetési idő júniusra tolódott, míg a nyári, növekedési időszak alatt a csapadék mennyiség az 50 éves átlag alá esett. A 2020 évben a növekedési periódus elején a csapadék mennyiség (2020-ban 17,8 mm, az ötvenévesátlag 54 mm-rel szemben) és a hőmérséklet (14,6 °C, az ötvenévesátlag 16,3 °C hőmérséklettel szemben) is alacsonyabb volt a korábbi években mért évekhez képest, ami jelentős késlekedést okozott a növények fejlődésében, majd a júniusi, júliusi esőzések jelentős mértékben ellensúlyozták. 2021. év jelentős mértékű extrémítást mutatott. A téli időszakban nagy mennyiségű csapadék hullott le, míg a nyári növekedési szakasz meglehetősen száraz maradt, ami hátráltatta a növények fejlődését.

A vizsgált évjáratokat a Pálfai-féle aszályindexsel (PAI) is jellemeztük a kísérleti terület aszálynak való kitettségének a vizsgálatához. A kísérleti év közül a 2019-ben ~5, 2020-as évben 3, míg a 2021 év esetében ~6 °C.100 mm⁻¹ PAI értékeket mutatott, mely alapján a 2019 és 2021. év enyhe aszályos időszaknak (PAI=4-6 °C.100 mm⁻¹), míg a 2020-as év asszálymentesnek (PAI <4 °C.100 mm⁻¹) tekinthető (Kovács és mtsai., 2022).



8. ábra: A szántóföldi kísérlet időjárás adatai. Jegyzet: Csapadék mennyiség milliméterben, átlagos havi középhőmérséklet pedig Celsius fokban van megadva)

3.2. FELHASZNÁLT VEGYSZEREK

3.2.1. A mintaelőkészítéshez és méréshez felhasznált vegyszerek

A minták előkészítéséhez és méréséhez analitikai reagens (ACS) minőségű vegyszerek kerültek felhasználásra. Az előkészítés során a következő kémiai oldószerek kerültek felhasználásra a különféle extrakciós, szeparációs és tisztító folyamatok elvégzéséhez: desztillált víz (H_2O), metanol (CH_3OH), etanol (C_2H_6O), aceton (C_3H_6O), dietil-éter ($(C_2H_5)_2O$), etil-acetát ($C_4H_8O_2$), sósav (HCl), hangyasav (CH_2O_2), diklórmétán (CH_2Cl_2), acetonitril (CH_3CN), ammónium - hidroxid (NH_4OH). Továbbá a következő reagensok kerültek felhasználásra: Folin-Ciocalteu reagens, nátrium-karbonát (Na_2CO_3), nátrium-nitrit ($NaNO_2$), alumínium-klorid ($AlCl_3$), nátrium-hidroxid ($NaOH$), 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH), 2,2'-azino-di-(3-etilbenzotiazolin)-6-szulfon sav (ABTS), vanillin ($C_8H_8O_3$), 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazin (TPTZ), nátrium-acetát ($C_2H_3NaO_2$), vas (III) -klorid ($FeCl_3$), és kálium-perszulfát ($K_2S_2O_8$) került beszerzésre. A felhasznált oldószerek minősített forgalmazóktól kerültek beszerzésre: Merck Life Science Kft. (Merck Group, Darmstadt, Németország), VWR International Kft. (Debrecen, Magyarország), illetve Biotech Hungary Kft. (Szigetszentmiklós, Magyarország). A desztillált vizet saját víztisztító berendezés segítségével készítettük elő.

3.2.2. Standardok

Az analitikai vizsgálatokhoz továbbá a következő analitikai standardok kerültek beszerzésre és felhasználásra: galluszsav ($C_7H_6O_5$), catechin, ($C_{15}H_{14}O_6$), aszkorbinsav ($C_6H_8O_6$), 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox, $C_{14}H_{18}O_4$), procianidin B1 ($C_{30}H_{26}O_{12}$), naringenin ($C_{15}H_{12}O_5$), apigenin ($C_{15}H_{10}O_5$) luteolin ($C_{15}H_{10}O_6$), α -, β -, γ . és δ -tokoferol ($C_{29}H_{50}O_2$), nikotinamid ($C_6H_6N_2O$), tiamin hidroklorid ($C_{12}H_{17}N_4OS^+$), piridoxin ($C_8H_{11}NO_3$), riboflavin ($C_{17}H_{20}N_4O_6$). A standardok az Extrasynthese (Genay, Franciaország) és a Merck Life Science Kft. (Merck Group, Darmstadt, Németország) cégektől kerültek beszerzésre.

3.3. KÖRNYEZETI TÉNYEZŐK ÉS TÁPANYAGUTÁNPÓTLÁS HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA BIOAKTÍV PROFILRA ÉS ANTIOXIDÁNS KAPACITÁSRA

3.3.1. Mintaelőkészítés és a szárazanyagtartalom meghatározása

A beérkezett cirok szemek kézi tisztítási folyamat után hántolásra kerültek laboratóriumi SATAKE köves hántolóberendezéssel (SATAKE, TM05C, Thaiföld), maximum teljesítményen 50 másodpercig. Ehhez a mintákat először homogenizáltuk, majd mintánként 100-100 g került bemérésre analitikai mérlegen. A hántolást követően a korpa frakció el lett különítve a hántolt mag frakciótól és a további vizsgálatokig zárható műanyag tasakban tároltuk -20 °C-on. A hántolt magokat ezt követően laboratóriumi hengerszéken (Metefém) liszté őröltük, majd ugyancsak zárható műanyag tasakokban tároltuk -20 °C-on.

A mintákból 1-1 g került bemérésre szárazanyag tartalom meghatározáshoz. A szárazanyag tartalom meghatározása gravimetrikus úton, szárítószekrényben valósult meg 105 °C hőmérsékleten, 3 óra alatt tömegállandóság eléréseig. A minta nedvesség tartalmát a következő egyenlet segítségével számítottuk:

$$\text{Nedvesség}\% = \frac{(M_s - M_e)}{M_s} * 100$$

ahol:

M_s : szárítás előtti tömeg (g)

M_e : szárítás utáni tömeg (g)

3.3.2. Minták extrakciója antioxidáns mérési módszerekhez

A hántolás után fagyasztva tárolt mintákat a későbbiekben alkalmazott mérési módszernek megfelelően extraháltuk. A labormunkálatok alatt a tápanyagutánpótlás és környezeti tényezők hatásának vizsgálatánál három féle extrakciót használtunk:

1. A mintákból 0,5 g került bemérésre analitikai mérlegen, 15 ml térfogatú centrifuga csövekbe, majd 5 ml metanol-desztillált víz 80:20 arányú elegye került hozzáadásra, vortexen 30 másodpercig homogenizáltuk, és 25 °C-on 20 percig ultrahangos vízfürdőben extraháltuk. Az így kapott kivonat lett a 80-20 metanol-vizes kivonat.

2. Mintánként 0,5 g-ot mértünk be 15 ml térfogatú centrifuga csövekbe, majd 5 ml metanolt adtunk hozzá, és 30 másodperces vortexelés után ezeket a mintákat is 20 percig, 25 °C-on ultrahangos vízfürdőben extraháltuk. Ez lett a metanos kivonat.
3. A harmadik extrakciós módszernél ugyancsak 0,5 g korpához 5 ml desztillált vizet adtunk, majd vortexelés után 20 percig extraháltuk vízfürdőben. Ez a kivonat lett a vizes kivonat.

Mindhárom extrakció végén a mintákat centrifugáltuk (Frontier 5000 Series, Ohaus Europe, Nänikon, Svájc) maximum 3600 x g fordulaton, 10 percig, és centrifugálás után a felülúszót használtuk a további munkálatokhoz. A spektrofotometriás mérésekhez SpectroStar nano spectrophotometer (BMG Labtech, Ortenberg, Germany) típusú mikroplate olvasót használtunk.

3.3.3. Vörös és fehér cirok flavonoid és tannin profiljának vizsgálata, extrakciós hatékonyságvizsgálata

Az extrakció folyamata a flavonoid profil vizsgálatánál a következőképpen módosult:

A vizsgálatokhoz 1 vörös (Zádor), és 1 fehér (Albita) fajta lett felhasználva, a 2019. évi betakarításból. A mintaelőkészítéshez a már korábban hántolásnál elválasztott korpa frakciót használtuk. A vizsgálat fő célja a 2 cirok fajta flavonoid típusú vegyületeinek kvantitatív és kvalitatív meghatározása, valamint az extrakciós hatékonyság vizsgálata volt különböző arányú oldószer keverékek segítségével. Az extrakcióhoz oldószernek szakirodalom alapján az acetont, mint univerzális oldószert választottuk, a hatékonyságvizsgálathoz a következő aceton-víz extrakciós elegyeket állítottuk össze: 50-50 (AC1), 60-40 (AC2), 70-30 (AC3), 80-20 (AC4), és 90-10 (AC5). Mivel a fenolos vegyületek elsősorban a korpa frakcióban halmozódik fel, és előzetes vizsgálatok kimutatták, hogy a liszt elenyésző mennyiségben tartalmaz kondenzált tanninokat, az előkészítéshez a korpa frakciót használtuk fel. A mintákból 2 g került bemérésre analitikai mérlegen, 3 ismétlésben, 50 ml-es centrifuga csövekbe, majd 20 ml extrahálószerrel adtunk hozzá, és az oldatot ultrahangos vízfürdő segítségével extraháltuk 30 percen keresztül, majd 2300 x g fordulaton 10 percig centrifugáltuk. Ezután a felülúszót dekantáltuk és az extrakciót még 3 alkalommal megismételtük. Az extrakciót követően a felülúszókat összemértük és homogenizáltuk, majd 20 ml mennyiséget 25 ml-es centrifuga csövekbe vittük át, és az MS/MS elemzésig -20 °C-on tároltuk. A maradék mintát rotációs bepárlón szárazra pároltuk és ugyancsak -20 °C-on tároltuk. A szárazra párolt extraktumok tömegét

visszamértük és az értékek alapján kihozatal hatékonyságot is meghatároztunk az egyes acetón-víz oldószerre vonatkozóan.

3.3.4. Szabad és kötött polifenolos vegyületek meghatározása

A szabad és kötött fenolos komponensek méréséhez, a korábban említett mintaelőkészítési módszer a következőképpen módosult:

Szabad polifenolos vegyületek extrakciójához 5-5 g korpa lett bemérve analitikai mérlegen 50 ml térfogatú centrifugacsövekbe, majd 50 ml metanol - víz (80:20 v/v%), illetve acetón - víz (70:30 v/v%) került hozzáadásra extrakciónként. A mintákat vortexeltük, majd ultrahangos vízfürdőbe helyeztük (25 °C,) 30 percig, majd a kivonatokat centrifugáltuk (Metefém) 4020 x g sebességen 10 percig, majd a felülúszót dekantáltuk és az extrakciót még kétszer ismételtük. Az extrakció végén a felülúszókat összeöntöttük és szárazra pároltuk rotabepárló segítségével. A mintaelőkészítést fajtánként és extrakciónként háromszor ismételtük meg. A visszamaradt maradékot 40 °C-on egy éjszakán át szárítottuk szárítószekrényben (Metefém). A szárazra párolt mintákat mérés előtt 10 ml metanol - vizes oldatban (80:20 v/v%) oldottuk fel és újból centrifugáltuk mérések előtt.

Kötött polifenolos vegyületek előkészítéséhez a korábban extrahált maradékot használtuk fel. Az extrakció Wang és társai módszere alapján történt (L. Wang és mtsai., 2019). 1 g mintát mértünk be analitikai mérlegen, majd 10 ml 2M HCl-t adtunk hozzá, és 1 órán keresztül inkubáltuk 85 °C-os rázó vízfürdőben. A savas hidrolízist követően a mintákat vortexeltük, és cellulóz szűrőpapíron szűrtük. A szűrlet pH értékét NaOH oldattal 2-es értékre állítottuk, és rázóüvegben folyadék - folyadék extrakcióval extraháltuk 15 ml etil-acetát: dietil-éter (1:1 v/v%) oldószer segítségével. Az extrakciót négyszer ismételtük meg, a kapott kivonatokat összeöntöttük és rotabepárló segítségével szárazra pároltuk, majd 10 ml metanol-vizes (80:20 v/v%) oldattal feloldottuk. Az előkészítést mintánként és extrakciónként háromszor ismételtük, és analízisig -20 °C-on tároltuk.

3.3.5. Összes polifenol tartalom meghatározás

Az összes polifenol tartalom meghatározása Folin-Ciocalteu módszer révén történt, Singleton és Rossi leírása alapján, amit Nemes és munkatársai módosított (Nemes és mtsai., 2018). A méréshez a protokoll alapján előkészített metanolos vizes kivonatot használtuk, a mérés TPP-96 platen történt. Az összemérés során a wellékbe 190 µl desztillált víz, 10 µl minta/standard és 25 µl tízszeresen hígított Folin-Ciocalteu reagenst

mértünk össze, majd 6 perc inkubációt követően további 75 µl nátrium-karbonátot (7 w/v%) adtunk a reakcióelegyhez, melynek hatására az oldat kékes színt vett fel. A platet ezután 10 percig inkubáltuk 45 °C-on, és metanol-víz (80:20) vak ellenében mértük az abszorbancia értékeket (SpectroStar Nano Microplate Reader) 765 nm hullámhosszon. Standardként galluszsavat használtunk, amiből 1 mg.ml⁻¹ törzsoldatot készítettünk és felező hígítással kalibráció sort hoztunk létre. A kapott értékeket ez alapján a kalibrációs egyenes alapján mg.100 g⁻¹ galluszsav egyenértékre adtuk meg, szárazanyagra vonatkoztatva. A kutatás során a mérési módszereket normál küvettás módszerrel is elvégeztük (Perkin Elmer Lambda 2S), ehhez a vegyszereket összemérésnél arányosítottuk.

3.3.6. Összes flavonoid tartalom meghatározása

A flavonoid tartalom meghatározása az általánosan használt alumínium-klorid módszer segítségével történt Zhisen és munkatársai módszere alapján kismértékű módosítással (Zhishen és mtsai., 1999). A mérés küvettás módszerrel történt spektrofotométer (Perkin Elmer Lambda 2S) használatával. Az összemérés során 4 ml desztillált vízhez 1 ml minta/vak/standard került hozzáadásra, majd 0,3 ml NaNO₂-t adtunk hozzá. Öt perc várakozást követően 0,3 ml AlCl₃-t adagoltunk, majd 2 ml NaOH került hozzáadásra 1 perces inkubációt követően. Az oldatokat 10 ml térfogatra kiegészítettük desztillált vízzel, és az abszorbanciát mértük 510 nm hullámhosszon desztillált vizes vakoldat ellenében. Standardnak 1mg.ml⁻¹ catechin törzsoldatból hígított kalibráló sort használtunk, az eredményeket aszkorbinsav egyenértékben (mg.g⁻¹) adtuk meg szárazanyagra vonatkoztatva.

3.3.7. Kondenzált tannin tartalom meghatározása

A kondenzált tannin tartalom meghatározáshoz a vanillin-sósav módszert alkalmaztuk Price és munkatársai módosított protokollja alapján TPP-96 platen (Price és mtsai., 1978). A méréshez a metanol kivonatot használtuk, az összemérés során 200 µl vanillin (4w/v%), 10 µl minta és standard, majd 100 µl cc. sósav került összemérésre, és a keveréket 15 percig szobahőmérsékleten inkubáltuk. Az inkubálást követően metanol vakkal szemben mértük az abszorbanciát 500 nm hullámhosszon. A meghatározáshoz kalibráló egyenest készítettünk, 1 mg.ml⁻¹ koncentrációjú catechin törzsoldat felező hígítása révén, és a kapott eredmények mg.g⁻¹ egységben, szárazanyagra vonatkoztatva

került megadásra. A kutatás során a mérési módszereket normál küvettás módszerrel is elvégeztük, ehhez a vegyszereket összemérésnél arányosítottuk.

3.3.8. Antioxidáns kapacitás meghatározási módszerek

A vizsgálatok során három antioxidáns-kapacitás mérésre alkalmas módszert használtunk: ABTS gyök semlegesítésén alapuló Trolox egyenértékre vonatkoztatott antioxidáns kapacitás (TEAC) mérési módszer, DPPH gyök semlegesítésén alapuló DPPH mérési módszer, valamint vasredukáló képességen alapuló antioxidáns kapacitás (FRAP) mérési módszer Zhu és munkatársai, Blois és munkatársai, és Benzie és munkatársai módosított protokolljai alapján (Benzie & Strain, 1996; Blois, 1958; Nemes és mtsai., 2018). Mindhárom mérési módszer TPP-96 platen történt.

A TEAC és DPPH módszerekhez a metanolos kivonatokat használtuk fel, standardnak Troloxot, egy E-vitamin analógot használtunk. A standardból 1 mg.ml^{-1} törzsoldatot készítettünk és felező hígítással kalibrációs egyenest készítettünk. TEAC esetében első lépésben a mérést megelőző napon elkészítettük a TEAC reagenst, ABTS gyök és káliumperszulfát felhasználásával, amit 12 órán keresztül inkubáltuk szobahőmérsékleten. TEAC mérés esetében az összesmérés a következőképpen történt: $70 \mu\text{l}$ 80% etanol, $10 \mu\text{l}$ minta/standard és $190 \mu\text{l}$ TEAC reagens, míg DPPH esetében: $50 \mu\text{l}$ metanol, $10 \mu\text{l}$ minta és standard és $190 \mu\text{l}$ DPPH reagens került összemérésre. Mindkettő mérés esetében 30 percig inkubáltuk a platen szobahőmérsékleten, majd metanol vakkal szemben mértük az abszorbanciákat 734 nm és 517 nm hullámhosszon, módszernek megfelelően. Az eredményeket szárazanyagra vonatkoztatva μmol Trolox egyenértékben adtuk meg.

A FRAP mérési módszerhez a harmadik, vizes kivonatokat használtuk, standardnek aszkorbinsav 1 mg.ml^{-1} törzsoldatát hígítottuk felező hígítással. A méréshez FRAP reagensre volt szükség, melyet a mérés napján készítettünk elő TPTZ, vas (III) klorid és acetát puffer segítségével. Az összemérés során $30 \mu\text{l}$ desztillált víz, $260 \mu\text{l}$ FRAP reagens, és $10 \mu\text{l}$ minta és standard került összemérésre. A mintákat 8 perc, $37 \text{ }^\circ\text{C}$ -on történő inkubációt követően mértük desztillált vizes vakkal szemben, 593 nm hullámhosszúságon. A kapott eredményeket szárazanyagra vonatkoztatva μmol aszkorbinsav egyenértékre adtuk meg. A kutatás során a DPPH, és TEAC mérési módszereket normál küvettás módszerrel is elvégeztük, ehhez a vegyszereket összemérésnél arányosítottuk.

3.4. VÖRÖS ÉS FEHÉR CIROK FLAVONOID ÉS TANNIN PROFILJÁNAK VIZSGÁLATA, EXTRAKCIÓS HATÉKONYSÁGVIZSGÁLAT

3.4.1. Flavonoid és kondenzált tannin profil meghatározása MS/MS módszer révén

A kondenzált tannin oligomerek és polimerek minőségi meghatározása UHPLC-ESI-ORBITRAP tandem tömeg spektrométer segítségével történt meg. A méréshez a korábban előkészített acetonos kivonatokat használtuk fel, melyeket a vizsgálat előtt szárazra pároltak és metanolban újra feloldották. A rendszer egy C18-as oszloppal felszerelt Thermo Q Orbitrap (Thermo Fischer, USA) tömeg spektrométerből és egy Dionex Ultimate 3000RS UHPLC-ből épült fel. Az elválasztás 25 °C-on, 0,2 ml.perc⁻¹ áramlási sebesség mellett történt, a mozgófázisok pedig a következők voltak: savas metanol (A), és víz (B). A savasításhoz 0,1%-os koncentrációjú hangyasavat használtunk. Az elválasztás eluens gradienssel valósult meg, a következő módon: 0-3 perc 95% B, 3-43 perc 0% B, 43-61 perc 0% B, 61-62 perc 95% B, 62-70 perc 95% B. Az injektált minta mennyiség 2 µl volt. A tömegspektrométer ESI forrással volt felszerelve, így a mintákat pozitív és negatív módban is elemezhető legyen. Az MS kapilláris hőmérséklete az elemzés során 320°C, míg a “spray voltage” pozitív módban 4 kV, negatív módban 3,8 kV volt. Az alkalmazott felbontás az MS1nél 35000, az MS2nél pedig 17500 volt. Az injektált mintákat 100-1500 m/z intervallumon belül vizsgálták. A tandem MS elemzéshez az ütközési energia 30 normalizált ütközési energia (NCE) egységre lett állítva. A kapott eredményeket Thermo Trace Finder 2.1 szoftver segítségével, illetve saját adatbázis révén kerültek kiértékelésre.

3.4.2. Flavonoid profil meghatározás HPLC technikával, flavonoidok extrakciója, tisztítása

A flavonoid összetétel mennyiségi meghatározásához ultranagy hatékonyságú kromatográfias módszert használtunk. A mérés alapjául a korábban elvégzett MS/MS mérés eredményei szolgáltak. Ehhez két féle mintaelőkészítést alkalmaztunk. A procianidin típusú tanninok előkészítése a már korábban előkészített AC3 jelzéssel ellátott kivonatból történt. Az előkészítés során a szárazra párolt mintákat 96%-os etanolban visszaoldottuk, és Sephadex LH-20 dextrán oszlopon tisztítottuk metanolos és acetonos mosással. A kapott tisztított frakciót vittük tovább HPLC elemzésre. Az elválasztás PDA detektorral felszerelt RP-HPLC segítségével történt, Hypersil ODS 5 oszlopon, míg a mozgófázisok a következők voltak: Solvent A metanol, Solvent B 3%

hangyasav oldat. Az elválasztás gradiens révén valósult meg, a következő beállításon: 0-16: 15% A, 16-20 perc: 28-30% A, 20-25 perc: 30-35% A, 25-30 perc: 35-40% A, 30-33 perc: 40-48% A, 33-37 perc: 48-50% A, 37-40 perc: 50% A, 40-41 perc: 50-15% A, 45 perc: 15% A. A mintából 10 µl mennyiség került injektálásra, 1 ml.perc⁻¹ áramlási sebességgel. A detektálás 280, 340, 350 nm-es hullámhosszon történt, a vizsgált komponensek beazonosítása és mennyiségi meghatározása spektrum, retenció idő és külső standardok (Procianidin B1, Catechin, Extrasynthese) kalibrációs egyenesei segítségével valósult meg.

A további flavonoid típusú vegyületek meghatározása friss mintaelőkészítésből történt sósavas-metanolos extrakció segítségével. 10 g mintát mértünk be analitikai mérlegen, majd 100 ml HCl-Metanollal extraháltuk 2 órán keresztül mágneses keverő segítségével. A kapott extraktumot 5 percig 7500 x g fordulaton centrifugáltuk. A további elemzéshez a felülúszókat hasznosítottuk, melyeket szárazra pároltunk rotabepárló segítségével, majd -20 °C-on tároltuk. Az előkészített mintákat 8 ml HCl-metanolban feloldottuk, egy aliquotot kivettünk és 2 órán át 80 °C-os vízfürdőben hidrolizáltuk. A mintákat RP-UPLC-DAD rendszeren elemeztük, Hypersil ODS szilika oszlop állófázison, metanol (Solvent A) és 3% hangyasav (Solvent B) mozgófázis segítségével. A mintákból 10 µl került felinjektálásra eluens gradienssel, 1 ml.perc⁻¹ áramlási sebességgel. A gradiens beállítása a következőképpen nézett ki: 0-16: 15% A, 16-20 perc: 28-30% A, 20-25 perc: 30-35% A, 25-30 perc: 35-40% A, 30-33 perc: 40-48% A, 33-37 perc: 48-50% A, 37-40 perc: 50% A, 40-41 perc: 50-15% A, 45 perc: 15% A. A komponensek detektálása PDA detektoron, 200-600 nm hullámhossz tartományban, azon belül 280, 340 és 350 nm hullámhosszon történt. A vegyületek pontos beazonosítása és mennyiségi meghatározása külső standardok (naringenin, apigenin, luteolin, Merck) segítségével retenció idő, spektrum és integrált terület alapján történt.

3.5. CIROK FAJTÁK ÉS VITAMIN KORPA ÉS LISZT FRAKCIÓK KÖZÖTTI MEGOSZLÁSÁNAK A MÉRÉSE

3.5.1. Mintaelőkészítés és meghatározás

A tokoferol meghatározás Bíró módszerének kismértékű módosításaival valósult meg (Bíró és mtsai., 2015). A cirok tokoferol tartalmának és eloszlásának vizsgálatához 20-20 g került bemérésre analitikai mérleg segítségével a vizsgált 2 fajta liszt és korpa frakciójából, majd 150 ml hexánnal extraháltuk 25 perc mágneses keverővel történő keverés és 25 perc ultrahangos vízfürdő segítségével. Az extrakciót követően a mintákat

5 percig 7500 x g-n centrifugáltuk és a felülúszót dekantáltuk, majd az extrakciót az előbbieken alapján újból megismételtük. Az extrakciót követően a felülúszót szűrőpapíron szűrtük és rotabepárló segítségével szárazra pároltuk. További elemzésig -20 °C-on tároltuk. Az előkészített mintákat 2 ml diklórmétánban (DKM) kerültek feloldásra, majd SPE szilika oszlopon előtisztítást végeztünk.

A megtisztított minták tokoferol tartalmát RP-UPLC-PDA rendszeren választottuk el, ahol az állófázis Hypersil ODS szilika oszlop, míg a mozgófázis acetonitril-metanol-DKM 63:35:5 arányú elegye. A mintákból 10 µl került injektálásra, 1 ml.perc⁻¹ áramlási sebesség mellett, izokratikusan. A detektálás PDA detektor révén, 295 nm-en történt. A tokoferolok pontos beazonosítása és mennyiségi meghatározása retenciós idő, spektrum és standard kalibrációs görbe (α, β, γ, δ-tokoferol, Merck) alapján történt.

3.6. CIROK FAJTÁK B VITAMIN PROFILJÁNAK MÉRÉSE

3.6.1. Mintaelőkészítés és tisztítás

A HPLC-s vizsgálatok során 4 cirokra jellemző B vitamin került meghatározásra, név szerint: tiamin (B₁), niacin (B₃), piridoxin (B₆), és riboflavin (B₂). A méréshez Nemes (2015) módszere került felhasználásra. A vizsgált genotípusok korpából és lisztből 5-5 g került bemérésre analitikai mérlegen, majd desztillált vízzel extraháltuk 1 órán keresztül mágneses keverőn, barna sötét üvegben, nitrogén légkör alatt. A nitrogéndús légkör folyékony nitrogén adagolásával lett biztosítva. A kevertetés végén a felülúszót ülepítettük, centrifugáltuk 4000 x g-n 5 percig, majd cellulóz szűrőpapíron (Grade 41) szűrtük. A kapott szűrleteket ezután rota bepárló segítségével szárazra pároltuk, majd újrafeloldottuk desztillált vízben és 5 percig 12000 x g-n centrifugáltuk. Az így kapott koncentrált kivonatot ezután Strata X-C szilárd fázisú extrakciós oszlopon (Phenomenex, Germany) tisztítottuk. Az oszlopot 2-2 ml metanollal és 1%-os hangyasav (HCOOH) oldattal kondicionáltuk, majd a mintát azonos mennyiségű 1%-os HCOOH-val elkevertük, és az oszlopon eluáltuk, vákuumpumpa segítségével. Ezt követően kettő frakció került elválasztásra, az első frakciót tiszta metanollal, míg a második frakciót 2%-os ammónium hidroxid-metanol (1:1 v/v%) segítségével kaptuk. A frakciókat újból szárazra pároltuk, majd 2-2 ml desztillált vízben feloldottuk 5 percig 12000 x g-n centrifugáltuk, és HPLC elemzésig -20 °C-on tároltuk.

3.6.2. B vitamin meghatározás UHPLC segítségével

A B vitaminok meghatározása két csatornás UV/VIS detektorral (Waters, 2487) felszerelt HPLC rendszerrel (Waters 2695 Separation modul) valósult meg. Standardként tiamin hidroklorid, piridoxin, riboflavin, és nikotinamid lett használva, melyekből törzsoldatokat készítettünk. Eluensként metanol (A) és 50 mM Na-puffer oldat (B) lettek alkalmazva, a mintákból 10 µl került injektálásra, 1 ml.perc⁻¹ áramlási sebességgel, eluens gradienssel. Az eluens gradiens a következőképpen nézett ki: 0 perc: 10A-90B, 4 perc: 50A-50B, 15 perc: 50A-50B, 16 perc: 10A-90B, 25 perc: 10A-90B. A kromatogram összesen 40 perces volt 25 perc eluálással, és 15 perc metanolos mosással. Az elválasztott komponensek UV/VIS detektorral kerültek detektálásra 254 nm hullámhosszon.

3.7. CIROK ALAPÚ GLUTÉNMENTES TERMÉKEK FEJLESZTÉSE, REOLÓGIAI ÉS ORGANOLEPTIKUS TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

3.7.1. Felhasznált anyagok

A termékfejlesztéshez kereskedelmi forgalomban kapható alapanyagok kerültek felhasználásra. A termékfejlesztés keretében cirokalapú gluténmentes kenyerek fejlesztése valósult meg. Az „Éden Prémium” cirok liszt közvetlenül a gyártótól (Naturtrade Hungary Kft., Szeged, Magyarország) került beszerzésre, emellett a búza, köles, és zabliszt is beszerzésre került a helyi szupermarketből (Debrecen) a későbbi vizsgálatokhoz referencia anyagként. A további felhasznált alapanyagok (keményítő, lecitin, só, élesztő) is innen kerültek megvásárlásra. Adalékanyagként útifűmaghéj lett felhasználva, mely ugyancsak kiskereskedelemről került beszerzésre. Minden alapanyag légmentesen zárható csomagolásban került tárolásra a felhasználás időpontjáig.

3.7.2. A fizikai hőkezelés paraméterei

A cirokliszt fizikai tulajdonságainak módosításához termikus kezelést alkalmaztunk Marston és munkatársai (2014) munkája alapján, kismértékű módosításokkal (Marston és mtsai., 2016). A termékfejlesztéshez használt cirok lisztet és burgonyakeményítőt rozsdamentes tálcán szétterítettük körülbelül 0,5 cm vastagságban, majd sütőlemezes kemencébe helyeztük 30 percre 125 °C hőmérsékletre, gőz beáramoltatás nélkül. A kezelést követően az alapanyagokat hagytuk lehűlni szobahőmérsékletre és felhasználásig légmentesen záródó műanyag zacskóban tároltuk. A kezelt alapanyagok felhasználása 24 órán belül valósult meg a retrogradáció elkerülésének céljából. A

funkciós tulajdonságok vizsgálataihoz a vizsgálatokat megelőzően újabb adag került előkészítésre a paraméterek megtartásával.

3.7.3. Termékfejlesztés menete

A cirokalapú gluténmentes kenyerek fejlesztése a Debreceni Egyetem Élelmiszer Innovációs Központjában (Debrecen, Magyarország) valósultak meg. A fejlesztés során alkalmazott alaprecept a következő volt: cirok liszt (140 g), burgonyakeményítő (60 g), napraforgó lecitin (4 g), só (2 g), kristálycukor (2 g), zsírszegény tejpor (2 g), szárított élesztő (4 g), és ivóvíz. Az alaprecept lett a fejlesztésben a kontroll minta, majd ezt a receptet útifűmaghéjjal történő dúsítással változtattuk meg, 5, 7,5, és 10%-os helyettesítéssel. Az egyes receptverziókat kezelt és kezeletlen cirok liszt éskeményítő felhasználásával is elkészítettük két ismétlésben. A kenyérfőzés folyamata során a száraz alapanyagokat először homogenizáltuk konyhai robotgép (KitchenAid Artisan Mixer, KitchenAid Hungary, Budapest, Hungary) segítségével, keverőfejes feltét használatával, majd az összetételtől függően 330-400 ml víz került hozzáadásra. A víz adagolása egészen addig történt, ameddig formázható szerkezetet nem sikerült kialakítani, mivel az útifű maghéj jelentős mennyiségű víz felvételére képes. A tésztát ezután 30 másodpercig kevertük közepes sebességen, majd 60 másodpercig kézi dagasztással tovább formáltuk. Kelesztés előtt a tésztát tömegarányosan megfeleztük és formáztuk. A kelesztés kelesztő kamrában (F-608, FM INDUSTRIAL Lucena, Spain) történt 30-40 percig 35 °C hőmérsékleten, egészen addig, míg a tészta a 4,5 cm magasságot el nem érte. Kelesztés előtt a kenyerek pontos tömege feljegyzésre került. A kelesztést követően a kenyereket sütőtálcára helyeztük és vízzel lepermeteztük a kiszáradás és repedezés elkerülésének céljából, valamint késsel bevágásokat ejtettünk rajtuk, lehetővé téve a könnyebb párolgást a sütés folyamán, valamint a bevágások révén jelentős térfogatnövekedés érhető el, és a tészta repedezése is elkerülhető. Emellett dekorációs jelleggel is rendelkezik. A sütés konvekciós sütőben (RXB 610 SMART, FM INDUSTRIAL Lucena, Spain) történt a következő paraméterekkel: 220 °C, 95% páratartalom, 10 perc, 220 °C, 50% páratartalom 25 perc, és 180 °C 30% páratartalom, 20 perc. Sütést követően a kenyereket 1 órán keresztül hűtöttük szobahőmérséklet eléréséig, a további vizsgálatok elvégzése előtt.

3.7.4. Funkciós tulajdonságok és késztermékek minőségi paramétereinek vizsgálata

A kutatás során vizsgálatra került a kezelt és kezeletlen cirok liszt alapvető funkciós tulajdonságai, valamint a késztermék érzékszervi paraméterei és reológiai tulajdonságai. A liszteket jellemző funkciós tulajdonságok közül meghatározásra került a víz és olaj abszorpciós kapacitás képesség, duzzadó képesség vagy duzzadási index. A késztermék főbb minőségi paraméterei: sütési veszteség, térfogat, alaki hányados, illetve reológiai tulajdonságait tekintve a bélzet textúrája (rugalmasság, keménység) került meghatározásra.

A víz és olaj abszorpciós kapacitás (WAC, OAC) meghatározása Elkhalfa és Bernhardt módosított módszere (2010) alapján történt. (Elkhalfa & Bernhardt, 2010) A kezelt és kontroll liszt mintákból 3-3 g került bemérésre analitikai mérlegen 50 ml térfogatú centrifugacsövekbe, majd 30 ml desztillált vízben/napraforgó olajban szuszpendáltuk, és 1 percig vortexeltük. Ezután a csöveket 10 percenként összeráztuk, az ülepedés elkerülése érdekében, és a 30. perc végén centrifugáltuk 3000 rpm fordulaton 15 percig. A felülúszót dekantáltuk, és a visszamaradt nedves minta tömegét analitikai mérlegen visszamértük. A WAC és OAC értékeket a nedves tömeg és kiindulási tömeg százalékos arányaként kerültek megadásra.

A duzzadó képesség meghatározása Singh módszere (2017) alapján történt (Singh és mtsai., 2017). A mintákból 0,5 g került bemérésre 15 ml centrifugacsöbe, és 15 ml desztillált vizet adtunk hozzá. A szuszpenziót vortex segítségével homogenizáltuk, és 30 percre 90 °C hőmérsékletű vízfürdőbe helyeztük. A mintákat időnként összeráztuk a csomóképződés megelőzés érdekében. Az inkubációs időtartam lejárata követően a csöveket szobahőmérsékletre hűtöttük 20 percen keresztül és 1000 x g fordulaton 25 percig centrifugáltuk. A felülúszót dekantáltuk, és a nedves minta tömegét lemértük. A kapott százalékos tömegarány lett a duzzadó képesség értéke.

A kész termékek minőségi paramétereit 1 órás hűtési szakaszt követően vizsgáltuk. A kenyerek térfogatának meghatározása az MSZ 20501/3:1982 szabványban megfogalmazottak alapján, repcemag kiszorításos módszer segítségével történt. Ennek során az üres, merev falú mérőedényt repcemaggal feltöltjük, majd késsel a felesleges magot külön edénybe lesimítjük. A mérőedényből a mag egy részét kiengedjük, majd a terméket behelyezzük a mérőedénybe. A korábban kiengedett maggal pedig újból feltöltjük a mérőedényünket. Végezetül késsel újból lesimítjük, és mérőhengerben

megmérjük az így kiszorított magnak a térfogatát, cm^3 -ban kifejezve. A kenyerek fajlagos térfogatát az előzéken meghatározott térfoga, és a kenyerek tömege hányadosaként határoztuk meg. A próbacipók alaki hányadosát is meghatároztuk a kenyerek magasságának és szélességének a hányadosaként.

A kész termékek állományának a vizsgálata TA-XT2 (Stable Micro System, Godalming, United Kingdom) típusú állományvizsgáló segítségével valósult meg. A vizsgálatokhoz a kenyerekből egyenlő vastagságú szeleteket (25-30 mm) vágunk, és a középső kettő szelet került mérésre. Az állományvizsgáló beállítási paraméterei a következők voltak: 10 mm átmérőjű hengeres fej, 5 kg tömegű erőmérő cellával felszerelve, vizsgálat előtti és utáni sebesség $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, és $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, a teszt sebessége $0,50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, a maximum mélység 5 mm volt. A maximum mélység elérésekor a próbafejét 30 másodperces időtartamig helyzetben tartottuk. A kifejtett erőhatás mértékét a berendezéshez tartozó digitális szoftver segítségével asztali számítógépen rögzítettük. A próba során mért maximum erő kifejtés (g) volt a kenyerek keménysége, míg a 30 másodperc tartás végén mért erő kifejtés és a maximum erő kifejtés százalékos aránya lett a próbacipók rugalmassága.

A kész termékeket emellett organoleptikus vizsgálatnak is alávetettük, 20 kóstoló bevonásával. A kóstolók életkora 18-54 év közé volt tehető, 11 nő és 9 férfi megoszlásban. A kóstolók között 2 cöliákiában szenvedő személy is volt, 1 nő és 1 férfi. A kóstolásban résztvevők egy előzetes kérdőívet is kitöltöttek, a kor, nem megoszlás, étel-miszer allergiák, intoleranciák feltárása és étkezési szokások vizsgálata érdekében. A kóstoltatáshoz a kenyereket egyenlő nagyságú falatokra vágtuk, és műanyag tányéron, szám kódolással kerültek tálalásra. A résztvevők véletlenszerűen kóstolták az egyes termékeket. A pontozáshoz 8 lépcsős hedonikus skálát használtunk: 8=rendkívüli mértékben kedvelem, 7=nagyon kedvelem, 6=közepes mértékben kedvelem, 5=kismértékben kedvelem, 4=semleges, 3=közepesen nem kedvelem, 2=nagyon nem kedvelem, 1=rendkívüli mértékben nem kedvelem. A kóstolás során a termékek íze, színe, illata, állománya, kinézete és átlagos benyomása került pontozásra, az eredményeket pókháló diagramon ábrázoltuk.

3.8. STATISZTIKAI ANALÍZIS

A kutatás fő célja a tápanyagutánpótlás, környezeti tényezők és fajta bioaktív profilra gyakorolt hatásának a vizsgálata volt cirok gabona esetében. Ennek elemzéséhez teljesen

randomizált elrendezés valósult meg 6 fajta 4 szántóföldi ismétlésének a bevonásával. A kapott adatokat három-, és kéttényezős varianciaanalízis segítségével elemeztük, valamint korrelációs vizsgálatot is végeztünk az egyes tényezők között. Emellett vörös és fehér cirok fajta flavonoid és vitamin összetétel meghatározása, illetve cirok alapú sütőipari termék fejlesztése is megvalósult a kutatás során, melynek eredményeit ugyancsak Tukey post-hoc tesztekkel kiegészített kéttényezős varianciaanalízis segítségével elemeztünk ki. Az extrakciós hatékonyságvizsgálat eredményeinek értékeléséhez páros t-próbát alkalmaztunk a kétféle extrakció összehasonlításához fajtánként. A statisztikai elemzéshez SPSS statisztikai programot (24. verzió) használtunk, míg az ábrák, táblázatok készítéséhez GraphPad Prism 8 és Microsoft Excel (Microsoft Office Professional Plus 2018) programokat használtuk.

4. EREDMÉNYEK

4.1. TÁPANYAGUTÁNPÓTLÁS ÉS KÖRNYEZETI TÉNYEZŐK BIOAKTÍV PROFILRA GYAKOROLT HATÁSA

4.1.1. Tápanyagutánpótlás hatásvizsgálata

A növények fejlődését, egészségi állapotát és a termés mennyiségét jelentősen meghatározza a rendelkezésre álló tápanyagok mennyisége, összetétele, valamint az adott termőterületre jellemző környezeti sajátosságok. A fajta, betakarítási évjárat és nitrogén utánpótlás bioaktív vegyületekre gyakorolt hatásának elemzéséhez háromtényezős varianciaanalízist alkalmaztunk 6 fajta bevonásával, 3 betakarítási év mintái és 2 kezelés (kontroll, 60 kg.ha⁻¹) alapján. A vizsgált fajták 2 csoportot alkottak (vörös, fehér szemszín). A varianciaanalízis eredményei alapján, a vizsgált paraméterek közül mind a fajta, mind a betakarítás éve jelentősen meghatározta a mért paramétereket ($p < 0,001$), az analízis értékei az egyes interakciókra a 2. táblázatban láthatók. A nitrogén utánpótlás hatása csupán szórványos volt, szignifikáns hatást ($p < 0,01$) csak két paraméter esetén (TPC, FRAP) mutattunk ki. A fajta minden mért paraméter esetében szignifikáns hatással bírt, ami várható eredmény volt, mivel a mag színe alapvetően utal a jelenlevő bioaktív vegyületek mennyiségére, esetleg típusára. A vöröses, barna szemszínnel rendelkező fajták rendszerint gazdagabbak bioaktív komponensekben a fehér szemszínű fajtákhoz képest. A betakarítási év és kezelés között nem volt szignifikáns hatás kimutatható, míg fajta x kezelés esetében csak az összes polifenol tartalomra volt kimutatható hatással. Fajta x Év x Kezelés együttes hatása a kondenzált tannin tartalomra ($p < 0,01$) és TEAC antioxidáns kapacitásra ($p < 0,05$) volt statisztikailag jelentős mértékű.

2. táblázat: Fajta, évjárat és nitrogén utánpótlás hatásvizsgálatainak átlagos négyzetértékei varianciaanalízis során.

	<i>df</i>	TPC	CTC	TEAC	DPPH	FRAP
Fajta	5	6051167,3***	1448,5***	63561,7***	112949,5***	183,6***
Év	2	398859,4***	726,7***	72,3	8229,5***	537,4***
Kezelés	1	14645,9**	3,92	77,7	39,6	22,09**
Fajta x Év	9	230327,6***	437,5***	223,4***	5689,3***	48,1***
Fajta x Kezelés	5	9275,9**	3,73	20,8	97,9	4,19
Év x Kezelés	2	1128,09	4,95	97,7	74,7	5,23
Fajta x Év x Kezelés	9	3547,4	5,31**	78,9*	51,4	2,35
Hiba	79	1970,8	1,88	37,1	89,5	1,89

Jegyzet: A *-gal jelölt értékek esetében statisztikai különbség volt megfigyelhető a vizsgált paraméterek között. $p < 0,05$ (*), $p < 0,01$ (**), $p < 0,001$ (***)

Mivel a fajta hatás minden paraméter esetében jelentős volt, a nitrogén utánpótlás és évjárat hatásának vizsgálatához kéttényezős varianciaanalízist alkalmaztunk az egyes vizsgált fajtákra, melynek eredményeit és statisztikai eltérései a 3. táblázat mutatja be. A vizsgált paraméterek átlagértékeit a 9-13. ábrák szemléltetik.

3. táblázat: A nitrogénutánpótlás és betakarítási év varianciaanalízis átlagos négyzetértékei fajtánként.

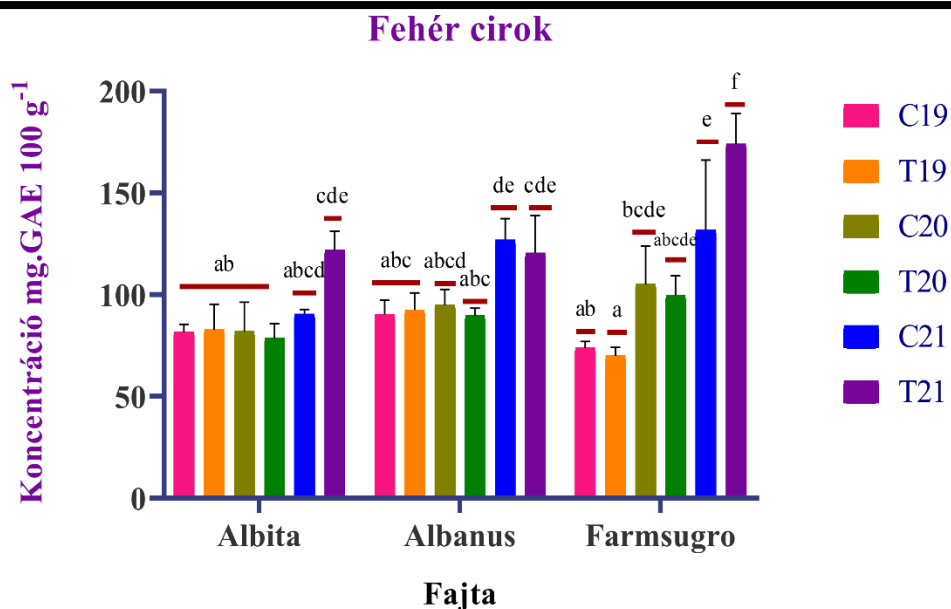
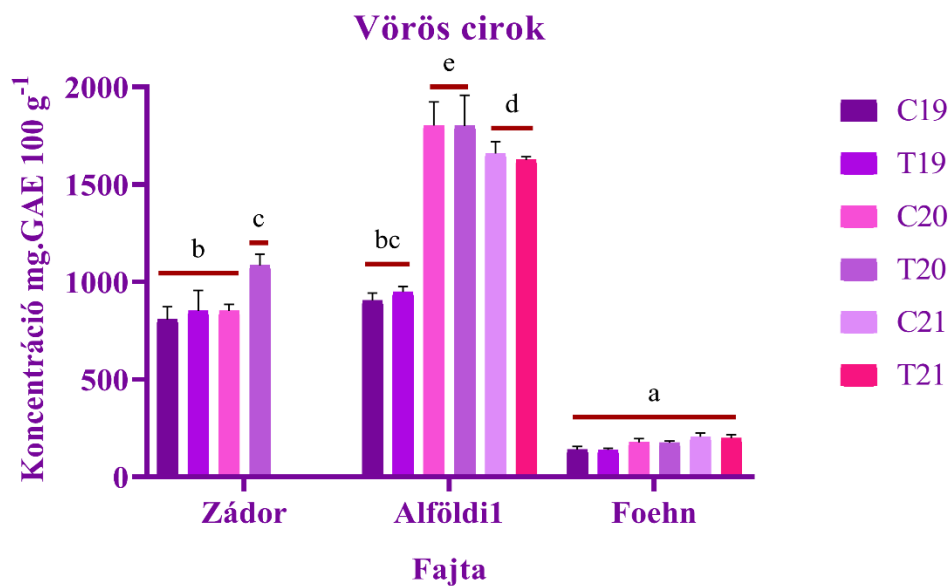
TPC						
	<u>Zádor</u>	<u>Alföldi</u>	<u>Foehn</u>	<u>Albita</u>	<u>Albanus</u>	<u>Farmsugro 180</u>
Kezelés	54457,9**	48,2	110,9	457,5*	50,8	519,04
Év	53462,2**	1351878,3***	7896,3***	1285,4***	2313,9***	9291,3***
Év x Kezelés	25698,7	2266,8	36,9	549,2*	38,4	956,3*
Hiba	4994,7	8142,4	261,9	85,3	98,1	215,7
CTC						
Kezelés	0,42	19,9	0,14	0,03	0	0,19
Év	11,6**	2701,8***	7,85***	4,8***	1,2***	14,05***
Év x Kezelés	5,88*	25,9	0,076	0,047	0,037	0,129
Hiba	1,03	10,2	0,033	0,026	0,018	0,076
TEAC						
Kezelés	26,93	145,9	0,479	0,385	7,82	3,82*
Év	1368,8**	280,8	26,08***	20,09***	8,05**	18,5***
Év x Kezelés	1368,8*	51,7	2,22	0,685	0,259**	7,66**
Hiba	103,2	135,8	0,969	0,491	0,695	0,52
DPPH						
Kezelés	70,4	504,8	2,22	0,652	6,09**	0,563
Év	315,2	33196,6***	24,9***	0,37	3,81**	140,9***
Év x Kezelés	396,9	97,1	0,02	0,006	0,911	5,73*
Hiba	68,4	429,2	0,83	0,18	0,367	0,911
FRAP						
Kezelés	19,6	11,4	7,90*	3,76	0,24	1,62
Év	459,2***	5,13	93,2***	276,7***	71,5***	49,8***
Év x Kezelés	0,284	9,17	2,71	3,20*	1,55	0,778
Hiba	7,95	3,14	1,10	0,82	0,592	0,768

Jegyzet: A *-gal jelölt értékek esetében statisztikai különbség volt megfigyelhető a vizsgált paraméterek között. $p < 0,05$ (*), $p < 0,01$ (**), $p < 0,001$ (***)

4.1.2. Összes polifenol és kondenzált tannin tartalom változása a vizsgált faktorok függvényében

A növényi szervezetekben az eltérő szerkezeti szerkezettel rendelkező fenolos vegyületek elsősorban a biotikus és abiotikus faktorokkal szembeni védelmi mechanizmusokban vesznek részt. Szerepükből adódóan pedig mennyiségüket alapvetően behatárolja a növényre ható környezeti tényezők és a rendelkezésre álló tápanyagok együttes hatása. A vizsgált fajták polifenol tartalma jelentősen eltért egymástól, mely a fajták eltérő szemszínére és a színt adó antocianin, deoxiantocianin és tannin típusú vegyületek jelenlétére illetve hiányára vezethető vissza. A varianciaanalízis jelentős különbségeket ($p < 0,001$) mutatott ki minden fajta esetében a betakarítási évre vonatkozóan. Az egyes vizsgálati évek során az időjárási körülmények jelentős mértékben különböztek

átlaghőmérséklet és csapadékeloszlás tekintetében, amivel magyarázhatók ezen eltérések. Ezzel szemben a kezelés ($p < 0,01$) és kezelés x évjárat interakció ($p < 0,05$) csak egyes fajták esetében mutatott szignifikáns eltéréseket, mint például Albita és Albanus fehér fajták esetében. A fajták közül a vörös szemszínű genotípusok általánosan véve nagyobb mennyiségben tartalmaztak polifenolos vegyületeket ($p < 0,05$) az ES Foehn fajta kivételével, mely a fehér fajtáknál mért értékekhez hasonló polifenol tartalommal rendelkezett. Alföldi1 fajta tartalmazta a legnagyobb mennyiségben a polifenolos komponenseket, 945-1802 mg.100 g⁻¹ GAE értékkel, míg a fehér fajták átlagosan 70-170 mg.100 g⁻¹ GAE értékeket mutattak szárazanyagra vonatkoztatva. A nitrogén utánpótlás hatása változó volt, a legtöbb fajta nem mutatott jelentős eltéréseket a kezelés hatására, de harmadik betakarítási évben két fehér fajta (Albita, Farmsugro 180) jelentős eltéréseket produkált. Az Albita 94,56±8,45, 121,9±9,34 mg.100 g⁻¹ polifenol tartalommal rendelkezett, valamint a Farmsugro 180: 131,9±34,1, 174,10±14,9 mg.100 g⁻¹ koncentrációkkal a kontroll és kezelt minták esetében. Ezek az értékek összhangban voltak korábbi irodalmak eredményeivel, melyek fehér fajtáknál 11-370 mg.100 g⁻¹ GAE, míg vörös, barna, fekete fajtáknál 480-2200 mg.100 g⁻¹ GAE szárazanyagra vonatkoztatott összes polifenol tartalmat írtak le (J. M. Awika és mtsai., 2004; Ayala-Soto és mtsai., 2015; Brantsen és mtsai., 2021; de Oliveira és mtsai., 2022; Girard & Awika, 2018; Ruiz-Hernández és mtsai., 2021; Shen és mtsai., 2018). Az időjárás és egyéb környezeti tényezőket figyelembe véve az összes polifenol tartalomban szignifikáns különbség volt megfigyelhető több fajta esetében a harmadik év körülményei és az előző kettő kísérleti év körülményei között. A harmadik kísérleti év az előző évekhez képest szárazabb és melegebb volt, az előző évekhez képest, különösen a fejlődési időszakban. Ez pedig nagyobb mennyiségű polifenolos vegyület felhalmozódást váltott ki a cirok fajták esetén. Ebben kivétel volt az Alföldi1, melynek esetében a 2021. évi mintánál látható csökkenés volt tapasztalható, ami viszont statisztikailag nem volt igazolt. A harmadik évben egyúttal jelentős különbségek voltak megfigyelhetők az egyes kezelések között is az Albita és Farmsugro 180 fajta esetében.

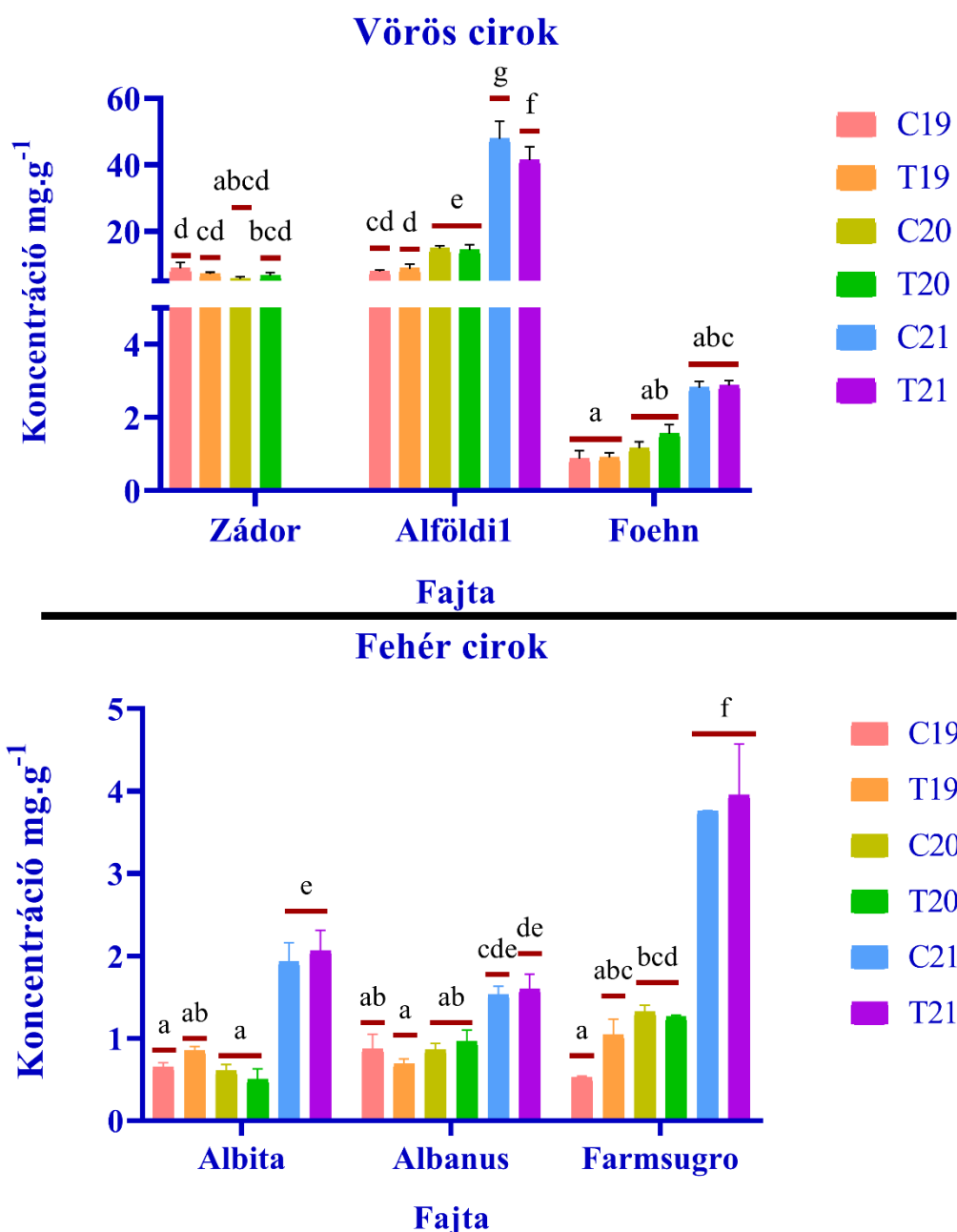


9. ábra: Vörös és fehér cirok fajták összes fenolos vegyület tartalmának összehasonlítása 3 évre vonatkozóan. *Jegyzet: T= Kezelt minták, C= Kontroll minták. Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek. Az értékek szárazanyagban értendők.*

Mivel cirok esetében az adott fajta tannin tartalma alapvetően meghatározza a felhasználási lehetőségeit, ezért kiemelt fontosságú az egyes termesztésben lévő fajták tannin tartalmának ismerete, illetve a mennyiséget befolyásoló tényezők beazonosítása. A tanninok jelenléte, mennyisége, és összetétele alapvetően genetikailag meghatározott, melynek okán fajták között eltérések voltak várhatóak a kísérletek során. Az egyes kísérleti évek között statisztikailag jelentős ($p < 0,001$) különbségek voltak megfigyelhetők a változó környezeti tényezők révén. Az alkalmazott tápanyag

utánpótlásnak nem volt bizonyított hatása, míg az évjárat x kezelés együttesen csak Zádor vörös cirok fajtánál okozott statisztikailag bizonyítható ($p < 0,05$) eltérést. Mivel a kondenzált tanninok is a polifenolok, azokon belül is a flavonoidok csoportjába tartoznak, a tapasztalt tendenciák hasonlatosak voltak az összes fenol tartalom esetében tapasztaltakhoz. Az ES Foehn fajta kivételével a vörös fajták nagyobb mennyiségben tartalmaztak tannin típusú vegyületeket a fehér fajtákhoz képest. A vizsgált genotípusok közül az Alföldi1 volt a legmagasabb tannin tartalma minden kísérleti évjáratban 7,90-47,4 mg.g⁻¹ koncentrációval, amit a Zádor követett 5,65-8,81 mg.g⁻¹ értékkel. Termesztési problémákból adódóan a Zádor esetében viszont csak kettő kísérleti év került figyelembevételre.

Az évjárat és környezeti tényezők hatását vizsgálva Pinheiro és munkatársai is hasonló tendenciát figyeltek meg fehér cirok fajták flavonoid tartalmára vonatkozóan vízellátottság stressz hatására (Pinheiro, Cardoso, és mtsai., 2021). A magok tannin tartalma alapvetően genetikailag meghatározott és héjban található pigmentált testa réteg jelenlététől függ, ahol ezen komponensek felhalmozódva kulcsszerepet játszanak a szemszín kialakításában. Ezáltal általánosan igaz, hogy a vörös, barna vagy fekete szemszínnel rendelkező fajták magasabb tannin vagy antocianin tartalommal rendelkeznek, míg a fehér fajták tannin tartalma jóval alacsonyabb. Irodalmi adatok alapján az egyes fajták tannin tartalma 1,26-35 mg.g⁻¹ koncentráció intervallumban helyezkednek el (Ayala-Soto és mtsai., 2015; Punia és mtsai., 2021; S. Rao és mtsai., 2018).



10. ábra: Vörös és fehér cirok fajták tannin tartalmának összehasonlítása 3 évre vonatkozóan. *Jegyzet: T= Kezelt minták, C= Kontroll minták. Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek. Az értékek szárazanyagban értendők.*

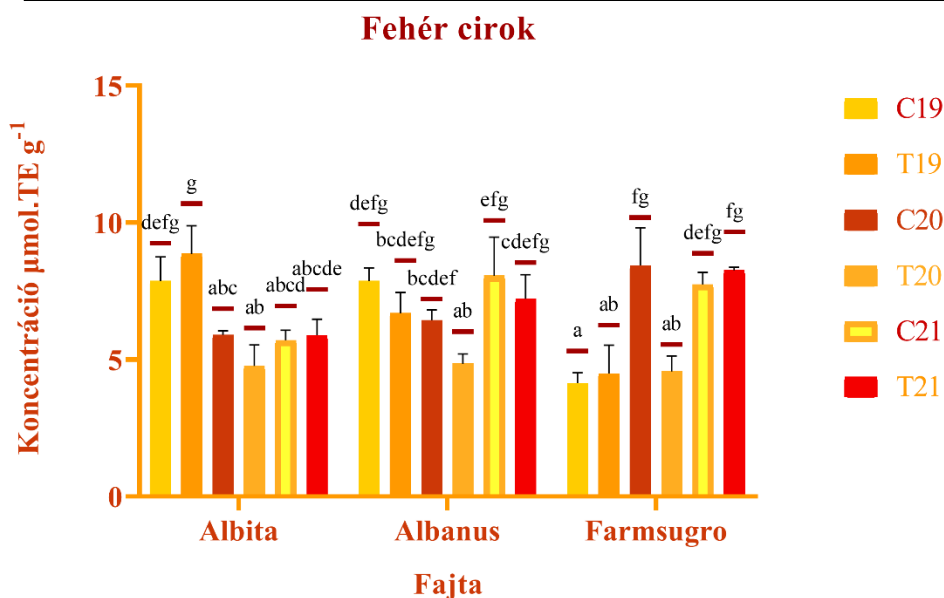
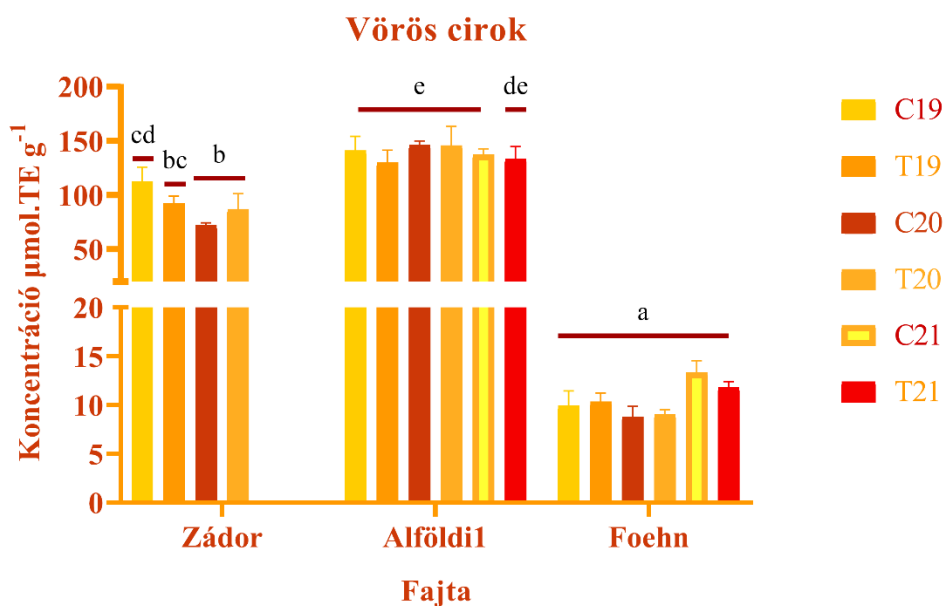
Az időjárásnak és más biotikus vagy abiotikus környezeti tényezőnek jelentős befolyása volt a kondenzált tannin tartalomra minden vizsgált fajta esetében. Mivel a kísérlet első két éve (2019, 2020) egymáshoz nagyon hasonlóak voltak időjárási és környezeti hatásokat tekintve, az ebben a két évben mért tannin tartalom is nagyon hasonló értékeket mutattak, míg a jóval szélsőségesebb, 2021. év termésénél jelentősen emelkedett tannin

tartalom volt tapasztalható. Ez a növekedés az abiotikus stressz faktorok (forró, száraz időszakok) erőteljesebb hatásából adódott. Az emelkedett tannin tartalom az állattenyésztés szempontjából negatívnak tekinthető. Vizsgálati eredményeink alapján egyes alapvetően tanninmentesnek tekintett fehér fajták (Farmsugro 180) is növekedést mutattak tannin tartalomban, ami a takarmányként történő hasznosítását befolyásolhatja a későbbiek során. Humán szempontból tekintve viszont, – noha a túl magas tannin bevitel nem ajánlott, – a keményítő bontó enzimek részleges denaturációja révén a tannin tartalmú cirok fajták alkalmasak lehetnek a cukorbevitel mértékének a szabályozására.

4.1.3. Antioxidáns tulajdonságok vizsgálata

A cirok kiváló antioxidáns forrás, melynek révén fontos funkcionális alapanyag lehet a modern élelmiszeripar számára, ezért kiemelten fontos a potenciális hibridek antioxidáns profiljának a meghatározása. Az antioxidáns potenciál mérésére számos analitikai módszer áll rendelkezésre, többek között fluoreszcencián alapuló módszerek, valamint kolorimetriás mérési módszerek formájában. Az általunk használt módszerek a kolorimetriás mérésekhez tartoznak. Az ABTS (TEAC) és DPPH módszerek a kevert elektron/hidrogén átmeneten alapuló módszerek közé tartoznak, míg a FRAP módszer Fe (III) komplex redukálásán (elektron átmenet) alapuló metódus. A TEAC és DPPH mérések alapvetően szerves oldószeres médiumban (metanol, etanol) történnek, míg FRAP meghatározás médiuma víz, így az előbbi módszerek alkalmasabbak zsírban oldható antioxidánsok mérésére, míg a FRAP alapvetően vízoldható antioxidánsok meghatározására szolgál (Munteanu & Apetrei, 2021).

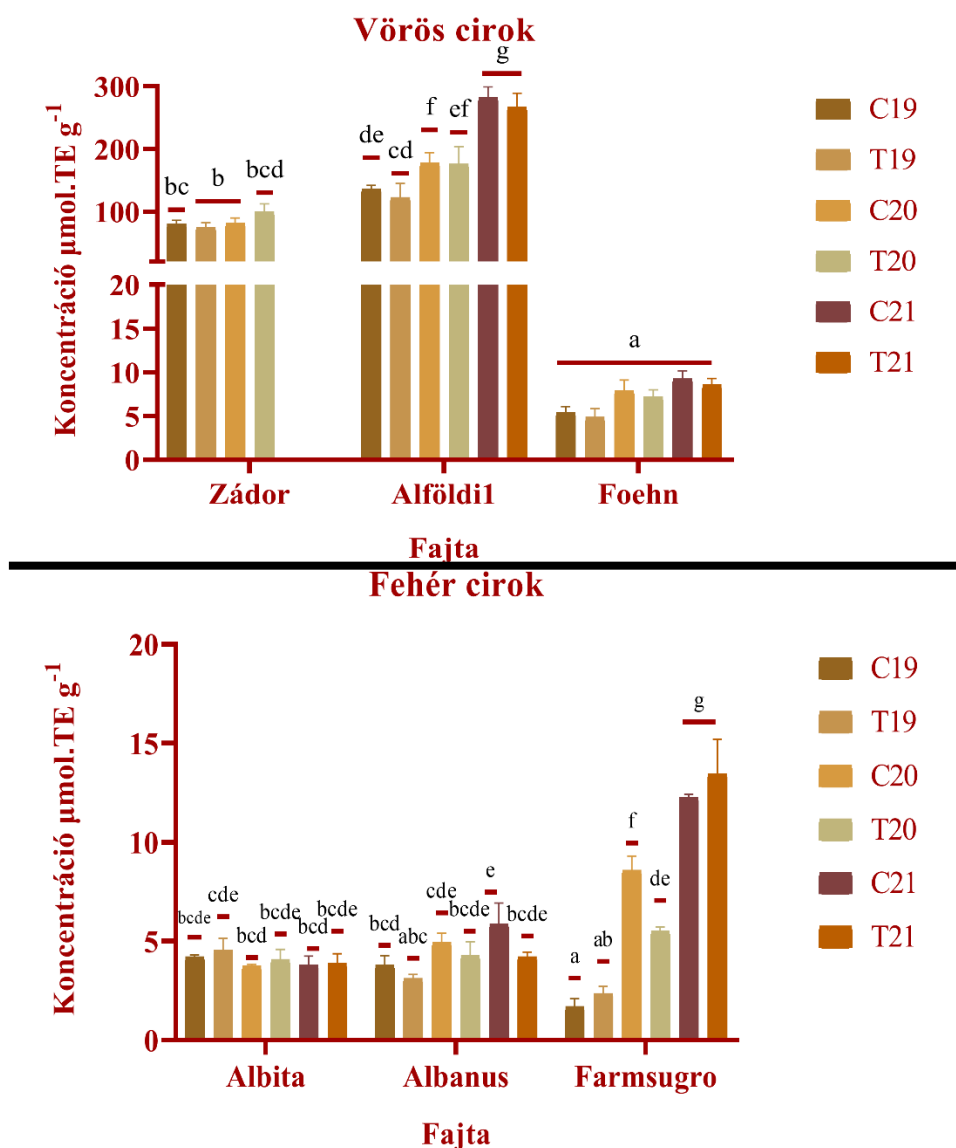
A cirok antioxidáns hatású vegyületei magába foglalnak többek között különböző fenolsavakat, flavonoidokat, és vitaminokat, vitamin komplexeket. Ezen vegyületek szabad gyök fogó képessége függ az adott vegyület kémiai struktúrájától, szabad hidroxid és keton csoportok számától, valamint a molekula méretétől. Az eltérő módszerekkel meghatározott antioxidáns értékeket a 11-13. ábrák szemléltetik.



11. ábra: Vörös és cirok fajták TEAC értékei 3 évre vonatkoztatva. *Jegyzet: T= Kezelt minták, C= Kontroll minták. Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek. Az értékek szárazanyagban értendők.*

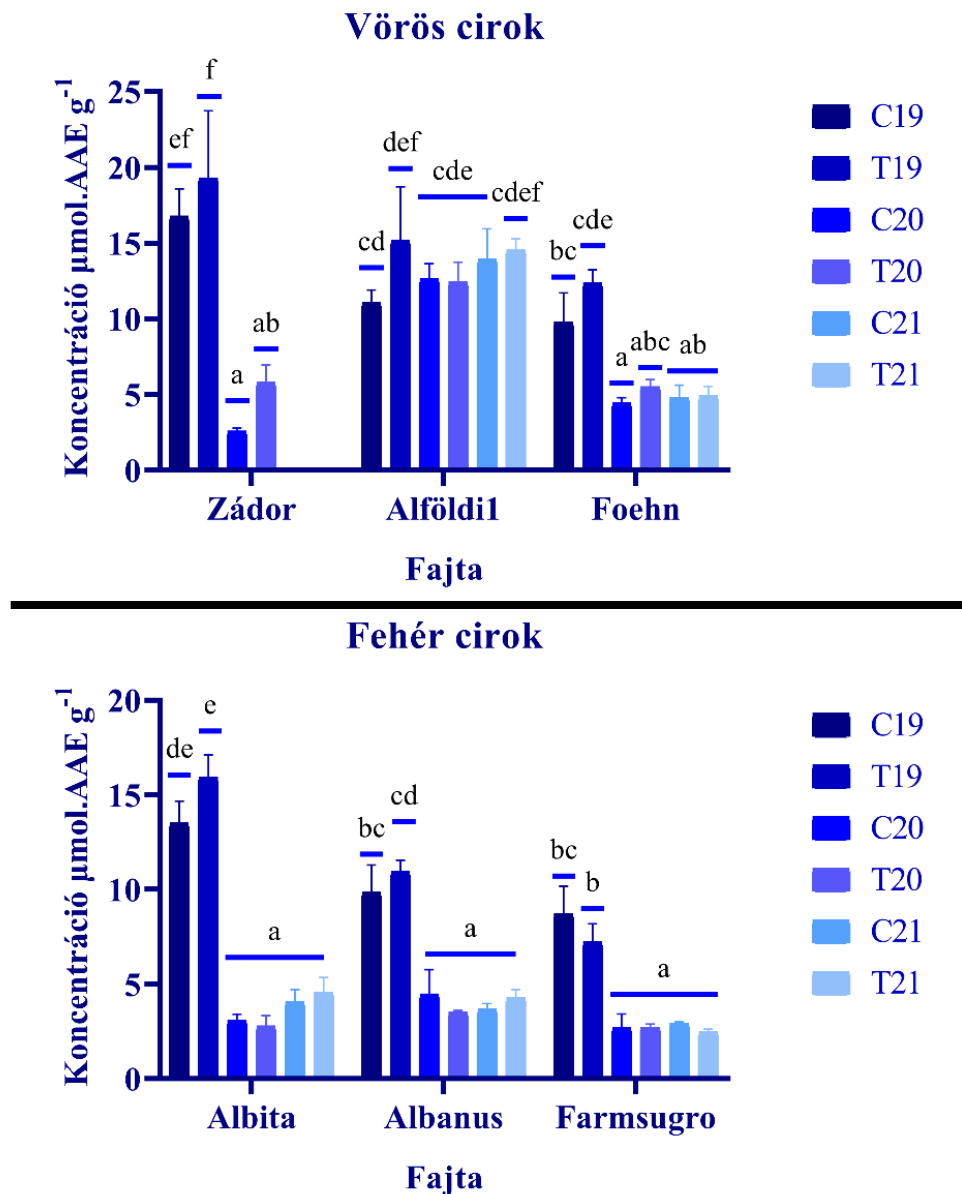
A TEAC módszer esetében a környezeti tényezőknek jelentős ($p < 0,001$, $p < 0,01$) hatása volt minden fajta esetében az Alföldi1-től eltekintve. Magának a kezelésnek, illetve kezelés x betakarítási évnek a hatása nem volt kimutatható TEAC esetében. A korábbi eredményekhez hasonlóan a vörös szemszínű fajták az ES Foehn kivételével magas antioxidáns kapacitással rendelkeztek, míg a fehér fajták alapvetően alacsony antioxidáns hatással bírtak. Alföldi1 fajtának volt a legmagasabb antioxidáns értéke $145,6 \pm 17,7$ és $281,7 \pm 17,5$ $\mu\text{mol.TE g}^{-1}$ szárazanyagra vonatkoztatott TEAC és DPPH koncentráció

értékekkel, míg a fehér genotípusok $8,86 \pm 1,03$, és $13,45 \pm 1,77 \mu\text{mol.TE g}^{-1}$ koncentrációkat mutattak. Az alacsony antioxidáns kapacitás összhangban volt az alacsony fenol és tannin tartalommal a fehér genotípusoknál. A TEAC és DPPH módszerekhez képest, melyek, a FRAP módszerrel kapott értékek nagyban eltértek. A kapott értékek az előző két módszer során mért értékekhez képest jóval alacsonyabbak voltak, melyek alapján arra lehet következtetni, hogy a vizsgált cirok fajták csak kis mennyiségben tartalmaznak vízoldható antioxidáns hatású vegyületeket.



12.ábra: Vörös és cirok fajták DPPH antioxidáns kapacitás értékei 3 évre vonatkoztatva. *Jegyzet: T= Kezelt minták, C= Kontroll minták. Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek. Az értékek szárazanyagban értendők.*

A tápanyagutánpótlásnak esetenként volt csak hatása az antioxidáns tulajdonságokra. Szignifikáns ($p < 0,05$) különbség egy fajtánál volt kimutatható, valamint az előzőleg tárgyalt eltérésekre sincs bizonyíték, hogy a tápanyagutánpótlás következményei lettek volna. Statisztikailag jelentős különbséget ($p < 0,1$) az Albanus esetében tapasztaltunk a varianciaanalízis során. A különböző évjáratok között viszont volt tapasztalható különbség ($p < 0,01$) Zádor és Albita genotípusok kivételével minden fajtánál. Az abiotikus stressz faktorok változásainak hatására a másodlagos anyagcseretermékek közül a magas antioxidáns kapacitással rendelkező alcsoportok mennyisége emelkedik meg, és ezt az eredményeink is alátámasztották. A TEAC és DPPH értékek a 2021. évi vörös szemszínű fajtáknál magasabbak voltak a korábbi évek mintáinál tapasztaltaknál, ami összefüggésben lehet az ebben az évben mért magasabb tannin és összes polifenol tartalommal. Jól ismert tény, hogy a kondenzált tanninok többszörösen képesek a szabad gyökök kötésére, ezáltal jelentős növekedést okozva a mérhető antioxidáns kapacitásban. A fehér szemszínű fajtáknál minden évben alacsony antioxidáns értékek voltak tapasztalhatók, de az egyes fajták és kezelések között statisztikailag jelentős különbségek voltak megfigyelhetők. A kezelt Albita genotípus magasabb TEAC értékeket mutatott a 2019. évi mintáknál a kontrollhoz képest, míg 2020. évi mintahalmaz esetében a kezelt minták bírtak alacsonyabb értékekkel. A 2021. évi minták esetében nem volt tapasztalható eltérés. A fehér fajtához képest a vörös fajták jóval heterogénebb mintázatot mutattak a DPPH értékeknél, az Alföldi1 és ES Foehn fajták között harmincszoros eltérés volt tapasztalható antioxidáns hatás tekintetében. Ez ugyancsak az összes polifenol és tannin tartalommal is összefüggésbe hozható.



13.ábra: Vörös és cirok fajták FRAP értékei 3 évre vonatkoztatva. *Jegyzet: T= Kezelt minták, C= Kontroll minták. Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek. Az értékek szárazanyagban értendők.*

A FRAP értékek az előző két módszer eredményeinél tapasztaltakhoz hasonló tendenciákat mutattak az évjárat és kezelés összefüggések tekintetében. A betakarítási évnek ebben az esetben is kiemelt ($p < 0,001$) hatása volt, de a kezelésnek, illetve a kezelés és évjárat közös interakciójának nem volt hatása az értékekre.

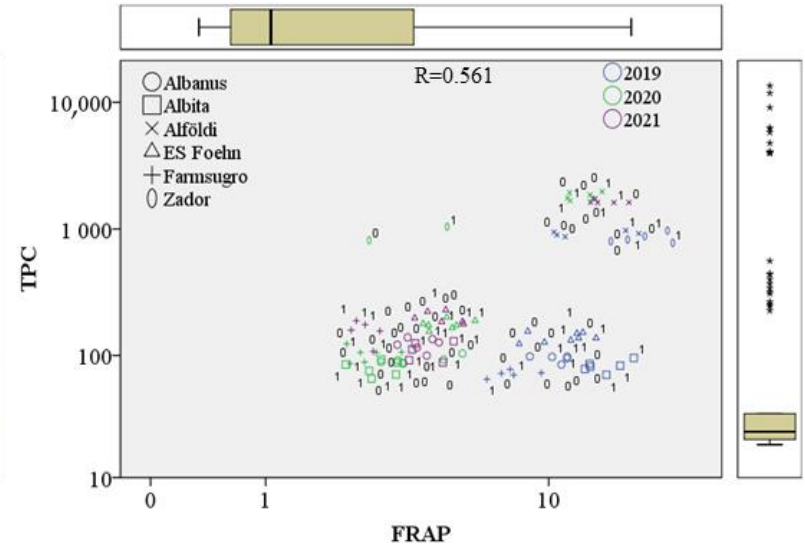
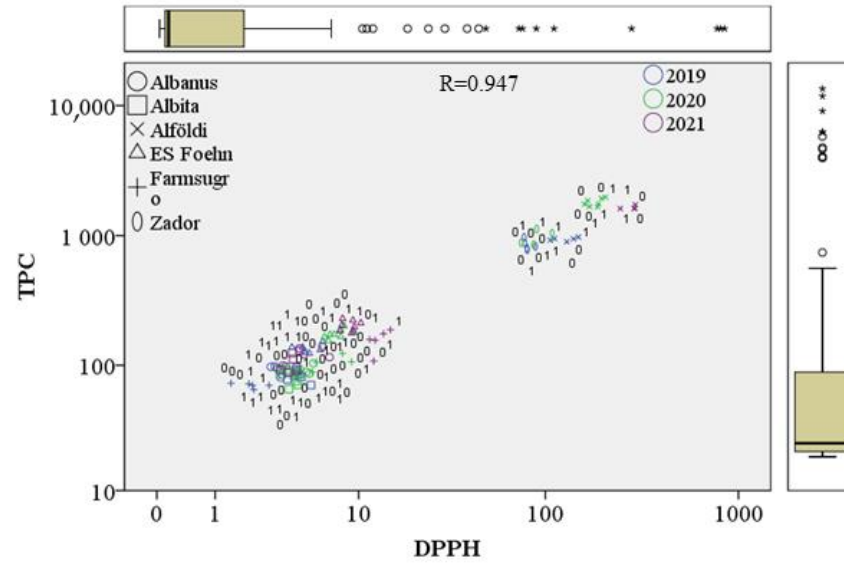
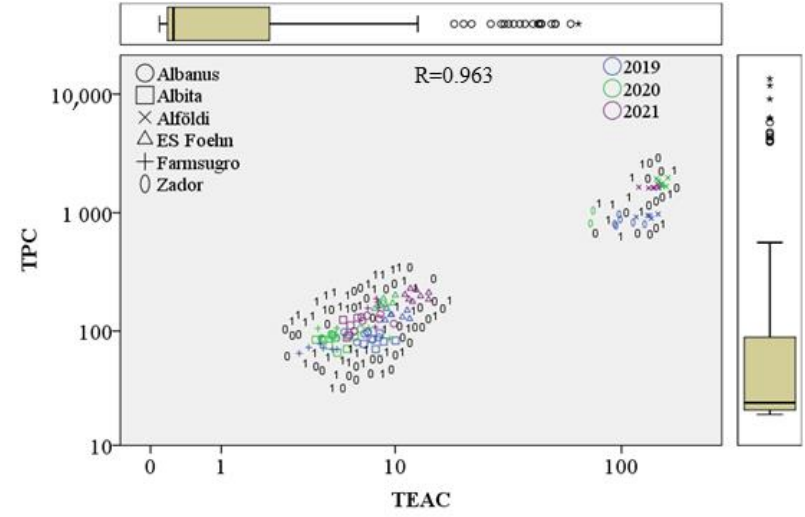
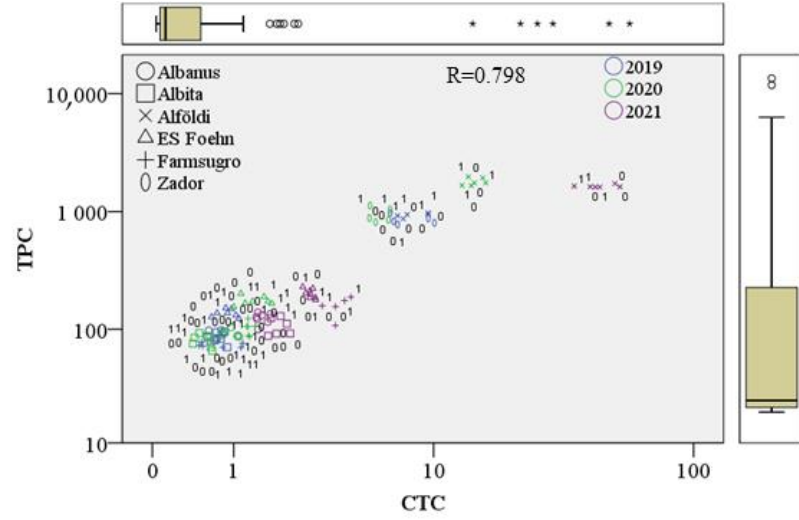
A mérési eredmények alapján összességében elmondható, hogy a vörös és fehér szemszínű fajták között a másodlagos anyagcseretermékek mennyiségében, és a mérhető antioxidáns kapacitásokban nagyságrendbeli eltérés tapasztalható a vörös szemszínű

fajták javára. Ezek a vörös fajták ugyanis a vörös színért felelős és antioxidáns hatással egyaránt rendelkező pigmenteket (antocianidok), valamint komplex tanninokat is jelentősebb mértékben tartalmaznak a fehér szemszínű fajtákhoz képest.

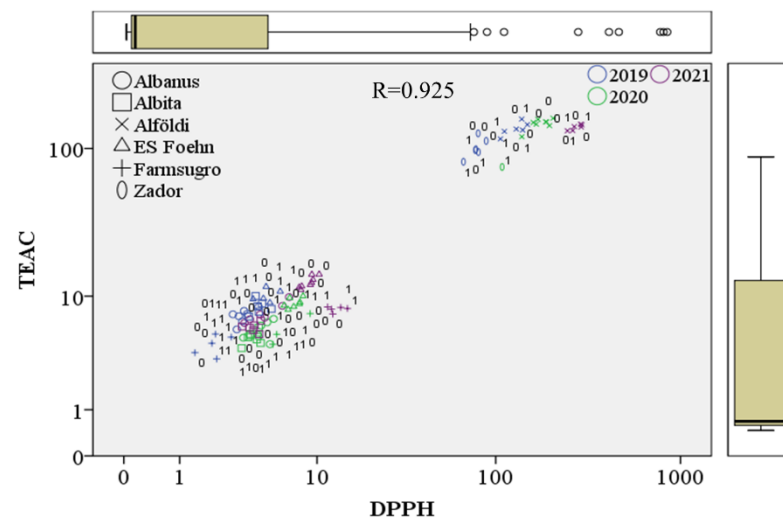
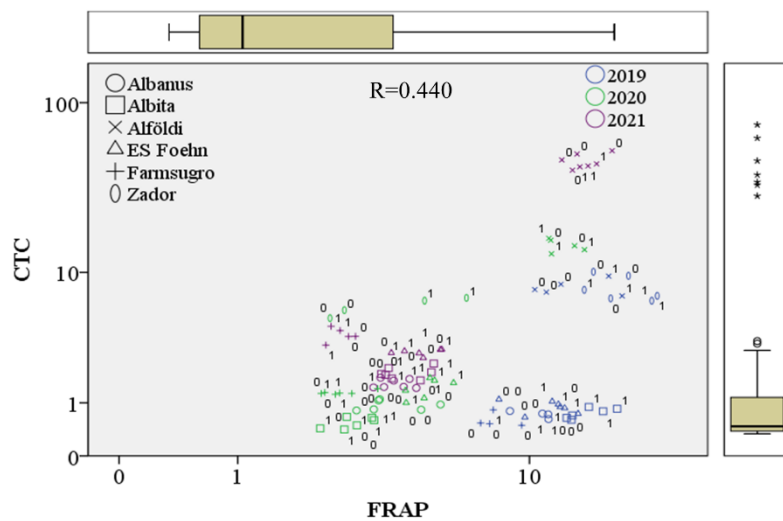
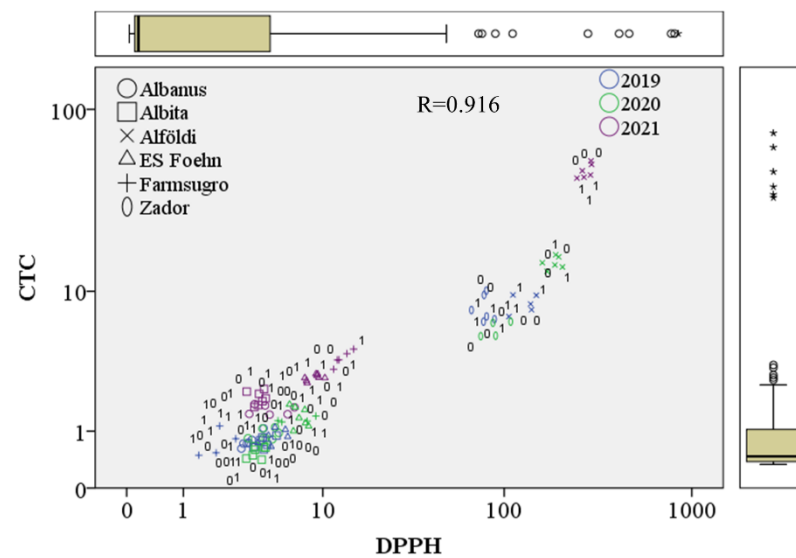
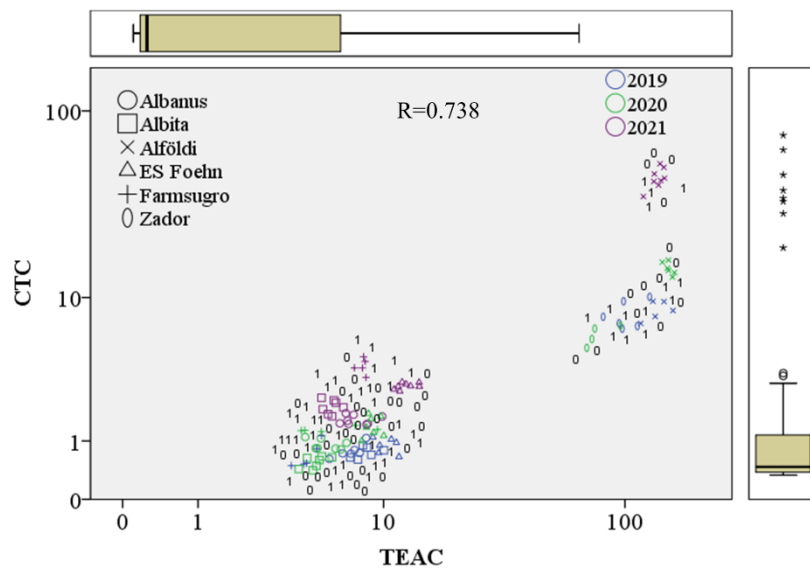
4.1.4. Korrelációs elemzés

A polifenolos vegyületek a cirok egyik legfontosabb bioaktív komponensei, melynek csoportja rendkívül diverz, számos alcsoporttal és vegyülettel rendelkezik. Ezeknek a vegyületeknek a kémiai szerkezete jelentősen eltérhet egymástól (hidroxil csoport, telítetlen kötések), és ebből adódóan eltérő biológiai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, továbbá antioxidáns hatásaikat is meghatározza. A teljes polifenolos kémiai összetételt számos tényező meghatározhatja, többek között a vizsgált fajta, környezeti tényezők, alkalmazott növényvédelmi technikák, melynek hatásait vizsgáltuk kutatásunkban nem csupán analitikai, hanem statisztikai módszerekkel is.

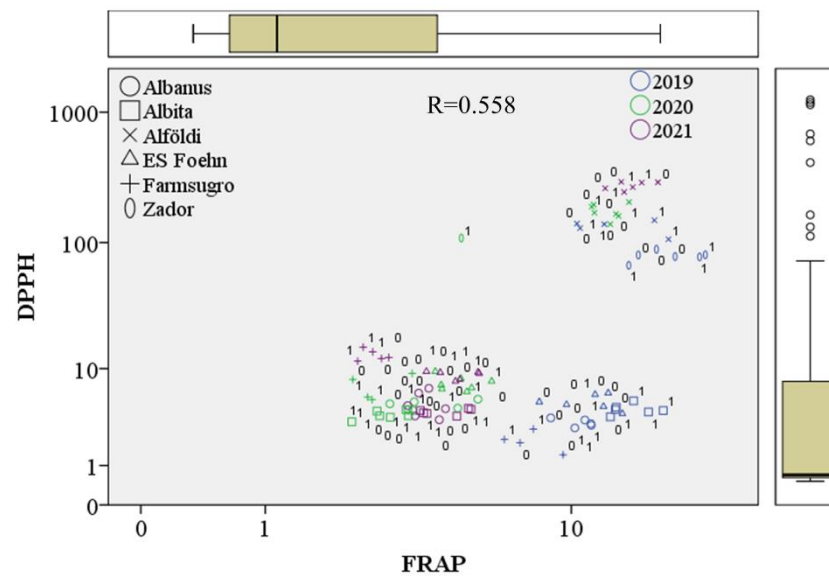
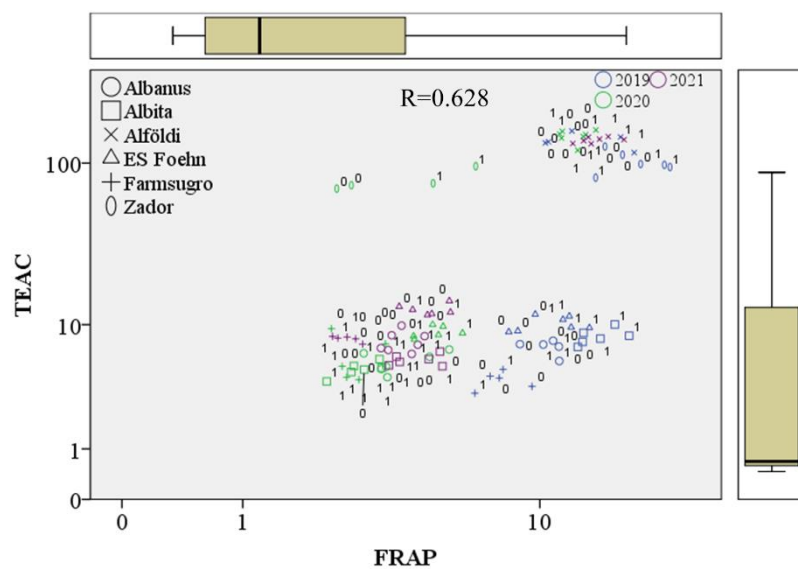
Az egyes paraméterek közötti kapcsolatot szóródásdiagrammok segítségével vizsgáltuk. Az elemzés során továbbá vizsgáltuk azt is, hogy a három alkalmazott antioxidáns mérési módszer mechanizmusai hogyan különböznek egymástól. Az eredményeket a 14. ábra szemlélteti. A mért TEAC és DPPH értékek közel azonos módon működnek, mindkettő gyök képes proton és elektronátmenet biztosítására egyaránt. A hasonlóságot a szórásgörbék és a korrelációs koefficiens (0,925) is alátámasztotta. Ezzel szemben a FRAP mérési módszer jelentősen különbözik a másik két módszertől, ami a koefficiensekben is megmutatkozott FRAP-TEAC és FRAP-DPPH összefüggések vizsgálata során (0,558 és 0,628), mely jóval gyengébb kapcsolatot mutatott ki a TEAC-DPPH korrelációhoz képest.



folytatás



folytatás



14. ábra: Vörös és fehér cirok fajták antioxidáns tulajdonságainak, fenolos komponenseinek és tannin tartalmának összevetése szóródásdiagrammok segítségével. *Jegyzet:* A szóródásdiagrammon szereplő értékek $\mu\text{mol g}^{-1}$ (TEAC, DPPH, FRAP), $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ (TPC), $\text{mg g}^{-1} \text{ DW}$ (CTC) vannak megadva, szárazanyagra vonatkoztatva.

A szóródásdiagrammok mellett Pearson korrelációs analízis is elvégzésre került, annak vizsgálatára, van-e bármilyen összefüggés az egyes genotípusok antioxidáns tulajdonságai és tannin, valamint polifenol tartalmuk között. Ennek eredményei a 4. táblázatban láthatók.

4. táblázat: Vizsgált paraméterek közötti kapcsolatok vizsgálata korrelációs analízissel, 3 év eredményei alapján. Jegyzet: **= Statisztikailag jelentős korreláció $p < 0,01$ szinten

Korrelációk					
	TPC	CTC	TEAC	DPPH	FRAP
TPC	1	0,798**	0,963**	0,947**	0,561**
CTC		1	0,738**	0,916**	0,440**
TEAC			1	0,925**	0,628**
DPPH				1	0,558**
FRAP					1

A Pearson korrelációs elemzés alapján a vizsgált fajtáknál az összes polifenol tartalom és kondenzált tannin tartalom között szignifikáns ($p < 0,01$) korreláció figyelhető meg és a magas korrelációs koefficiens (0,798) arra utal, hogy a kondenzált tanninok mennyiségének változásai jelentősen befolyásolják az összes polifenol tartalom alakulását is, illetve cirok esetében kiemelt alcsoportot alkotnak. A paraméterek közötti összefüggéseket továbbá a fajta, valamint a környezeti hatások jelentősen befolyásolják, hiszen a fehér fajták gyakorlatilag tannin mentesnek tekinthetők, valamint összes fenol tartalmuk is alacsonyabb a vörös fajtához képest. A vörös fajták esetében pedig az egyes évjáratok között volt jelentős eltérés megfigyelhető. Alföldi1 genotípus esetében a 2021. évi mintahalmazban jelentős kiugrást tapasztaltunk tannin tartalomban, míg az összes polifenolok mennyisége csökkent az előző évek értékeihez képest, melynek oka az előző évekhez mérten drasztikusan megváltozott időjárási körülményekben keresendő. Ezek a kiugró változások pedig a korreláció mértékére is hatással lehetnek. Az összes fenol tartalom mindhárom alkalmazott antioxidáns módszerrel mért antioxidáns kapacitással jelentős ($p < 0,01$) összefüggést mutatott, 0,963 0,947 és 0,561 koefficiens értékekkel TEAC, DPPH és FRAP módszer értékeire illetőleg. A korrelációs koefficiens értéke jóval magasabb a TEAC és DPPH értékeknél, mint a FRAP értékeknél, ami az egyes módszerek eltérő mérési mechanizmusára, és a módszerekkel mérhető antioxidáns vegyületek típusára vezethető vissza. A TEAC és DPPH módszerek mind H^+ átadáson, és elektron átadáson alapuló szabadgyök-kötő antioxidánsok mérésére alkalmas, míg a FRAP módszer vasion redukció során bekövetkező elektron átmeneten alapszik.

Az összes polifenol tartalom és TEAC, DPPH értékek közötti korreláció a korábban taglalt fenol-tannin korrelációhoz hasonló tendenciákra mutatott. A TEAC értékek korrelációs koefficiense kismértékben magasabb a DPPH értékek koefficienseinél, ami a két módszernél használt mesterséges szabad gyökök közötti különbségekre vezethető vissza. A tannin-fenol interakcióhoz hasonlóan a vörös fajták (ES Foehn kivételével) antioxidáns értékei közötti korrelációk szignifikánsan nagyobbak voltak a fehér fajtákhoz képest, és erőteljes eltérések mutatkoztak az egyes évjáratok között.

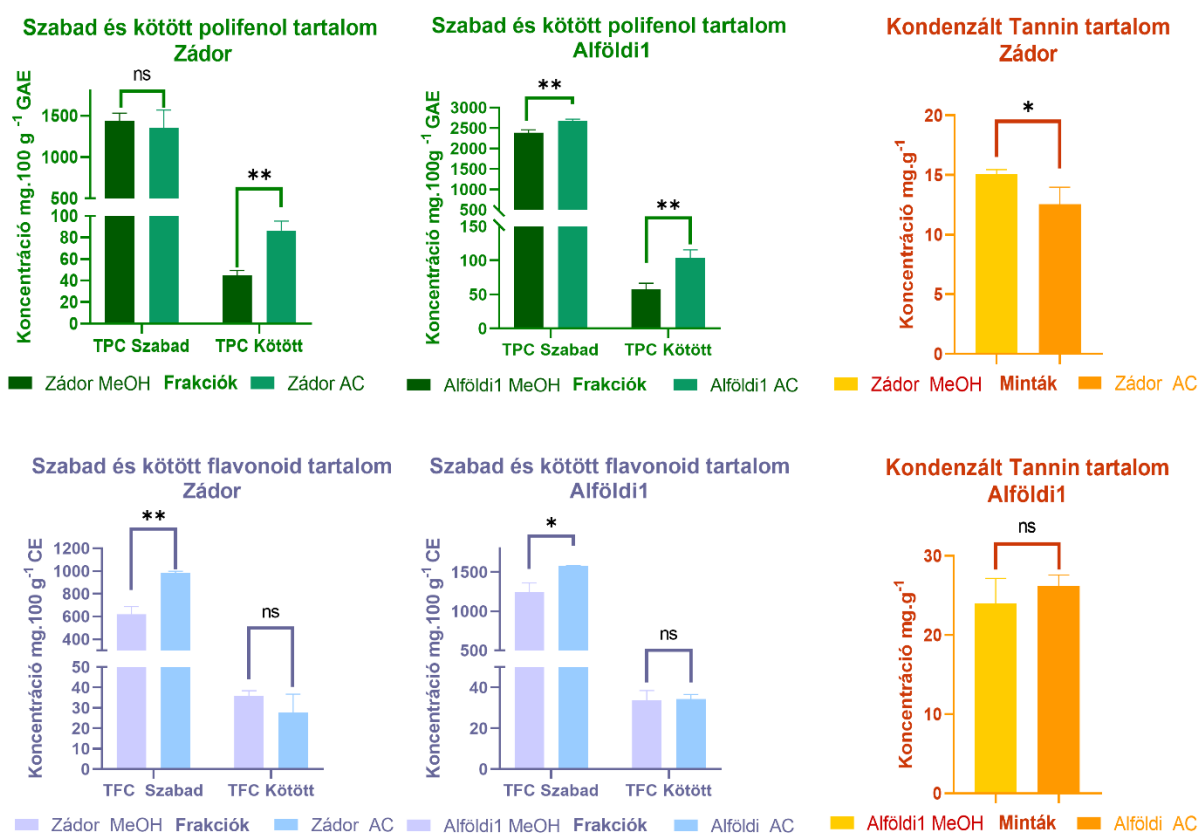
A polifenolokon és flavonoidokon belül a kondenzált tanninok kifejezetten erős antioxidánsoknak minősülnek, hiszen számos reakcióképes hidroxil csoporttal rendelkeznek. Ez pedig a tannin tartalom és antioxidáns értékek közötti korrelációkban is megmutatkozott, ami jelentős ($p < 0,01$) összefüggést mutatott a TEAC (0,738) és DPPH (0,916) értékekkel, tehát a mért antioxidáns értékek jelentős hányada a tanninok jelenlétének volt köszönhető. A tanninok és FRAP módszerrel mért antioxidáns értékek között kisebb mértékű összefüggés volt megfigyelhető, a korrelációs koefficiens mindösszesen 0,440 volt, ami arra utal, hogy ezek a tanninok csak kismértékben vízdoldhatók. Ez pedig elsősorban a tannin molekulák méretére és szerkezetére vezethető vissza. A kutatás ezen részében a DPPH módszer bizonyult hatékonyabb módszernek, mely következtetéseink szerint a nagyszámú, reakcióképes hidroxil csoportok jelenlétének tudható be, melyek proton és elektron átadásra egyaránt képesek. A TEAC értékek nem változtak a tannin tartalom emelkedése hatására, viszont DPPH esetében a 2021. év eredményei kiugró mértékben emelkedtek az előző évekhez képest, mely a tannin tartalom növekedésével magyarázható.

4.2. AZ EXTRAKCIÓS HATÉKONYSÁG VIZSGÁLATA VÖRÖS ÉS FEHÉR CIROK FAJTÁK KORPA FRAKCIÓJÁNAK SZABAD ÉS KÖTÖTT POLIFENOLOK KINYERHETŐ MENNYISÉGEIRE

4.2.1. Összes polifenolos vegyület, flavonoid és tannin tartalom

A polifenolos vegyületek szerkezetbeli sokszínűsége következtében különösen fontos az adott növényi mintamátrix előkészítési módjának a megválasztása. A vegyületek polaritása alapvető befolyásoló tényezője annak, milyen oldószerrel nyerhető ki a leghatékonyabban. A kutatásom részeként a metanol és acetone extrakciós hatékonyságát hasonlítottam össze kettő, polifenolokban gazdag vörös cirok fajta esetében, valamint a szabadon extrahálható és sejtfalhoz észteresen kötődő kötött polifenolok mennyisége is meghatározásra került. Az oldószer kiválasztása előzetes vizsgálatok, valamint

szakirodalom alapján kerültek kiválasztásra. A metanol vizes keveréke (80:20 v/v%) általánosan használt oldószer a polifenolos vegyületek, és flavonoidok analitikai vizsgálatainál, mivel polaritásának köszönhetően kiválóan oldja ezeket a vegyületeket. Az acetone pedig univerzális oldószer és számos szakirodalom beszámolt arról, hogy kiváló hatékonysággal képes a flavonoid típusú komponensek kinyerésére, oldására, különös tekintettel, a nagyobb mérettel rendelkező oligomerek és polimerek esetében, melyek vizes közegben már nehezebben oldódnak. Az acetone közepes polaritásából adódóan alkalmas ezen vegyületek vizsgálatára. A különböző extrakcióval kinyert szabad és kötött összes fenolos vegyületek, flavonoidok és tanninok mennyiségét 15. ábra szemlélteti.



15. ábra: Vörös cirok fajták szabad és kötött fenolos profilja metanolos és acetonos extrakció esetében. *Jegyzet: Az értékek szárazanyagra vannak vonatkoztatva. * < 0,05 ** < 0,01. MeOH = metanolos extrakció, AC = acetonos extrakció.*

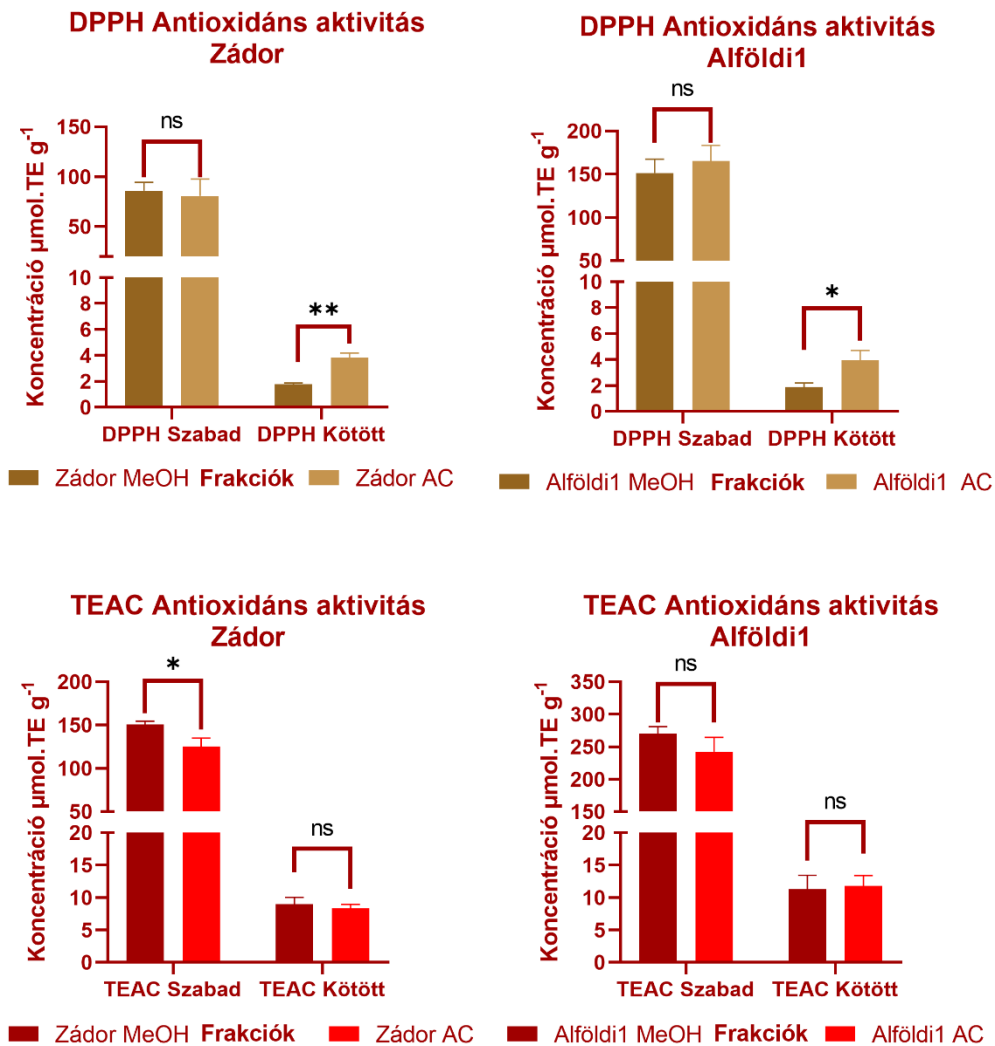
Számos korábbi irodalom beszámolt arról, hogy a cirok szemtermése nagy arányban tartalmaz polifenolos komponenseket kötött, észteres formában, melyek csak bakteriális fermentáció hatására tudnak felszabadulni az emésztés során. Fajtától függően az összes polifenol tartalom akár 40%-a, míg a flavonoidok 50%-a is jelen lehet kötött formában

(Miafo és mtsai., 2020; Shen és mtsai., 2018). Az általunk vizsgált két fajtánál ez az arány mindösszesen 2-5% volt a szabadon kinyerhető polifenolokhoz képest, melynek okai származhatnak a fajta tulajdonságaiból, illetve az előkészítés módjától. Az extrakciók esetében szignifikáns ($p < 0,01$) eltérések voltak megfigyelhetők a két alkalmazott oldószer által kinyert összes fenoltartalmak között, mind a szabadon kinyerhető és kötött fenolos vegyületek esetében. A legtöbb kinyert fenolos vegyület az Alföldi1 70% acetonnal extrahált mintánál volt tapasztalható $2667 \pm 42,9$ mg.GAE 100 g^{-1} és $104,1 \pm 11,4$ mg.GAE 100 g^{-1} koncentrációval szabad és kötött fenolok esetében. Egyedül a Zádor fajtánál mért szabad fenolos vegyületeknél nem volt tapasztalható eltérés a két extrakció között. Az összes flavonoid tartalom esetében statisztikai eltérés ($p < 0,05$, és $p < 0,01$) a szabadon kinyerhető flavonoidoknál volt tapasztalható. A legnagyobb értékeket ebben az esetben is az Alföldi1 fajta szolgáltatva 70% aceton oldószer esetén, $1574,9 \pm 4,12$ mg.CE 100 g^{-1} koncentrációval szabad flavonoid tartalom esetén. A kötött flavonoidok esetében a két extrakció között nem volt kimutatható eltérés, valamint a két fajta esetében hasonló értékeket kaptunk.

Kondenzált tanninok csak a szabadon kinyert frakciókban voltak megtalálhatók, nem volt kimutatható mennyiség jelen a savas hidrolízist követően. Ez ellentmondott Terrill és munkatársai (1992) korábbi kutatásának, melyben cirok szemből határoztak meg szabadon extrahálható, valamint rosthoz és fehérjéhez kötött tanninféleségek mennyiségét (Terrill és mtsai., 1992). Ez arra enged következtetni, hogy az általunk vizsgált cirok genotípusok vagy nem tartalmazzak kötött formában tannin típusú vegyületeket, vagy az itt használt extrakciós módszerrel ezek a vegyületek nem kinyerhetők. Az itt alkalmazott két extrakciónak csak a Zádor esetében volt statisztikailag kimutatható ($p < 0,05$) hatása, kismértékű csökkenést tapasztaltunk acetonos extrakció esetén. A mért tannin koncentrációk magasabbak voltak a korábban mért eredményeknél, $15,9 \pm 0,37$, $26,2 \pm 1,37$, $5,65 \pm 0,62$, és $14,8 \pm 0,81$ mg.g⁻¹ koncentráció értékeket mutatva, melynek fő oka az alkalmazott mintaelőkészítés során alkalmazott hosszabb inkubációs időbenkeresendő.

4.2.2. Antioxidáns kapacitás meghatározás eredményei

A különböző oldószerrel kinyert extraktumok antioxidáns tulajdonságait kétféle, a polifenolos vegyületek mérésére kifejezetten alkalmas antioxidáns mérő módszerrel (TEAC, DPPH) vizsgáltuk, melynek eredményeit a 16. ábra szemlélteti.



16. ábra: Vörös cirok fajták antioxidáns kapacitása metanolos és acetonos extrakció esetében. *Jegyzet: Az értékek szárazanyagra vannak vonatkoztatva. * $<0,05$, MeOH= metanolos extrakció, AC= acetonos extrakció.*

Az összes polifenolos vegyület és flavonoid tartalmak esetében tapasztalt szignifikáns eltéréseket az antioxidáns értékek esetében nem sikerült bizonyítani. Az egyszerű macerációval kinyerhető ún. szabad komponensek esetében statisztikailag jelentős eltérés ($p<0,05$) csupán Zádor esetében volt kimutatható, míg az észteresen kötött formában jelenlevő vegyületek antioxidáns kapacitásai között a DPPH módszer esetén volt jelentős különbség megfigyelhető, mindkettő vizsgált minta esetében. A tápanyagutánpótlás bioaktív komponens összetételre és antioxidáns tulajdonságra gyakorolt hatásvizsgálati eredményekkel ellentétben, ahol a DPPH adta a nagyobb antioxidáns értékeket, jelen esetben a TEAC módszerrel meghatározott antioxidáns hatás volt a jelentősebb, 125-150 $\mu\text{mol.TE g}^{-1}$, 241-269 $\mu\text{mol.TE g}^{-1}$ értékekkel, szemben a DPPH 80-86 $\mu\text{mol.TE g}^{-1}$, 151-165 $\mu\text{mol.TE g}^{-1}$ értékeivel Zádor és Alföldi1 genotípus esetében. Kötött formában

jelenlevő komponensek antioxidáns hatása elenyésző mértékű volt a szabad formában lévő értékeivel szemben, a mért maximum antioxidáns hatás $10 \mu\text{mol.TE g}^{-1}$ körül mozgott. A két antioxidáns mérő módszer közötti eltérés elsősorban a módszer sajátosságaival, illetve a vizsgált fajták polifenolos vegyületeinek szerkezeti tulajdonságaival hozható kapcsolatba.

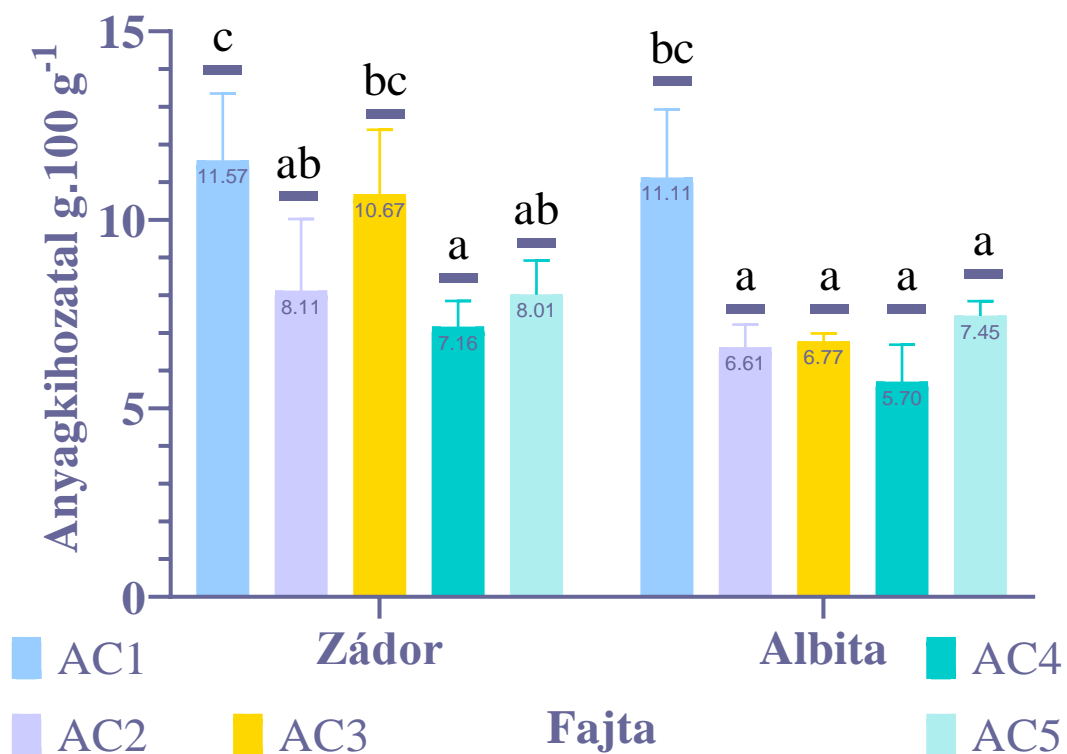
Összességében megállapítható tehát, hogy az általam alkalmazott savas hidrolízissel kiegészített mintaelőkészítéssel nem nyerhető ki jelentős mennyiségben a kötött formában esetlegesen jelenlevő fenolos vegyületek, ehhez erőteljesebb, destruktívabb előkészítést szükséges alkalmaznunk.

4.3. VÖRÖS ÉS FEHÉR CIROK FAJTÁK FLAVONOID ÉS VITAMIN PROFILJÁNAK A MEGHATÁROZÁSA, VALAMINT EZEN VEGYÜLETEK EXTRAKCIÓJÁNAK A VIZSGÁLATA

4.3.1. Összes tannin tartalom és extrakciós kihozatal meghatározása

Az extrahálószer polaritása erőteljesen meghatározza az extrakció során kinyert komponensek mennyiségét. A polifenolos vegyületek számos hidroxil csoportjaiból adódóan jellemzően poláros komponensek, ezáltal poláros oldószerekkel (víz, etanol, metanol, aceton) extrahálhatók. A molekulaméret növekedésével viszont az oldhatóság is jelentős mértékben változik, ez különösen a kondenzált tanninok csoportjánál fontos, melyek jellemzően nagyméretű dimer, trimer, illetve polimer vegyületek. Ezek a vegyületek alapvetően több alegységből álló oligomerek vagy polimerek, és méretükből adódóan vízben kevésbé oldhatók a kisebb méretű polifenolokhoz képest. Ebből adódóan számos szakirodalom az acetont mint közepes polaritású univerzális oldószert ajánlja a tanninok kinyeréséhez. Az aceton extrakciós hatékonyságának vizsgálata érdekében különböző aceton-víz arányú, ezáltal eltérő polaritású oldószer keveréket vizsgáltam. Ezek az oldószerek a következők voltak: AC1, AC2, AC3, AC4, és AC5, ahol a jelölésben levő számérték az oldószer aceton százalékos arányát (10,20,30,40,50 v/v%) jelöli. Az extrakció során kinyert anyagmennyiségeket a 17. ábra tartalmazza. Kihozatal tekintetében, mindkét fajtánál hasonló mennyiségek kerültek kioldásra, és mindkét fajta esetében az AC1 extrakció adta a legmagasabb kihozatalt, míg a legkisebb mennyiséget az AC4 oldószersel tudtunk kinyerni. Fontos kiemelni, hogy a kinyert anyagmennyiségek alapján az AC1-es extrakció során, a víz magas arányú jelenlétéből adódóan, a kinyerni kívánt flavonoidok mellett további vízoldható komponensek is kinyerésre kerültek. Az AC1 esetében megfigyelt magas kihozatal a víz arányának csökkenésével jelentősen

csökkent, majd AC3 oldószer arány esetében, a vörös Zádornál jelentős kiugrás volt megfigyelhető. Ez összhangban volt korábbi irodalmakkal, melyek ezt az oldószer arányt javasolták a kondenzált tanninok extrakciójához. Ezt tovább erősítette a tény, hogy a fehér Albita esetében ez a kiugrás nem volt megfigyelhető. A tapasztalt anyagmennyiségbeli kiugrást a polaritás csökkenése tette lehetővé, mely a vízben kevésbé oldódó nagyméretű tannin oligomerek és polimerek oldódását elősegítette. Ezt figyelembe véve, a további vizsgálatokhoz az alkalmazott extrakciók közül az AC3 extrakció bizonyult a leghatékonyabbnak mindkét fajta esetében.



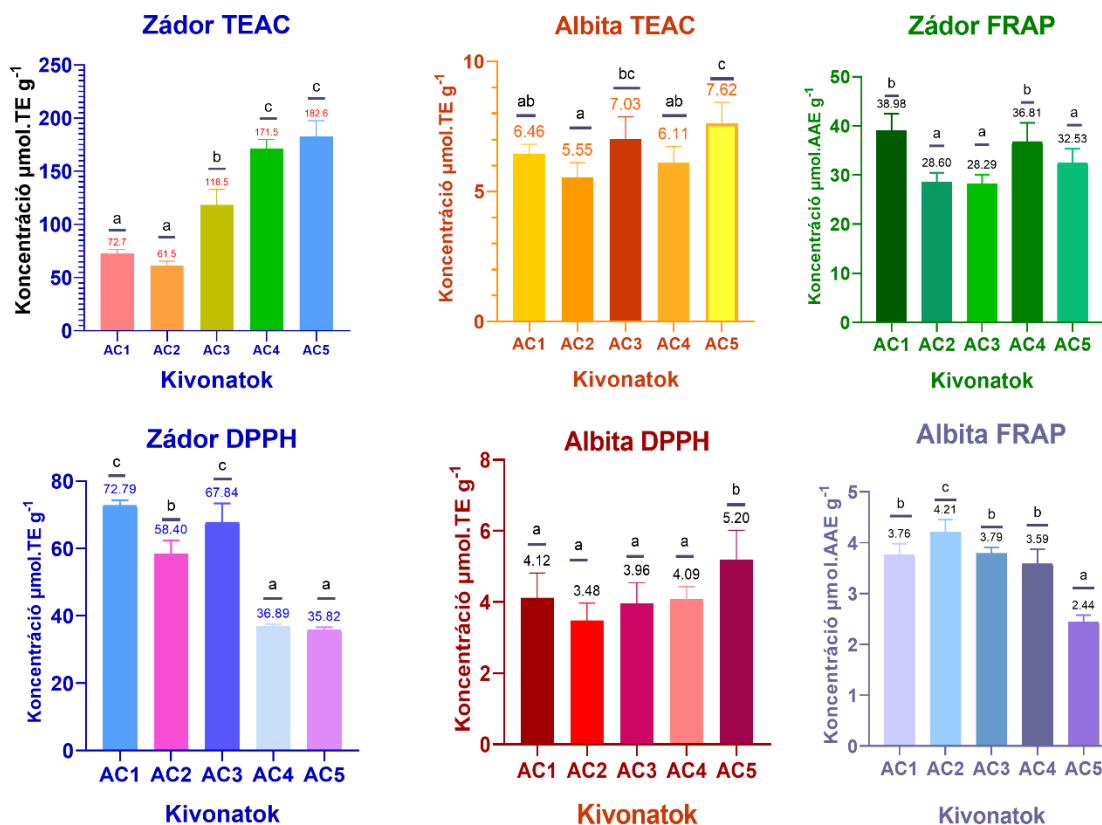
17. ábra: Vörös és fehér cirok extrakciós kihozatala különböző oldószerarány esetén.

Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek.

4.3.2. Aceton-víz kivonatok antioxidáns tulajdonságainak a vizsgálata

A cirok kiváló antioxidáns forrás, aminek révén fontos funkcionális alapanyag lehet a modern élelmiszeripar számára, és ezért kiemelten fontos a potenciális hibridek antioxidáns profiljának meghatározása. Az antioxidáns potenciál mérésére számos analitikai módszer áll rendelkezésre, melyek jellemzőit korábbi fejezetben már ismertettem.

Szerkezetükből adódóan a kondenzált tanninok és flavonoidok erőteljes antioxidánsoknak minősülnek, és számos szabad hidroxid csoportjuk révén, többszörösen is képesek szabad gyökök semlegesítésére. A kivonatok antioxidáns kapacitását három eltérő módszerrel vizsgáltuk, melynek eredményeit az 18. ábra szemlélteti. A fajta eltérésekből adódóan jelentős különbségek figyelhetők meg a vörös cirok Zádor és fehér cirok Albita antioxidáns értékei között, ami alapvetően abból adódik, hogy a fehér szemszínű cirok hibridek általában tanninmentes fajtának tekinthetők, vagy rendkívül alacsony mennyiségben tartalmaznak kondenzált tanninokat, míg a vörös szemszínű fajták, a testa réteg jelenlététől függően jelentősebb tannin tartalommal rendelkeznek. A három alkalmazott módszer közül a TEAC mérési módszer bizonyult a legalkalmasabbnak a cirok antioxidáns hatású vegyületeinek mérésére, $182 \pm 15 \mu\text{mol.TE g}^{-1} \text{ DW}$ maximum értékkel, és statisztikailag jelentős különbségek voltak megfigyelhetők az egyes extrakciók között. Zádor esetében az AC5 minta adta a legmagasabb antioxidáns értékeket, míg a szakirodalom által optimálisnak tartott 70-30% kivonószer arány (AC3) jelentősen alacsonyabb értékeket mutatott $119 \pm 14 \mu\text{mol.TE g}^{-1} \text{ DW}$ értékkel. A fehér fajta esetében is hasonló tendencia figyelhető meg, de ebben az esetben az AC3 és AC5 minták közel azonos antioxidáns értékeket mutattak. A TEAC értékek tendenciája összhangban volt az extrakciós kihozattal és a mintamátrixok polaritásával. A polaritás csökkenésével megnövekedett a nagyméretű oligomerek és polimerek aránya, ami az antioxidáns értékek növekedéséhez vezetett. Chiremba és kutatótársai (2009) hasonló ABTS értékeket mértek különböző cirok fajtából termékfejlesztés során. Az általuk meghatározott TEAC értékek $13-370 \mu\text{mol.TE g}^{-1}$ intervallumban voltak (Chiremba és mtsai., 2009). Awika és munkatársai több antioxidáns mérési módszert összehasonlítottak, és vörös cirok korpa esetében $230-768 \mu\text{mol.TE g}^{-1}$ koncentrációt mértek (J. M. Awika és mtsai., 2003).



18. ábra: Vörös és fehér cirok kivonatok antioxidáns értékei 3 módszerrel meghatározva. *Jegyzet: Az értékek szárazanyagra vonatkoztatva kerültek megadásra. Azonos betűvel jelölt értékek egymástól statisztikailag nem különböznek.*

A DPPH módszerrel meghatározott antioxidáns értékek esetében fordított tendencia volt megfigyelhető, elsősorban a bioaktív vegyületekben gazdagabbnak vélt vörös fajta esetében. Míg TEAC esetében a legmagasabb antioxidáns hatást a kevésbé poláros, magasabb acetonszázalékú extraktumok mutatták, addig ebben az esetben a polárosabb extrahálószerrel (AC1, AC2, AC3) kinyert extraktumoknak volt a legmagasabb az antioxidáns potenciálja. Vörös Zádor fajta esetében a legnagyobb értéket az AC1 és AC3 minta mutatta $72,8 \pm 1,6$ és $67,8 \pm 5,5 \mu\text{mol.TE g}^{-1}$ értékekkel szárazanyagra vonatkoztatva. Albita esetében, az AC90 mintát kivéve nem volt tapasztalható statisztikai eltérés az egyes DPPH értékek között és jelentős mértékben alacsonyabb antioxidáns potenciállal rendelkeztek $5,20 \pm 0,80 \mu\text{mol.TE g}^{-1}$ szárazanyagra vonatkoztatott maximum értékkel AC90 minta esetében. A mért maximum értékek DPPH esetében viszont jelentős mértékben alacsonyabbak voltak a TEAC értékeknél, így elmondható, hogy noha a DPPH módszer is alkalmasnak bizonyult a cirokban fellelhető antioxidáns hatású vegyületek, mint a kondenzált tanninok meghatározására, az eddigi eredmények szerint az elektronátmeneten alapuló TEAC módszer az optimálisabb módszer. Az egyes

extraktumokat vizsgálva jól látszik, hogy a polárosan AC1 és AC3 kivonatok esetében a hidrogén donáció volt a dominás antioxidáns mechanizmus, míg az AC4 és AC5 minták esetén az elektronátmenettel járó szabad gyök elimináció a domináns jelleg. Az AC3 frakció köztes értékeket mutatott, ami arra utalhat, hogy az extrahált komponensek a TEAC és DPPH módszernél alkalmazott mindkét gyökkel hatékonyan reagálni tudott. Mivel a DPPH módszer esetében a gyökkel végbemenő reakció méretlimitált, ezek a mért komponensek feltehetőleg közepes méretű tannin oligomerek (procianidin dimerek és trimerek) lehetnek. Más szakirodalmak is jelentős különbségekről számoltak be különböző cirok genotípusok DPPH antioxidáns kapacitás értékei között. Choi és munkatársai (2019) munkája során $0.7-40 \mu\text{mol.TE g}^{-1}$ antioxidáns kapacitás értékeket mértek kutatásuk során (Choi és mtsai., 2019). Awika és munkatársai (2003) is széles intervallumban határoztak meg DPPH antioxidáns értékeket, fajtától és frakciótól függően $6-716 \mu\text{mol.TE g}^{-1}$ szárazanyagra vonatkoztatott koncentrációkkal, míg Dykes és munkatársai (2005) a kutatási eredményeinkhez hasonló tendenciákat figyeltek meg vörös cirok fajták esetében TEAC és DPPH módszerrel történő meghatározás során, ahol a TEAC és DPPH értékek között körülbelül kétszeres különbségek voltak észlelhetők (J. M. Awika és mtsai., 2003; Dykes és mtsai., 2005). A saját méréseink során is hasonló tendencia volt megfigyelhető.

A vizsgált minták vasredukáló képességén alapuló antioxidáns értékei esetében nem volt egyértelműen megfigyelhető tendencia az egyes extrakciók között. Zádornál ebben az esetben is jelentősebb mértékű volt az antioxidáns kapacitás, míg Albita esetében az összes extrakció alacsony értékeket mutatott. A legnagyobb aszkorbinsavra vonatkoztatott FRAP kapacitást az AC1 minta mutatta, $39,0 \pm 3,5 \mu\text{mol.AAE g}^{-1}$ koncentrációval szárazanyagra vonatkoztatva.

A vasredukáló képességen alapuló FRAP antioxidáns módszer elsősorban a vízoldható antioxidánsok, míg a TEAC és DPPH módszer a zsírolható antioxidánsok mérésére a leginkább alkalmasak. A kapott eredmények alapján tehát megállapítható, hogy a cirok gazdag nagyméretű, vízben nem, vagy nehezen oldódó bioaktív polimerekben, ami a TEAC mérési módszerrel kiválóan mérhető, míg vasredukáló képessége viszonylag alacsonynak tekinthető. A vasredukációra képes antioxidáns hatású komponensek mennyisége különösen alacsony volt az AC2 és AC3 extrakció esetében. Ezek a vegyületek – feltehetőleg kondenzált tanninok – számos szabad OH csoportjuknak köszönhetően kiváló antioxidánsok, és többszörösen is képesek szabad gyökök

semlegesítésére, ami magyarázhatja a mért magas TEAC értékeket. Továbbá a vörös Zádor fajtánál tapasztalt FRAP értékek további antioxidáns tulajdonsággal rendelkező vegyületek jelenlétét is indikálják. Számos más irodalom számolt be hasonló FRAP értékekről. Sreeramulu és munkatársai (2009) vizsgálataik során cirok esetében $67,0 \mu\text{mol g}^{-1}$ FRAP értéket mértek, míg Huo és munkatársai (2016) kísérleteiben a legmagasabb mért FRAP érték $84,32 \mu\text{mol.Fe g}^{-1}$ (Fe= vas-szulfát), átszámolva $42,15 \mu\text{mol.AAE.g}^{-1}$ volt (Hou és mtsai., 2016; Sreeramulu és mtsai., 2009).

A mért antioxidáns értékek azt indikálják, hogy a vörös fajta kifejezetten gazdag nagyméretű, erőteljes antioxidáns hatású tannin oligomerekben és polimerekben, valamint egyéb fenolos jellegű antioxidánsokban, mely egy részt kifejezetten fontos mind humán, és haszonállat célzatú fogyasztás esetén, hiszen a különböző szabad gyökökhöz kapcsolódó gyulladási folyamatok, fertőzések, kezelésében, megelőzésében óriási szerepet játszanak. Antibakteriális és antivirális hatásai révén antibiotikus szerekek kiváltására is alkalmas lehet, de egyúttal szem előtt kell tartani a kondenzált tanninokhoz kapcsolódó antinutritív tulajdonságokat, hiszen az emésztő enzimek, valamint a makrotápanyagok révén a szervezet emésztő hatékonyságát is befolyásolják. Szakirodalom, a kapott eredmények alapján azonban a további méréseket az AC3 minták alapján végeztük (Downey & Hanlin, 2010).

4.3.3. Vörös és fehér cirok flavonoid összetételének meghatározása

Az aceton-víz oldószerrel előkészített mintákat HPLC-MS/MS segítségével is elemeztünk, annak érdekében, hogy vizsgáljuk van-e eltérés az extraktumok összetételében az extrahálószer összetételének hatására. A kivonatokban minőségileg kimutatott cirokra jellemző flavonoid típusú vegyületek az alábbi 5. táblázatban láthatók csoportosítva. Zádor esetében a procianidin dimerek és trimerek (Procianidin A, B, és C) és azok különböző izomerei voltak döntő többségben jelen (retenciós idő: 12-19 perc), kiegészülve a catechin monomerrel, illetve a cirokra ugyancsak jellemző eriodiktin és származékjaival. A fehér Albita fajta nem tartalmazott procianidin típusú komponenseket, és mindkettő fajtában megtalálhatók voltak a különböző flavonok, flavanonok (apigenin, luteolin, naringenin), valamint deoxianthocianidinek (luteolinidin, apigeninidin és metilés formái). Az extrakcióhoz használt oldószer összetétele nem befolyásolta a flavonoid profil minőségi összetételét, tehát az alkalmazott oldószer sorozat nem volt szelektív a tannin típusú komponensekre.

5. táblázat: MS/MS rendszerrel azonosított flavonoid típusú vegyületek vörös és fehér cirok fajtában.

Flavonoid csoport	Vegyület neve	Formula	Fajta	Retenciósidő	[M - H] ⁻
Flavan, Flavan - 3- ol, flavan - 4- ol	Catechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	Zr	14,19	289,07121
	Luteoforol	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	Zr, Alb	19,55	289,07121
	Luteoliflavan (Proluteolinidin)	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	Zr, Alb	21,50	273,07630
Deoxiantocianidin	Luteolinidin	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Zr, Alb	21,53	269,04500
	Apigeninidin	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	Zr, Alb	22,59	253,05008
	Metoxiapigeninidin	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	Zr	23,24	267,06573
	Metoxiluteolinidin	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Zr, Alb	22,34	283,06065
	Gesnerin (Apigeninidin- 5-O- gükozidgükozid)	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	Zr, Alb	26,98	415,10291
Flavanon	Eriodictyol-O- gükozid 5-O-	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁	Zr	19,35	449,10839
	Glükozilluteoliflavan -(4->8)-eriodiktiol izomer 1 5-O-	C ₄₂ H ₄₄ O ₂₁	Zr	19,86	883,22968
	Glükozilluteoliflavan -(4->8)-eriodiktiol izomer 2	C ₄₂ H ₄₄ O ₂₁	Zr	20,96	883,22968
	Naringenin (4',5,7- Trihidroxiflavanon)	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	Zr, Alb	27,79	271,06065
Flavon	Luteolin (3',4',5,7- Tetrahidroxiflavin)	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	Zr, Alb	28,48	285,03991
	Apigenin (4',5,7- Trihidroxiflavin)	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Zr, Alb	30,30	269,04500
	Tricin (3',5'- Dimetoxi-4',5,7- trihidroxiflavin)	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	Zr, Alb	30,49	329,06613
	Chrysoeriol (3'- Metoxi-4',5,7- trihidroxiflavin)	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	Zr, Alb	30,54	299,05556
	Procianidin A izomer 1	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	Zr	14,66	575,11896
Proantocianidin	Procianidin A izomer 2	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	Zr	17,56	575,11896
	Procianidin A izomer 3	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	Zr	18,01	575,11896
	Procianidin A izomer 4	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	Zr	19,25	575,11896
	Procianidin A izomer 5	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	Zr	23,24	575,11896
	Procianidin B izomer 1	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	Zr	12,31	577,13460

folytatás

Procianidin B izomer 2	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	Zr	13,08	577,13460
Procianidin B izomer 3	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	Zr	17,91	577,13460
Procianidin C izomer 1	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	Zr	13,39	865,19799
Procianidin C izomer 2	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	Zr	13,75	865,19799
Procianidin C izomer 3	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	Zr	14,96	865,19799

Megjegyzés: Zádor: Zr, Albita: Alb

Xiong és munkatársai ausztráliai fajták HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS/MS rendszerrel vizsgáltak ausztrál cirok genotípusokat, mely során széleskörűen feltárták azok fenolsav és flavonoid kompozícióját. A vizsgálataik során vörös és barna cirok fajtákban flavon, flavanon, 3-deoxiantocianidineket és ezek származékait mutatták ki, mint például apigenin, luteolin, naringenin, eriodiktiol és metiles formáik. Kang és munkatársai hasonló flavonoid profilt határoztak meg vizsgálataik során. Ezek az eredmények összhangban voltak a saját mérési eredményeinkkel, továbbá az MS/MS mérés során a vizsgált vörös fajtában megtalálható procianidinek típusait és izomereit is sikerült beazonosítanunk (J. Kang és mtsai., 2016b; Xiong és mtsai., 2020).

A molekulaméret és polimerizációs fok alapvetően behatárolja, hogy az adott vegyület emésztés során képes-e hasznosulni, felszívódni az emésztőtraktusban, ez pedig alapvetően meghatározza a jelentőségét mind humán mind állattenyésztési szempontból. A kondenzált tanninok és egyéb flavonoid oligomerek alapvetően dimer és trimer (oligomer) mérethatárig képesek abszorbeálódni az emésztőrendszerben, részben vagy teljesen végbemenő monomer depolimerizáció révén. E fölött a méret fölött a tannin polimerek erőteljes mértékben képeznek komplexeket fehérjékkel és szénhidrátokkal, és csak a vastagbélben kerülnek fermentálásra rövid láncú zsírsavakká (Serrano és mtsai., 2009).

A beazonosított vegyületek közül a procianidin B1, mint jellemző cirok procianidin, valamint flavanonok és flavonok (naringenin, apigenin és luteolin) HPLC technikával történő mennyiségi meghatározása valósult meg, melynek eredményeit a 6. táblázat szemlélteti. Jelentős különbségek voltak megfigyelhetők itt is a két vizsgált fajta között. A vörös genotípus a várakozásoknak megfelelően jelentős mennyiségben tartalmazott procianidin B1 és catechin vegyületeket, emellett naringenin tartalma is magasabb volt a

fehér fajtához viszonyítva. A két fajta luteolin koncentrációja viszont nem tért el egymástól.

6. táblázat: Jellemző flavonoidok mennyiségi meghatározása HPLC és UHPLC rendszer segítségével.

Fajta	Komponens	Koncentráció mg.100 g⁻¹ DM
Zádor	Procianidin B1	81,03
	Catechin	11,84
	Naringenin	19,88
Albita	Naringenin	2,05

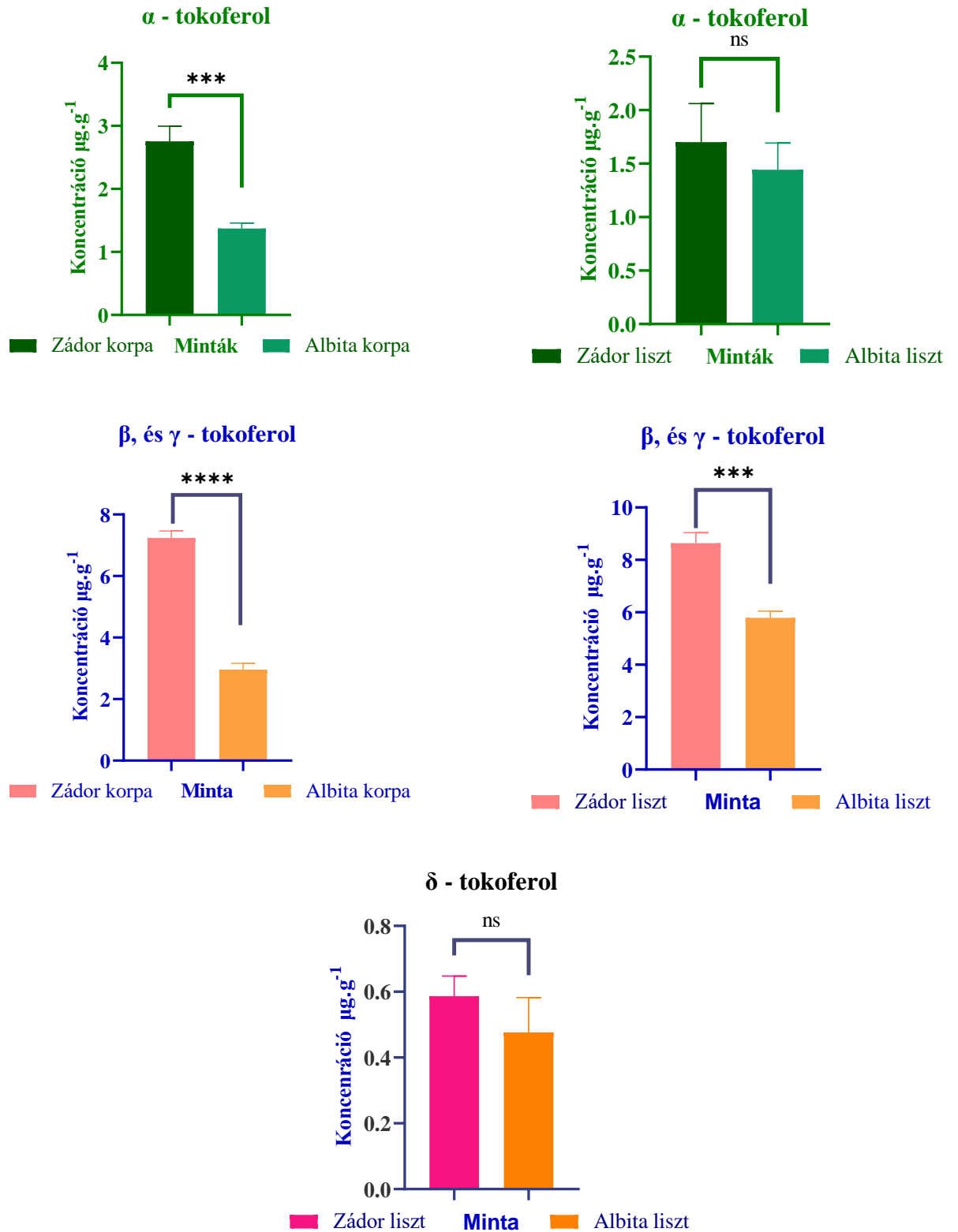
A vizsgálati mintákban, az általunk alkalmazott mintaelőkészítési módszerrel apigenin nem volt kimutatható, méréstartomány alatt maradt a koncentráció, annak ellenére, hogy az MS elemzés kimutatta jelenlétüket. Taleon és munkatársai (2014) eredményei hasonló tendenciákat mutattak flavonoid tartalom tekintetében, hét vizsgált cirok genotípus (vörös, sárga), valamint eltérő környezeti tulajdonságok esetében (Taleon és mtsai., 2014).

A kapott értékek összhangban voltak korábbi kutatások eredményeivel, amelyekben hasonló naringenin és procianidin mennyiségeket határoztak meg. Naringenin esetében a legmagasabb mért érték 640 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ volt szárazanyagra vonatkoztatva, míg procianidin esetében az összes procianidin forma mennyisége elérheti akár a 10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ mennyiséget is fajtától függően. Az értékek a szem korpa frakciójából lettek meghatározva (J. Awika és mtsai., 2005; Dykes és mtsai., 2011; Xiong és mtsai., 2019).

A HPLC rendszeren validált főbb komponensek tovább erősítették azt a megállapítást, miszerint a fehér cirok fajta megfelelőbb alapanyag takarmányozási szempontból, hiszen nem tartalmaz anti nutritív vegyületeket, de egyúttal jelentősen szegényebb antioxidáns, és gyulladáscsökkentő hatású vegyületekben is. Ezzel szemben a vizsgált vörös fajta gazdag forrása nem csak a kondenzált tanninoknak, például a procianidin B1-nek, hanem más élettani szempontból fontos flavonokat (luteolin), flavanonokat (naringenin) is nagy mennyiségben tartalmaz. A naringenin nagyobb mennyiségű jelenléte pedig elsősorban a kondenzált tanninok és 3-DXA ípusú vegyületek szintézisében betöltött szubsztrát szerepe miatt kiemelt jelentőségű.

4.3.4. Vörös és fehér cirok fajták tokoferol (E vitamin) megoszlásának vizsgálati eredményei

A teljes kiőrlésű őrlemények a felhasznált mag teljes frakcióját tartalmazzák, így a finomított lisztekkel ellentétben fontos vitaminforrásoknak számítanak. A cirok általában teljes kiőrlésű gabonaként kerül felhasználásra, melynek révén fontos E- és B-vitaminforrás, de emellett A-vitaminban és karotinoidokban is gazdag. Ezen okból kifolyólag a vizsgált cirok fajtákból tokoferol eloszlás került meghatározásra, korpa és liszt frakciókból egyaránt, melynek eredményeit a 19. ábra tartalmazza. Az E-vitamin formák alapvetően zsírolédékony molekulák, melynek révén a magas zsírtartalmú növényi részekben, mint az olajos magvakban, vagy gabonaféléknél a csírában halmozódhatnak fel. Itt fontos újfent megemlíteni, hogy noha az α -tokoferolt tekintik humán szempontból fontos antioxidánsnak, mivel rendelkezik a szervezetben szállítófehérjével, valamint fontos szerepe van a red-oxi homeosztázisban és a lipid peroxidáció megelőzésében, ennek ellenére a β - és γ -tokoferol is rendkívül fontos a mikrobiótára kifejtett jótékony hatásaiból eredően.



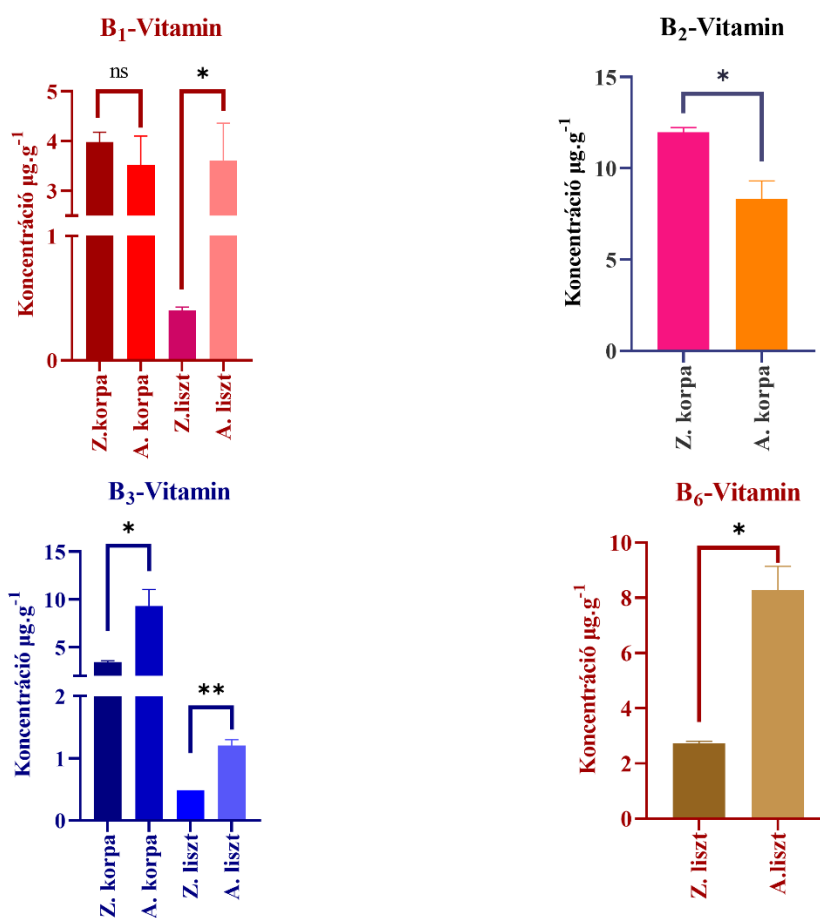
19. ábra: Vörös és fehér cirok fajták endospermium és korpa frakciók közötti tokoferol eloszlásának vizsgálata. *Jegyzet:* *: $p < 0,05$, ***: $p < 0,001$, ****: $p < 0,0001$. Az értékek szárazanyagra vonatkoztatva vannak feltüntetve.

A vizsgált cirok fajtáknál mind a korpa és liszt frakcióban sikerült HPLC technikával kimutatni és mennyiségileg meghatározni a 4 tokoferol formát (α , β , γ , δ). Szerkezeti struktúrájukból adódóan a γ - és β - tokoferolok kromatográfiás sajátosságai rendkívül hasonlóak, emiatt nehezen választhatók el egymástól. Emiatt a vizsgálataink során ezen két tokoferol formát együttesen határoztuk meg. A δ tokoferol kivételével minden E-vitamin forma kimutatható volt mindkettő vizsgált frakcióban. A β - és γ -tokoferol együttesen alkották a cirokban fellelhető E vitaminok jelentős részét 6,68 és 7,75 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ szárazanyagra vonatkoztatott koncentrációval Zádor korpa és liszt frakcióban. Delta tokoferol csak liszt frakcióból volt kimutatható 0,42 és 0,53 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ koncentrációban Albita és Zádor fajta esetén. A két fajta közül a vörös Zádor genotípus jelentős mértékben nagyobb koncentrációban tartalmazott β - és γ - tokoferolokat, míg α - és δ - tokoferolok esetében kisebb mértékű volt ez a különbség. A tokoferolok héj frakcióban történő kimutatásának egyik oka lehet a mintaelőkészítés hántolási szakasza során végbemenő esetleges csíra fragmentálódás, mivel zsírolható komponensek révén ezek a vegyületek elsősorban a csíraban fognak felhalmozódni. Pinheiro és munkatársai (2021) hasonló tokoferol eloszlást mértek α -tokoferol esetében 2,8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ koncentrációval, míg többi tokoferol formánál 1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ alatti koncentrációt határoztak meg. Ezzel szemben Cardoso és munkatársai (2015) több mint 100 cirok genotípus vizsgálata alapján 0-7, 80, 1,74-21,09, és 0-3,79 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ koncentrációban határozták meg a β - γ - és δ -tokoferolok mennyiségét (Cardoso, Pinheiro, da Silva, és mtsai., 2015; Li és mtsai., 2021; Pinheiro, Anunciação, és mtsai., 2021). Az E vitamin mind haszonállatok takarmányozásában, mind pedig humán táplálkozásban fontos mikronutriens, hiszen fontos elsőrendű zsíroldeköny antioxidánsok, melyeknek fő szerepe a membránok védelmében van, lipidperoxidáció gátlása révén. Emellett az egyes tokoferol formák között is különbségek vannak mechanizmus tekintetében. Kutatások alapján az α -tokoferol elsősorban a szabad gyökök keletkezését gátolja, míg a γ -tokoferol a már keletkezett gyökök semlegesítésében fog részt venni. Az irodalmi értékek és mérési eredményeink alapján tehát megállapítható, hogy a cirok alapvetően gamma- és béta tokoferol felhalmozó, ezáltal leginkább a vastagbél egészségének fenntartásában lehet jelentős szerepe, de alfa-tokoferol tartalma is jelentős.

4.3.5. B vitamin összetétel meghatározása

Az E vitaminok mellett a másik fontos vitamin csoport cirok és más gabonafélék esetében a különféle B vitaminok. A kísérletbe foglalt fajták összes B vitamin tartalmát a 20. ábra

foglalja össze. A B vitaminok közül a B₁ (tiamin) B₂ (riboflavin), B₃ (niacin) és a B₆ (piridoxin) a jellemző vitaminformák, melyek elsősorban a héj frakcióban akkumulálódnak. Ezen vitaminok közül külön kiemelendő a piridoxin mint termikusan stabil B vitamin, ami a feldolgozási folyamatok során sem fog degradálódni és a cirok jelentős mennyiségben tartalmazza. A két vizsgált fajta közül az Albita tartalmazott jelentősebb mennyiségben piridoxint. Emellett az Albita korpa B₃ vitaminban is kifejezetten gazdag volt, 3,4±0,1 µg.g⁻¹ és 9,3±1,7 µg.g⁻¹ koncentrációval a vörös és fehér fajta esetében. A B₁ és B₂ vitamin esetében a két fajta közel hasonló mennyiségeket tartalmazott, statisztikai értelemben vett eltérés a riboflavin esetében került kimutatásra (p<0,05). A korpa frakcióhoz képest a liszt frakcióban jelentősen alacsonyabb értékeket mértünk, mivel a B vitaminok alapvetően a mag maghéj frakciójában szintetizálódnak és halmozódnak fel. A Zádor vörös fajta esetében tapasztalt alacsonyabb vitamin értékek összefüggésben lehetnek a fajta magasabb tannin tartalmával, ami B vitamin komplexek keletkezéséhez vezethetett.



20. ábra: Vörös és fehér cirok teljes B vitamin tartalma. Jegyzet: Z.=Zádor, A.= Albita,

*:p<0,05, **:p<0,01, ***: p<0,001

A mintaelőkészítés során frakcionálást is végeztünk, mely során két frakciót elemeztünk (metanol, ammónium hidroxid), és a B vitaminok mindkettő frakcióban kimutathatók voltak. Az B vitaminok frakciók közötti eloszlását a 7. táblázat szemlélteti. A különböző B vitaminok közül a piridoxin (B₆) két fajta esetében, a lisztben volt jelen, míg riboflavin (B₂) csak a korpa frakcióban volt megtalálható. Összevetve a korábbi tokoferol koncentrációkkal, megállapítható, hogy a fehér szemszínű cirok fajták jelentősebb B vitamin forrásnak tekinthetők a vörös fajtához képest, míg a vörös fajták inkább E vitamin forrásnak tekinthetők.

7. táblázat: Vörös és fehér cirok liszt és korpa frakcióból HPLC - DAD rendszeren meghatározott B vitamin összetétele ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Jegyzet: Minden érték szárazanyagra van vonatkoztatva.

Minta	Típus	Frakció	Niacin	Piridoxin	Tiamin	Riboflavin
Albita	Bran	MeOH	9,32±1,71	nd,	nd,	8,31±1,00
		NH ₄ OH	Nd	nd	3,51±0,58	nd
	Flour	MeOH	0,71±0,12	2,89±0,51	2,41±1,16	nd
		NH ₄ OH	0,50±0,02	5,39±1,37	1,21±0,40	nd
Zádor	Bran	MeOH	Nd	nd	3,77±0,18	1,89±0,08
		NH ₄ OH	3,47±0,10	nd	0,31±0,02	10,10±0,33
	Flour	MeOH	0,22±0,02	0,53±0,02	0,40±0,03,	nd
		NH ₄ OH	0,34±0,07	2,02±0,21	nd	nd

A mag frakciók mellett a mintaelőkészítés során végzett frakcionálásnál is tapasztalhatóak voltak eltérések az egyes B vitaminok eloszlása között. A tisztítás során ammonium ionos fázis is alkalmazva volt, mivel az ammonium ion erősebben kötődik az elválasztáshoz használt oszlophoz, ezáltal elősegítheti a mérni kívánt B vitaminok eluálását. A meghatározás két frakcióból történt, a két frakciót metanol és ammónium ion oldat segítségével szeparáltuk el. Tiamin (B₁) esetében a metanos frakcióból sikerült nagyobb koncentrációt kimutatni Albita liszt esetében $2,4\pm 1,16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, míg más esetekben ez a tendencia nem volt egyértelműen kimutatható. Piridoxin esetében a két fajta között jelentős eltérés volt tapasztalható, az Albita fajta javára. Riboflavin elsősorban a metanos frakcióból került kimutatásra. Szakirodalmi adatok alapján a cirok B vitamin összetétele meglehetősen változatosnak tekinthető. A B₁ (tiamin) koncentráció $2,32\text{-}23 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ intervallumban, B₆ vitamin $1\text{-}8,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ koncentráció tartományban, riboflavin

pedig 0,5-1,42 $\mu\text{g g}^{-1}$ tartományban van jelen. Továbbá bizonyos kutatások nagymennyiségű niacint mutattak ki vörös és fehér fajtákból 17-30 $\mu\text{g.g}^{-1}$ értéktartományban (Espitia-Hernández és mtsai., 2022; Hassan, 2023; Mohammed és mtsai., 2019; Pinheiro, Anunciação, és mtsai., 2021). Ezen eredmények alapján tehát elmondhatjuk, hogy a cirkot érdemes hántolás nélkül, teljes kiőrlésű liszt formájában hasznosítani, a jelentős B vitamin tartalom következtében.

Az E vitaminokhoz hasonlóan a B vitamin komplexek is egyaránt fontosak mind humán, mind pedig állattenyésztési szempontból, hiszen kiemelt szerepet játszanak a szervezet idegrendszernek megfelelően történő működéséhez, normális fejlődéséhez. Emiatt a B vitaminokban gazdag élelmiszerek fogyasztása, és a takarmányok vitaminokkal történő dúsítása napjaink egyik legfontosabb témaköre.

4.4. FIZIKAI HŐKEZELÉS ÉS ROST FORRÁS CIROK ALAPÚ TÉSZTÁK FUNKCIÓS TULAJDONSÁGAIRA GYAKOROLT HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA

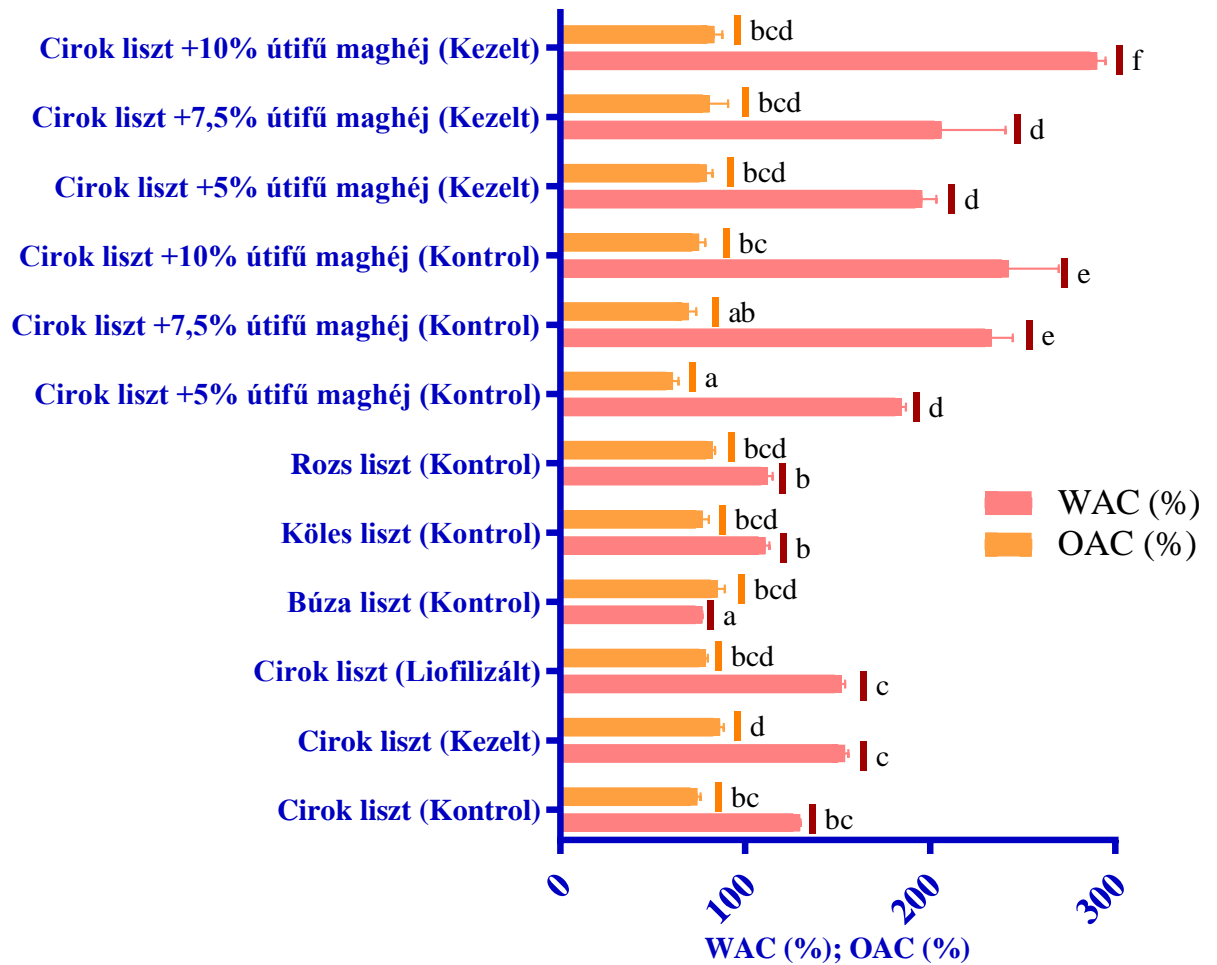
4.4.1. Víz és olaj abszorpciós kapacitás, duzzadó képesség

A sütőipari termékek készítéséhez felhasznált különböző lisztek funkciós tulajdonságai alapvetően meghatározzák az egyes lisztek felhasználásai lehetőségeit. A lisztek víz és olaj abszorbeáló képessége (WAC/OAC) különösen fontos a tészta állagának, jellegének, konzisztenciájának kialakításában. A kutatásunk során azt tapasztaltuk, hogy a teljes kiőrlésű cirok liszt víz abszorbeáló kapacitása jelentősen nagyobb olyan gabonafélékhez képest, mint a rozs, köles, vagy akár a búza. A mért WAC és OAC értékeket a 21. ábra szemlélteti. A vízfelvétel mértékét tovább fokozhatjuk fizikai kezelések alkalmazásával. A vízvesztésből adódóan a legnagyobb mért vízkötő kapacitást konvencionális úton hőkezelt, illetve fagyasztva szárított cirok lisztek esetében tapasztaltuk, melyek akár tömegük másfélszeresét is képesek abszorbeálni. Ezzel szemben, ha az olaj abszorbeáló kapacitást nézzük, a vizsgált cirok lisztek kezeléstől függetlenül kismértékű eltérésekkel hasonlóan viselkedtek. A száraz hővel hőkezelt lisztek esetében mértük a legmagasabb olaj abszorpciót 86%-os értékkel. Mivel a gabonafélék alapvetően nem rendelkeznek magas zsírtartalommal és a termék hozzáadott zsiradékot nem tartalmazott, a kapott OAC értékek a várakozásoknak megfelelően alakultak. Összeségében elmondható, hogy a cirok lisztnak nagy potenciálja van a gluténmentes termékfejlesztés területén, mivel nagy mennyiségben képes víz felvételére más alternatív lisztekhez képest, mint a köles vagy rozs, valamint ezen tulajdonság tovább befolyásolható fizikai kezelések révén, ami a

tésztakészítés folyamatát könnyítheti meg. Oladunmoye és munkatársai (2010) számos általánosan használt liszt WAC értékeit vizsgálta, úgymint a búza, cassava, kukorica, és a homoki babliszt. Tapasztalataik szerint a manióka lisztnek volt a legmagasabb a vízkötő ereje 221%-kal, de a kukoricánál is 168%-os értéket mértek.(Oladunmoye és mtsai., 2010) A saját kísérleteink során a hőkezelt cirok liszt az itt említett kukoricához hasonló WAC értéket adott, továbbá hasonló eredményeket közöltek Trappey és munkatársai szemcsemérettől függően 120-140% WAC értékekkel (Trappey és mtsai., 2014).

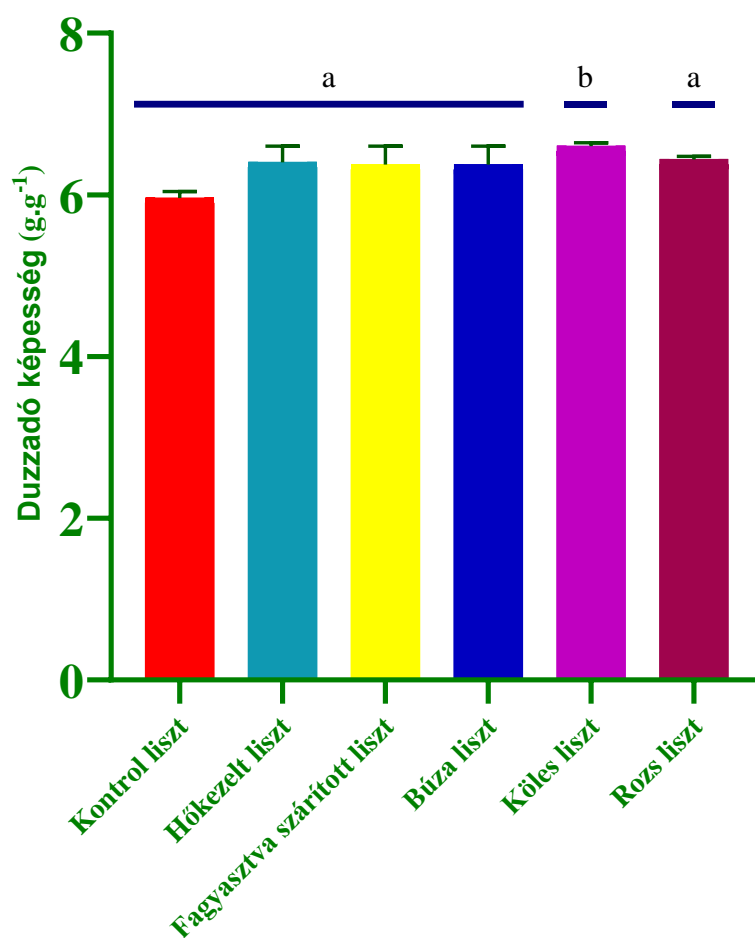
Útifű maghéj liszt hozzáadása a cirok liszthez tovább javította a vízabszorbeáló képességet a magas élelmi rost tartalmából adódóan. A vizsgált tesztek közül a 10% (w/w%) útifű maghéj liszttel történt dúsítás eredményezte a legnagyobb értéket, de nem volt tapasztalható szignifikáns különbség a 7,5 és 10% dúsítás között. Emiatt a rostadagolást nem növeltük tovább. A hőkezelésnek enyhe hatása volt a WAC értékekre, és ebben az esetben is a 10%-ban rosttal dúsított minta adta a legnagyobb értéket. Az OAC értékekre a rostdúsítás nem volt jelentős hatással.

*



21. ábra: Cirok őrlemények víz és olaj abszorpciós kapacitásainak meghatározása száraz hőkezelés rost tartalom növelés esetében. *Jegyzet: Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek.*

A duzzadóképeség a szerkezeti fehérjék egyik fontos tulajdonsága, és hatással vannak a késztermék szerkezetére, minőségére egyaránt. A cirok fő szerkezeti fehérjéje a kafirin, melynek komplex szerkezete következtében emészthetősége meglehetősen alacsony, azonban funkciós tulajdonágaira is hatással lehet. A mért duzzadóképeség értékek a 22. ábrán láthatók. A vizsgálataink során a cirok liszt esetében a mért duzzadó képesség szignifikánsan alacsonyabb volt a gluténmentes köles liszthez képest, illetve statisztikailag nem jelentősen, de látható mértékben alacsonyabb volt a rozs és a búzaliszthez képest, 5,90, 6,37, 6,60 és 6,43 g.g⁻¹ értékekkel. Száraz levegős hőkezelés, valamint fagyasztva szárítás hatására valószínűsíthetően fehérjedegradáció és kötések felbomlása révén a cirok liszt fehérjéinek duzzadóképesége látható növekedést mutatott.



22. ábra: Kontroll és hőkezelt liszt minták duzzadó képessége. *Jegyzet: Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek.*

4.5. CIROK ALAPÚ GLUTÉNMENTES SÜTŐIPARI TERMÉK FEJLESZTÉSE ÉS MINŐSÉGI VIZSGÁLATA

4.5.1. Termékek jellemzése

A termékfejlesztés keretében rosttal dúsított és fizikai hőkezelésen átesett alapanyagból előállított cirok alapú kenyerek prototípusainak a fejlesztése valósult meg, melynek eredményét a 23. ábra szemlélteti. A rosttal dúsított kenyerek szemmel láthatóan nagyobb térfogattal rendelkeztek, de egyúttal sokkal sűrűbb bélzet alakult ki, apró pórusokkal. A kontroll kenyerekhez képest viszont a rosttal dúsított termékek színe jelentősen javult, világosabb, kevésbé égett hatású szín alakult ki. Az alkalmazott sütési paraméterek mellett az útifű maghéj lisztet nem tartalmazó kontroll kenyerek sötétebb héj színnel rendelkeztek, ami erőteljes Maillard reakcióra utal. Továbbá, a kontroll kenyerek bélzete porózusabb, erőteljesebben morzsálódó volt a dúsított termékekhez képest, tehát az útifű

magháj liszt hozzáadása a várakozásoknak megfelelően javított a kenyerek szerkezeti tulajdonságain. Az élelmi rostok pozitív élettani hatásaik mellett, mint az emésztés serkentése, mikrobióta táplálása, egyúttal a tészták funkciós tulajdonságait is nagyban befolyásolják. Az élelmi rostok javítják a vízfelvevő képességet, ezáltal megduzzadva pedig a gélt képezve javítják a gluténmentes termékek szerkezetét, növelik a fajlagos térfogatot, valamint lágyabb bélzet struktúrát alakítanak ki. Mivel a gluténmentes termékeknek a glutén hiányából adódóan meglehetősen gyenge a szerkezeti integritásuk, a rostok hozzáadásával jelentősen képesek vagyunk egy stabilabb, humán fogyasztásra alkalmas, és a fogyasztói igényeknek megfelelő gluténmentes termék kialakítására (Abdullah és mtsai., 2021; Torbica és mtsai., 2022; Tsatsaragkou és mtsai., 2016).



Kontroll cirok kenyér



Hőkezelt cirok kenyér



Kontroll cirok kenyér 5% útifű maghéj liszttel



Hőkezelt cirok kenyér 5% útifű maghéj liszttel



Kontroll cirok kenyér 7,5% útifű maghéj liszttel



Hőkezelt cirok kenyér 7,5% útifű maghéj liszttel



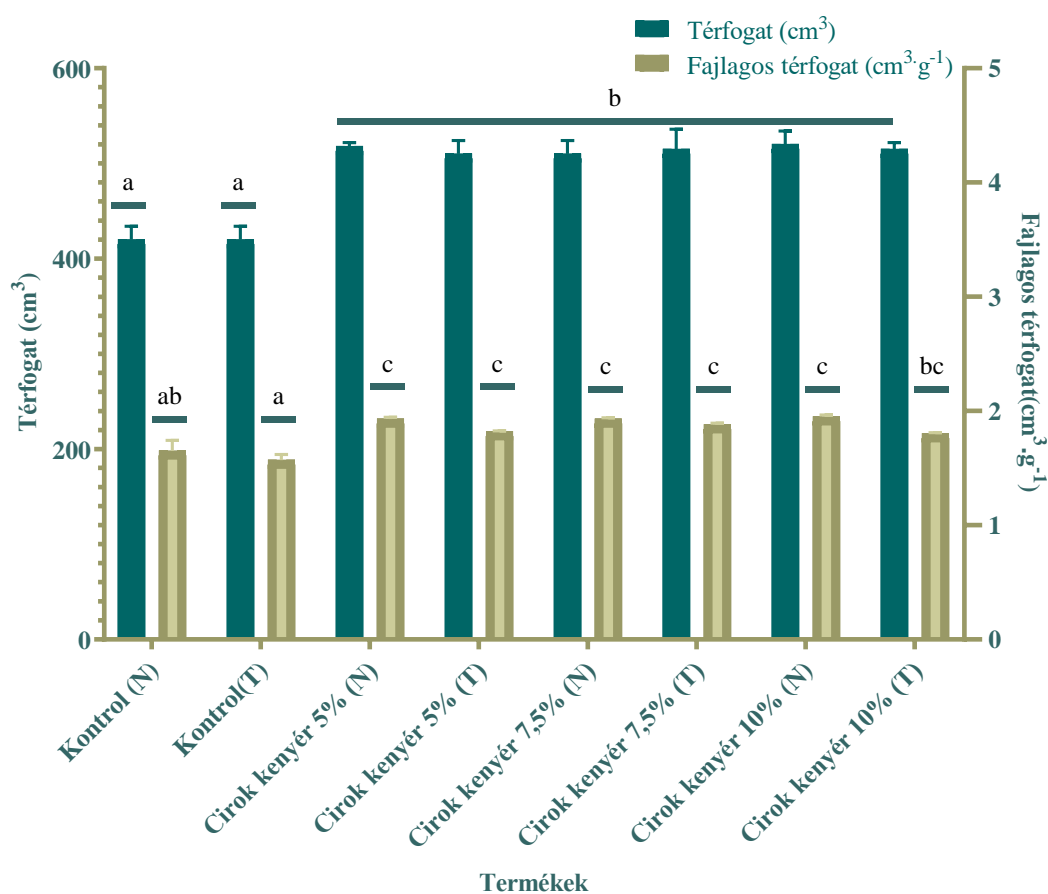
Kontroll cirok kenyér 10% útifű maghéj liszttel



Hőkezelt cirok kenyér 10% útifű maghéj liszttel

23. ábra: Száraz hővel kezelt cirok őrleményből készült gluténmentes kenyerek útifű maghéj liszttel dúsítva

Az elkészült kenyerek minőségi paramétereit és tulajdonságait a 24. és 25. ábra szemlélteti. A kisült kenyereknél vizsgáltuk azok alaki hányadosát, térfogatát, fajlagos térfogatát, valamint a sütési veszteséget. Összeségében megállapítható, hogy a kontroll termékhez képest már a legkisebb, 5%-os útifű magháj liszttel történt dúsítás is jelentős mértékű növekedést eredményezett a késztermék térfogatában. A kontroll termék térfogata $420 \pm 14 \text{ cm}^3$, míg az 5% útifű magháj liszttel dúsított terméké $518 \pm 4 \text{ cm}^3$ volt. A további útifű magháj liszt aránynövelés nem okozott számottevő növekedést a térfogatban. Emellett a bélzet sűrűsége is megnövekedett a nagyobb mértékű vízkötésből adódóan.

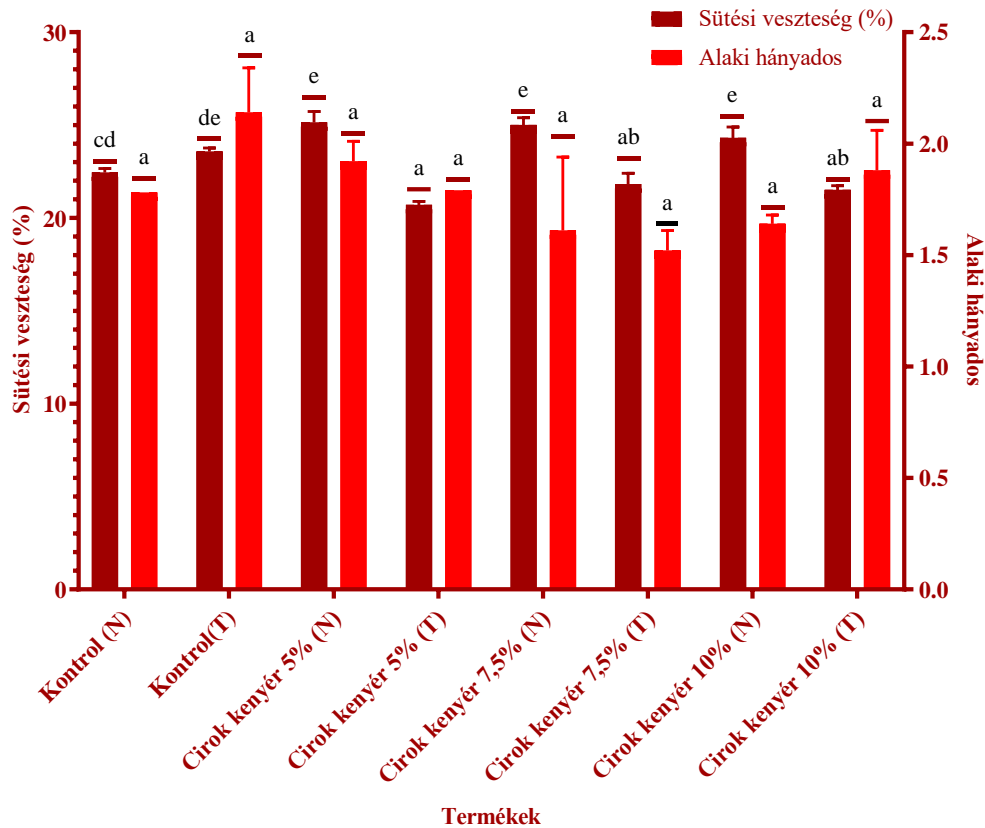


24. ábra: Száraz hővel kezelt cirok őrleményből készült gluténmentes kenyerek térfogata és fajlagos térfogata. *Jegyzet: (N)= kontroll, nem hőkezelt, (T)= Hőkezelt. Az azonos betűvel jelölt átlagok egymástól statisztikailag nem különböznek.*

Marston és munkatársai (2014) hasonló tendenciákat tapasztaltak, rost hozzáadása nélkül, termikus kezelések alkalmazásával, melynek hatására méretnövekedést, a bélzetben a pórusok számának területre vonatkoztatott növekedését, valamint magasabb pontszámokat tapasztaltak a kóstolás során (Marston és mtsai., 2016). Esetünkben a

termikus kezelésnek nem volt kimutatható hatása a vizsgált paraméterekre. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a rostúsítás egy bizonyos felső határig javítja a tészta és késztermék tulajdonságait, stabilitását, valamint a tészta gáztartó képességét, mely alapvető fontossággal bír a termék alakjának és fogyasztói igényeknek megfelelő méretének a biztosításában.

Érdekes módon a sütési veszteség útifű maghéj hozzáadása után 3%-kal emelkedett, de a hőkezelt lisztből készült termékek esetében ez a veszteség körülbelül 5%-kal csökkent minden termék esetében. Ez a változás magyarázható a rostok vízkötő képességével, illetve a keményítő részleges elcsirizedése révén megváltozott vízkötő képességével. Alaki hányadosokat tekintve, nem volt statisztikailag kimutatható különbség az útifű maghéj liszt arány változás hatására. A jelenleg érvényben lévő szabályozások búzakenyér esetében maximum 2,2 alaki hányadost határoz meg. (Codex Alimentarius Hungaricus, 1-3/16-1) Viszonyításképpen a cirok alapú, magas hozzáadott rost tartalmú cirok kenyerek alaki hányadosa 1,5-2 érték között mozgott, az útifű maghéj liszt arányának növekedése pedig az alaki hányados csökkenését eredményezte 7,5% és 10% útifű maghéj arány esetében.



25. ábra: Gluténmentes hőkezelt és kontroll cirokkenyerek sütési vesztesége és alaki hányadosa. *Jegyzet: (N)= kontroll, nem hőkezelt, (T)= Hőkezelt*

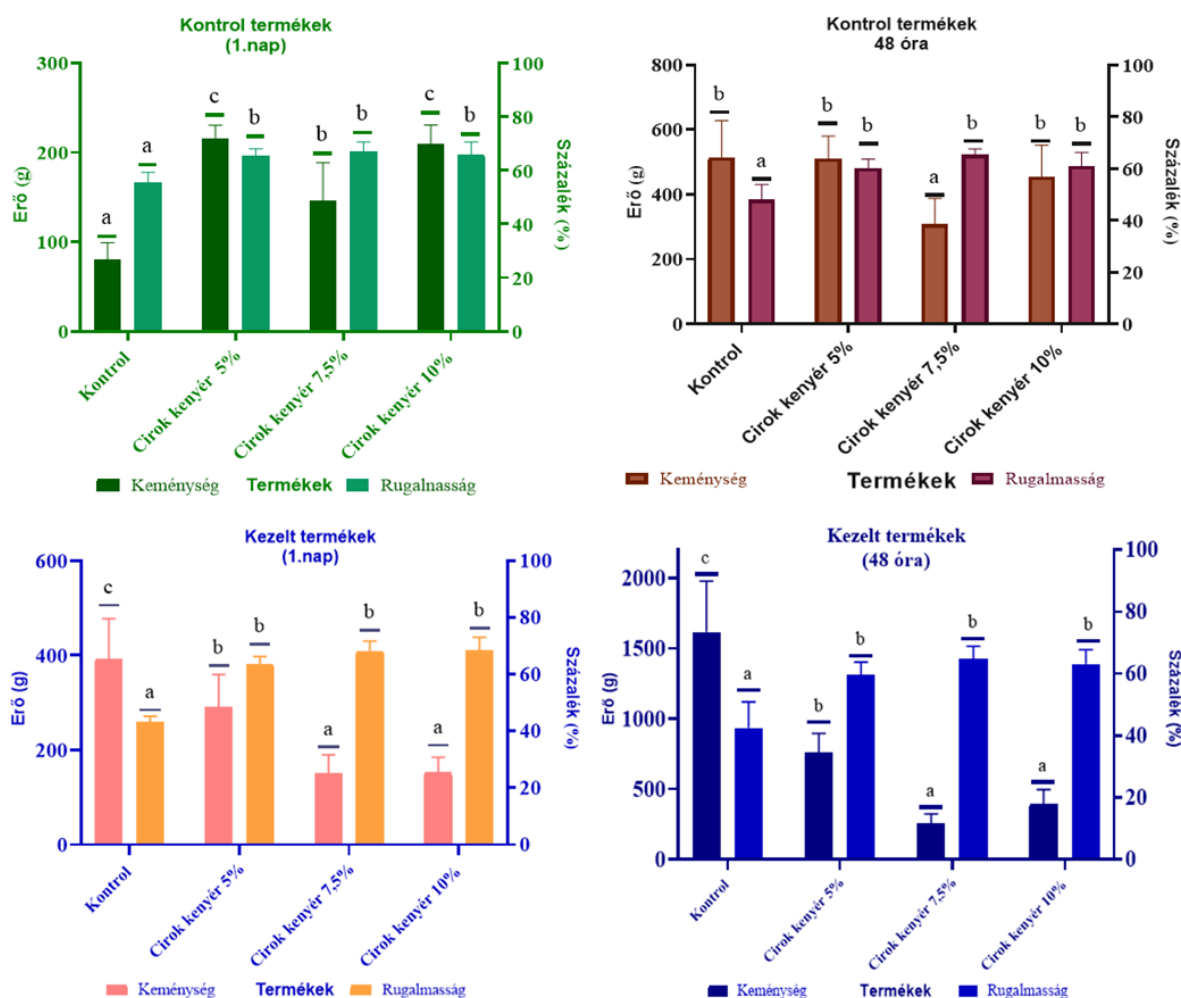
4.5.2. Állományvizsgálat, reológiai paraméterek

A rosttal történő dúsítás, valamint a keményítő és feltehetőleg a fehérje termikus úton történő módosítása jelentős mértékben hatott a késztermékek szerkezeti paramétereire, melyeket állományvizsgálóval elemeztünk. Eredményeit a 8. táblázat és 26. ábra taglalja. A vizsgálatok során a kenyerek keménységét és rugalmasságát vizsgáltuk. A kontroll termékek instabil, morzsalékos, száraz szerkezettel rendelkeztek, mely alacsony erőhatásként mutatkozott meg (80,78 g). Útifű magháj liszt hozzáadásával ez a keménység a kiváló vízkötő képesség révén jelentősen emelkedett a kontroll kenyereknél, (209,96 g). Ezen kívül mind a kezelt és kontroll kenyereknél a rugalmasság 60%-os érték fölé emelkedett. Habár az alkalmazott termikus kezelés jelentős keményedést váltott ki, rost hozzáadásával sikerült ezen kis mértékben enyhíteni. A hőkezelés és útifű magháj együttes alkalmazása rugalmas, de mégis puha, nem morzsálódó téztszerkezetet eredményezett friss termékek esetében. A kezelt kontroll terméknek volt a legalacsonyabb a rugalmassága 43%-os értékkel a sütés napján, de a magas rost tartalmú útifű magháj liszthozzáadásával jelentős mértékű javulást tudtunk elérni 63-68%-os

rugalmasságig. Ez a javulás ugyancsak a rostok vízkötő tulajdonságára vezethető vissza. Noha az útifű maghéj liszt hozzáadásnak láthatóan számos pozitív hatása volt, a megnövekedett nedvességtartalommal járó magasabb vízaktivitás az eltarthatóság csökkenéséhez vezetett, valamint 48 órás tárolást követően a keményítő retrogradációjából adódóan jelentős mértékű vízvesztés zajlott le. Ez az erőteljes párologtatás pedig a keményszilárdság drasztikus emelkedéséhez és a rugalmasság csökkenéséhez vezetett. Ezen változások összefüggésben lehetnek a retrogradáció során végbemenő kristályszerkezet-változásokkal. Mindazonáltal az útifű maghéj liszt pozitív irányban befolyásolták a termékek szerkezetét, mivel a legnagyobb mértékű keménység növekedés a kezelt és kontroll kontroll kenyereknél jelentkezett, hatszoros, illetve négyszeres növekedéssel az első nap értékeihez képest. Az útifű maghéjat tartalmazó kenyerek esetében ez a növekedés csupán kétszeres mértékű a kontroll eredményeihez képest. Látható, hogy hőkezelés hatására ez a növekedés kismértékben mérséklődött. A saját eredményeinkhez hasonló tendenciákat figyeltek meg Fratelly és munkatársai (2021) az útifű maghéjliszt alkalmazásával kapcsolatosan. Tapasztalataik szerint a rost hozzáadása a szeletek keménységét akár 75%-kal is csökkentheti egy 72 órás tárolást követően, valamint a fogyasztók is magas pontszámokkal jellemezték a kóstolásnál. Tehát elmondható, hogy rost hozzáadása a gluténmentes termékünkhöz lassíthatja a minőségbeli romlási folyamatokat (Fratelli és mtsai., 2021). Az itt bemutatott eredmények alapján, a hőkezelésnek pozitív hatása volt az eltarthatóságra a kontroll kenyerekhez képest. A különböző mértékben rosttal dúsított termékek rugalmassága között nem volt szignifikáns eltérés, és a legjobb eredményeket a 7,5% útifű maghéj liszttel dúsított termék mutatta.

8. táblázat: Kontroll és hőkezelt cirok kenyerek állományvizsgálati eredményei.

Minta	Keménység g.g ⁻¹		Rugalmasság (%)	
	1.nap	48 óra	1.nap	48 óra
Kontroll (C)	80,78±18,36 ^a	514,74±113,76 ^b	55,34±3,98 ^b	48,03±5,8 ^a
Kontroll (T)	392,68±85,16 ^d	1614,64±362,22 ^d	43,12±2,08 ^a	42,41±8,49 ^a
Kenyér 5% (C)	215,05±15,57 ^b	510,81±69,44 ^b	65,49±2,56 ^c	60,19±3,48 ^b
Kenyér 5% (T)	290,73±68,69 ^c	759,94±135,85 ^c	63,53±2,71 ^c	59,69±4,02 ^b
Kenyér 7,5 % (C)	145,66±42,82 ^b	308,71±79,38 ^{ab}	66,83±3,83 ^c	65,27±2,37 ^b
Kenyér 7,5 % (T)	151,04±39,01 ^b	255,87±67,10 ^a	68,11±3,61 ^c	64,66±4,16 ^b
Kenyér 10 % (C)	209,09±20,72 ^b	455,53±96,91 ^{ab}	65,83±4,84 ^c	60,99±5,30 ^b
Kenyér 10 % (T)	152,61±32,25 ^b	396,29±101,36 ^{ab}	68,43±4,58 ^c	63,08±4,63 ^b

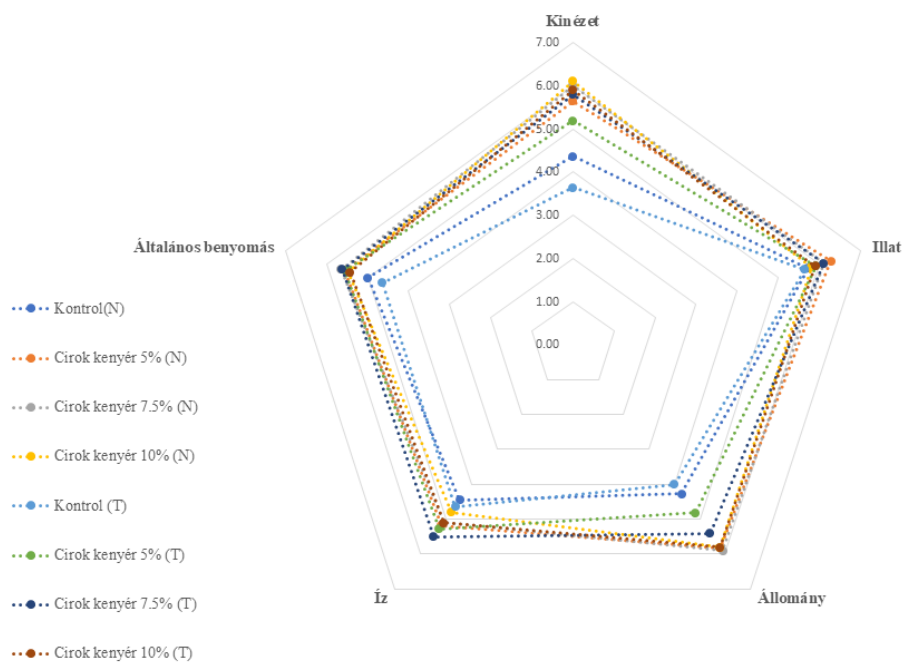


26. ábra: Gluténmentes hőkezelt és kontroll cirokkenyerek állományvizsgálata (keménység, rugalmasság)

4.5.3. Késztermékek érzékszervi minősítése

Az új élelmiszerek esetében a fogyasztói igényeknek történő megfelelés az egyik legfontosabb problémakör, melynek mérésére szolgálnak az érzékszervi vizsgálatok. Az

organoleptikus felmérésünk során öt paraméter került vizsgálatra: külső megjelenés, szerkezet, illat, íz és általános benyomás. A vizsgált kenyerek közül a 7,5 és 10% útifű maghéj liszttel dúsított kenyereket találták a kóstolók a legszimpatikusabbnak átlagosan 5-7 ponttal, míg a kontroll termékek kapták a legalacsonyabb pontszámokat. Az egyes minták között a szerkezet és külső megjelenés területén voltak a legszembetűnőbb eltérések. Külső megjelenés esetén a legalacsonyabb pont 3,64 és 4 volt kinézet és textúra kategóriában a kezelt kontroll termék esetében. A kóstolók véleménye szerint a 7,5 és 10%-ban dúsított termékek kinézete számukra megfelelő és kívánatos volt. Néhány kóstoló az enyhén kesernyés utóízt is pozitívként értékelte, azonban legtöbben ezt a tulajdonságot negatívként említették. Az érzékszervi elemzés eredményeit a 27. ábra szemlélteti. A kóstolók továbbá említették, hogy az előkezelt lisztből készült kenyereknél a kesernyés utóíz kevésbé volt jelen a kezeletlen termékekhez képest. Ezt más kutatás is alátámasztotta. Sharanagat és munkatársai (2022) vizsgálatában kimutatta, hogy a hőkezelés javított a fogyasztói megítélésen (Sharanagat és mtsai., 2022).



27. ábra: Cirok kenyerek érzékszervi minősítésének eredménye

5. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK

A kutatásunk során hazai termesztésben is elterjedt vörös és fehér cirok fajták bioaktív profilját, és az ezt befolyásoló külső tényezőket vizsgáltuk. A kutatásba bevont cirok fajták esetében, a vörös szemszínű fajták a fehér színű fajtákhoz viszonyítva jellemzően magasabb polifenol és flavonoid tartalommal bírtak, de ezt alapvetően a fajta genetikai jellemzői és a környezeti faktorok határozták meg. Cirok esetében az adott fajta bioaktív profiljára a gyakorlatban a szem szín alapján következtetnek. Az eredményeink alapján viszont csupán szemszín figyelembe vételével nem határozható meg a fajta polifenol és flavonoid tartalma. Mivel ezek a vegyületek védelmi szerepet töltenek be a környezeti stressz faktorokkal szemben, aszályos forró időszakok esetén szemszínűtől függetlenül számíthatunk emelkedett polifenol tartalomra, amit vizsgálatokkal igazolnunk is sikerült. Ezek a polifenolos vegyületek erőteljes antioxidáns hatással bírnak, így ez a növekedés egyúttal a cirok fajták antioxidáns potenciálját is megnövelte.

A kondenzált tanninok (CT) a cirok egyik fő flavonoidja. Jelenlétük alapvetően meghatározza az adott cirok genotípus felhasználási lehetőségeit. A méréseinkkel bizonyítottuk, hogy a cirokban fellelhető CT szignifikáns antioxidáns potenciállal rendelkeznek, és a vizsgált magas antioxidáns hatású fajták esetében jelentős pozitív korreláció figyelhető meg a DPPH és TEAC módszerrel meghatározott antioxidáns tulajdonságok és a tannin tartalom között. Egyúttal a vízoldható antioxidánsok mérésére alkalmas FRAP módszer eredményeivel ez a korreláció jelentősen alacsonyabb volt, ami a jelenlevő CT magas fokú polimerizációjára utal. Továbbá tömegspektrometriás elemzés alapján ezek a tanninok a dimer és trimer oligomerek alcsoportjához tartoznak. Ezen eredmények alapján elmondható, hogy a cirok tannin tartalma fontos farmakológiai jelentőséggel bír, de további vizsgálatok szükségesek a velük kapcsolatos anti-nutritív tulajdonságokkal kapcsolatosan, hiszen ez az egyik legnagyobb aggály a fogyasztás során.

Vizsgáltuk továbbá ezen polifenolos vegyületek kinyerhetőségét a szem korpa frakciójából. Általánosságban véve a különböző fenolok, flavonoidok vizes és alkoholos oldószerekben is egyaránt jól oldódódnak. Az oldhatóság mértéke viszont szoros kapcsolatban áll a molekulák méretével és polaritásával. A vizsgálataink során metanol-víz és acetón-víz oldószerek hatékonyságát vizsgáltuk, valamint acetón-víz eltérő arányú keverékeinek extrakciós eredményességét is elemeztük. Az eredmények alapján elmondhatjuk, hogy acetón oldószerként hatásosabb flavonoid típusú vegyületek

extrakciójánál és az oldószer polaritásának csökkentése vízben kevésbé oldódó, erőteljesebb antioxidáns hatással bíró vegyületek kinyerését teszi lehetővé. Egyúttal fontos kiemelni, hogy ezen a téren további feltáró vizsgálatok szükségesek az extrakciót meghatározó további tényezők meghatározásának területén, valamint a kapott extraktumok pontos kémiai összetételének feltárásában.

A vizsgálatokba továbbá a gabonafélékre jellemző vitaminok (B és E vitamin) tartalom elemzése is bevonásra került. A vizsgált fajták jelentős mennyiségben tartalmazták az említett vitaminokat, viszont a magasabb tannin tartalommal rendelkező Zádor (vörös) fajtánál a B vitaminok mennyisége jóval kisebb volt az Albitához képest. Ez arra enged következtetni, hogy a tanninok jelenléte, és a szem B vitamin tartalma között összefüggés áll fenn. Ennek igazolásához viszont további vizsgálatok szükségesek.

Összességében megállapíthatjuk, hogy a vizsgált cirok fajták közül a Zádor és Alföldi1 vörös genotípusok kifejezetten magas polifenol és flavonoid tartalommal és magas antioxidáns kapacitással rendelkeznek, mely tulajdonságok kiváló alapanyaggá teszi őket a gyulladáscsökkentő folyamatok, és krónikus megbetegedések kezeléséhez, megelőzéséhez egyaránt. Ezzel szemben a fehér fajták elsősorban az állattenyésztésben, mint magas rost és hamutartalmú takarmány kerülhetnek alkalmazásra

Kutatásom másik fő pontja termikus előkezelésen átesett és útifűmaghéj liszttel dúsított cirok őrleményekből történő sütőipari termék fejlesztése és minőségének vizsgálata volt. A fejlesztés során több eltérő útifű maghéj aránnyal rendelkező prototípus készült, melyek minőségére és szerkezetére a lisztek termikus kezelése pozitívan hatott. A kezelt kenyerek puhább, kevésbé morzsálódó szerkezettel bírtak, valamint a rost forrás hozzáadása javított a fogyasztói elfogadottság mértékén is. A liszt funkciós paraméterei is pozitív irányban változtak kezelés hatására. A vizsgálati kenyerek viszont kereskedelmi forgalomban kapható cirok liszt felhasználásával készültek melynek a polifenol tartalma alacsony. A további kutatás során szükséges a polifenolban gazdag fajták őrleményeinek fejlesztésbe történő bevonása, azok előnyös fiziológiai tulajdonságainak, mint a magas antioxidáns tartalmuk és gyulladáscsökkentő hatásuk kihasználása érdekében.

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Megvizsgáltuk 6 hazai termesztésbe bevont cirok fajta összes polifenol, és tannin tartalmának, valamint antioxidáns kapacitásának változását a környezeti tényezők és tápanyagutánpótlás hatására. Ezek közül az időjárási tényezők, valamint a vizsgált fajták hatása volt statisztikailag szignifikáns, míg a tápanyagutánpótlás csak elszigetelt különbségeket eredményezett. A fajták közül az Alföldi1 és Farmsugro 180 fajtánál volt a legszembetűnőbb megfigyelhető az egyes évjáratok hatása. Alföldi1 esetében a 3 évre vonatkozóan az összes polifenol koncentráció 945-1802 mg.100 g⁻¹ GAE intervallumban változott. Farmsugro 180 esetében ez az érték 73,9-174 mg.100 g⁻¹ GAE között volt.
2. A kondenzált tannin tartalom vizsgálatakor az összes polifenol tartalom esetében megfigyeltekhez hasonló tendenciákat tapasztaltunk az egyes évjáratok esetében. A vizsgált 3 év alatt a harmadik év esetében volt megfigyelhető növekedés tannin tartalomban, 47,4 mg.g⁻¹ koncentrációval Alföldi1 korpa esetében, míg Zádornál 8,81 mg.g⁻¹ volt a mért legmagasabb érték, mely korrelált az adott évben tapasztalható szélsőséges időjárási körülményekkel. Tehát megállapítható hogy a cirok polifenol tartalmát, a termesztés körülményei és a területre jellemző időjárás alapvetően meghatározza. Ennek a későbbi felhasználásban lehet fontos szerepe, mivel a kondenzált tanninok jelentős anti-nutritív hatással rendelkeznek, viszont ugyanakkor fontos antioxidánsok is.
3. Korábbi szakirodalom állításai alapján a cirok akár 50%-ban észteresen kötött, csak hidrolízis útján elérhető formában tartalmazhat fenolos vegyületeket, többek között tanninokat és más flavonoidokat. Az általunk vizsgált fajták esetében ez az arány szignifikánsan alacsonyabb volt, a vizsgált bizonyítottan magas polifenol értékkel rendelkező fajtáknál az általunk alkalmazott extrakciót követően maximum 100 mg.100 g⁻¹ GAE koncentrációt ért el. Továbbá az irodalom kötött formában jelenlevő kondenzált tannin tartalmát is leírt, míg az általunk vizsgált genotípusok nem tartalmaztak kötött tannin vegyületeket.
4. A mérések során vizsgáltuk az extrakció hatékonyságának oldószer és polaritás függését cirok polifenolos összetevőire vonatkozóan két oldószer: acetone és metanol vizsgálatával. A vizsgálatok során bizonyítottuk, hogy a cirok polifenolos komponenseit acetone segítségével hatékonyabban tudjuk extrahálni a metanolhoz képest. Különösen flavonoid típusú vegyületek esetében, ahol a metanollal és acetonnal kinyert flavonoidok

mennyisége Zádor esetében 620 és 980 mg.CE 100 g⁻¹, míg Alföldi1 esetében 1200 és 1500 mg.CE 100 g⁻¹ értéket érte el.

5. Méréseink során feltártuk 1-1 hazai termesztésben lévő vörös (Zádor) és fehér (Albita) cirok fajta flavonoid profilját és az egyes főbb komponensek kimutatható izomereit. A vizsgálataink alapján a Zádor fő flavonoidjai közé tartoznak a különböző procianidin A, B, és C izomerek, valamint apigeninidin, luteolinidin és ezek metiles származékai, melyek csak a cirokban fellelhető deoxiantocianidinek közé tartoznak.
6. Kutatásom során útifű magháj liszttel dúsított cirok sütőipari terméket fejlesztettem, melynek technológiáját termikus előkezeléssel (száraz hő) egészítettem ki, az alapanyag és késztermék szerkezeti tulajdonságainak és textúrájának a javítása érdekében. Az alkalmazott hőkezelés és magas rost tartalmú útifű magháj liszt együttesen jelentős mértékben javította a lisztek fizikai és mechanikai tulajdonságait. A cirok liszt a finomított búzaliszthez (76% WAC) képest hatékonyabban képes a víz felvételére (130% WAC), amit az útifű magháj liszt hozzáadása a több mint a kétszeresére növelt (290 % WAC, 10% úifű magháj). A hőkezelés kismértékben (150% WAC) javított a víz abszorpción, mely részben a kezelés során elpárolgott vízmennyiségből származott.
7. Az útifű magháj liszt adagolás és száraz hőkezelés alkalmazása együttesen pozitívan befolyásolta a cirok alapú kenyerek fizikai tulajdonságait, állagát, textúráját. A magas rost tartalmú kenyerek rugalmassága a kezelt és kezeletlen termékek esetében is 20%-os emelkedést mutatott a kontrol termékhez képest. A hőkezelt kontrol termékek keménysége a kezeletlen kontrol kenyérhez képest a négyszeresére emelkedett, míg a rosttal dúsított kenyerek esetében nem volt változás tapasztalható. Ennek révén a hőkezelt kontrol kenyér esetében a fogyasztók számára elfogadhatóbb érzékszervi tulajdonságokat alakítottunk ki. A termékekhez hozzáadott rost tartalom segített megőrizni a kenyerek kedvező érzékszervi tulajdonságait a tárolási kísérlet során: 48 órás tárolást követően a kenyerek keménysége kontrol esetében a négyszeresére, rosttal dúsított kenyereknél pedig a kétszeresére növekedett.

7. GYAKORLATBAN ALKALMAZHATÓ EREDMÉNYEK

1. Vizsgálataink során igazoltuk, hogy a Zádor és Alföldi1 vörös cirok fajták megfelelő extrakciós technika alkalmazásával kiváló polifenol forrás és a rendelkezésre álló mennyiséget jelentősen meghatározza a növény vízellátottsága és a környezeti körülmények. Ennek ismeretében a gazdák képesek lehetnek befolyásolni a termés minőségét betakarításkor. Alföldi1 esetében a teljes polifenol tartalom a kétszeresére növekedett a kísérlet 2. és 3. évében az első kiegyensúlyozottabbnak tekinthető évhez képest.
2. Az aceton jelentősen hatékonyabb oldószer a flavonoidok extrakciójában, melyet a későbbiekben más növényi mátrixok is esetében is felhasználhatjuk az analitikai mérések során.
3. Az általunk fejlesztett cirok alapú rosttal dúsított kenyerek kiváló alapja lehet egy új, elsősorban cöliákiában szenvedő egyéneknek szánt termékkörnek, mely nem csak gluténmentes, hanem bioaktív vegyületekben, rostban és ásványi anyagokban is egyaránt gazdag. A fejlesztett próbatermékek kielégítően teljesítettek a fogyasztói igények teljesítésében, mely során a 7,5 és 10% útifű maghéjjal dúsított termékek bizonyultak a legeredményesebbnek.

8. ÖSSZEFOGLALÁS (MAGYAR)

A népesség egyre nagyobb hányadát érinti a cöliákia, mely a fogyasztói igények változását valamint a gluténmentes alapanyagok és belőlük készült élelmiszerek felé irányuló mind nagyobb keresletet eredményezi. A cirok az egyik ilyen, egyre népszerűbb sütőipari alapanyag, mely ma már nem csak a harmadik világ fő esesége, hanem hazánkban is könnyedén beszerezhető. Otthoni konyhatechnikai körülmények között gyakran választott nyersanyag, valamint a sütőipar is egyre nagyobb mennyiségben hasznosítja. Emiatt kiemelten fontos, hogy megismerjük a gabona pontos bioaktív összetételét, és táplálkozástani jelentőségét a célzott felhasználás érdekében. A kutatás során különböző cirok fajták korpa és liszt frakcióit vizsgáltuk a tápanyagutánpótlás és környezeti faktorok bioaktív vegyületeire gyakorolt hatásaira vonatkozóan. A mérések során vizsgáltuk 3 évben termesztett fajták polifenol tartalom, tannin tartalom és antioxidáns kapacitás változásait, mely során szignifikáns különbségeket tártunk fel az egyes betakarítási évek között. Az egyes befolyásoló tényezők közötti összefüggéseket két és háromutas varianciánálizissel elemeztük. A vizsgált fajták közül a vörös cirok fajták, azon belül is az Alföldi1 rendelkezett a legmagasabb összes polifenol és tannin koncentrációval, 1800 mg.100 g⁻¹ GAE és 47,4 mg.g⁻¹ maximum értékekkel. Az időjárási körülményektől függően a korpa polifenol tartalma szignifikánsan ($p < 0,05$) változott, különösen Alföldi1 esetében, ahol a mért összes fenol tartalom az első évhez képest kétszeresére emelkedett a tenyésztési időszak alatt fellépő biotikus és abiotikus faktorok következtében. Ugyancsak szignifikáns különbségek voltak megfigyelhetők a kondenzált tannin tartalom tekintetében, ahol a 2021. évi betakarítás és az előző évi minták között gyakorlatilag minden minta esetében növekedett tannin tartalom volt tapasztalható. Mivel ezek a vegyületek erőteljes antioxidánsok, a mért antioxidáns kapacitás értékek követték a polifenol tartalom változásainak a tendenciáját. A mért antioxidánsok jellemzően a zsírdékony (TEAC, DPPH) vegyületek közé tartoztak, míg a vízoldható (FRAP) komponensek mennyisége relatív alacsonynak volt mondható. HPLC-MS/MS technika segítségével megvizsgáltuk 1 vörös és 1 fehér fajta pontos flavonoid profilját, mely során m/z érték alapján számos flavonoid alcsoportoz tartozó vegyületet sikerült beazonosítani. A vörös Zádor fajtánál procianidin A, B és C oligomerek és ezek izomerei kerültek beazonosításra, valamint egyedül a cirokban, valamint moszatokban előforduló deoxianthocanidinek kerültek beazonosításra, úgymint az apigeninidin és luteolinidin.

Emellett mind a fehér és vörös fajtában számos flavon (luteolin, apigenin), és flavanon (naringenin, eriodiktiol) is megtalálható volt a vizsgált fajtákban.

Az antioxidáns tulajdonságok és profil vizsgálata mellett ezen polifenolok és flavonoidok kinyerhetőségét is vizsgáltuk. Számos szakirodalom beszámolt arról, hogy a cirok nagy mennyiségben tartalmazhat fenolokat észteresen kötött formában, melyek elsősorban fermentáció során fog hasznosulni. Saját vizsgálataink azt mutatták, hogy a kutatásba bevont fajték esetében ezen fenol frakciók jelenléte elenyésző, $100 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ GAE és CE koncentrációt nem meghaladó tartományban van jelen. Továbbá igazoltuk, hogy a cirok polifenolos vegyületei, melyek nagyrészt flavonoid típusú komponensekből állnak acetonos oldószer segítségével nagyobb mértékben, hatékonyabban kinyerhetők a mintaelőkészítés során az általánosan használt metanollal szemben. A kivonatok antioxidáns tulajdonságait is vizsgáltuk, melyek esetében a két féle kivonószernél hasonló értékeket tapasztaltunk. Ez összetételbeli különbségek jelenlétére utal.

Az E és B vitaminok a gabonafélék jellemző vitaminjai. A vizsgálataink során mind a liszt és korpa frakcióban meghatároztuk ezen vitaminok mennyiségét. A tokoferolok közül minden izomer megtalálható volt a mintákban és a cirok jellemzően béta és gamma tokoferol felhalmozó, valamint alfa tokoferolt is jelentős mértékben tartalmaz. Mivel zsírban oldható vitaminról van szó, a tokoferolok elsősorban a mag csíra frakciójában halmozódik. Az vizsgálatok során viszont mind lisztből és korpából sikerült kimutatni jelentős mennyiségben, ami a csíra hántolás során történő fragmentálódására utal. B vitaminok tekintetében a gabonafélékre jellemző főbb vitaminok (B_1 , B_2 , B_6), valamint B_3 kerültek meghatározásra, névszerint piridoxin, tiamin, riboflavin, kiegészülve niacinnal. A két vizsgált fajta közül az Albita nagyobb mennyiségben tartalmazott B vitamin komplexeket, mely összefüggésben lehet a cirok tannin tartalmával és annak komplex képző képességével. A vizsgálataink során a B vitaminok nagyobb mennyiségben a korpából kerültek kimutatásra, de az liszt frakciókban is megtalálhatók voltak.

A kutatás másik fő témája gluténmentes termékfejlesztés volt cirok felhasználásával. A fejlesztés során magas rost tartalmú adalékanyagot (útifű maghéj liszt) és száraz hővel történő termikus előkezelést használtunk a liszt és a késztermék funkciós és fizikai tulajdonságainak a javítására. A hozzáadott rost hatására a késztermékek rugalmasabb, kevésbé morzsálódó és porózus szerkezettel rendelkeztek, valamint hosszabb tárolás után

is rugalmasak maradtak, nem száradtak ki. Az alkalmazott hőkezelés rövidtávon javított a kenyerek fizikai tulajdonságain, valamint a lisztek víz abszorbeáló képességén. A kóstoltatás során a magas 7,5 és 10% hozzáadott útifű maghéjat tartalmazó próbatermékek kifejezetten magas pontszámokat értek el az érzékszervi minősítés során.

9. ÖSSZEFOGLALÁS (ANGOL)

An increasing amount of people are affected by coeliac disease, an autoimmune disease, which leads to changing consumer demands and increasing demand for gluten-free ingredients and foods. Sorghum is one such ingredient, which is now not only a staple in less developed countries, but it is also readily available in the western world. It is also a popular choice as a fiber and mineral rich alternative for home cooking, and in the food industry as well. For this reason, it is of paramount importance to know the exact bioactive composition of the grain and its nutritional importance for its targeted use.

Characterization of the polyphenolic profile and antioxidant properties of the sorghum varieties studied

The effects of nutrient supplementation and environmental factors on polyphenol content, tannin content and antioxidant capacity were investigated, revealing significant differences between harvest years. Correlations between individual influencing factors were analysed by two- and three-way analysis of variance. The seed brans were used for all measurements. Among the varieties studied, the red sorghum varieties, including Alföldi1, had the highest total polyphenol and tannin concentrations, with 1800 mg.100 g⁻¹ GAE and 48 mg.g⁻¹ maximum concentration. Depending on the weather conditions, the polyphenol content of bran varied significantly ($p < 0.05$), especially in the case of Alföldi1, where the measured total phenol content increased twofold compared to the first year due to biotic and abiotic factors during the growing season. Significant differences were also observed for condensed tannin content, with increased tannin content in virtually all samples between the 2021 harvest and the previous year. As these compounds are potent antioxidants, the measured antioxidant capacity values followed the trend of changes in polyphenol content. The antioxidants measured were typically fat-soluble (TEAC, DPPH) compounds, while the amount of water-soluble (FRAP) components was relatively high.

Investigation of flavonoid profile by MS/MS technic

The exact flavonoid profiles of 1 red (Zádor) and 1 white (Albita) sorghum species were investigated, and several compounds belonging to several flavonoid subgroups such as flavons, flavanons, procyanidins were identified by m/z values. In Zador procyanidin A, B and C oligomers and their isomers were identified as main flavonoid compounds. Furthermore, deoxyanthocyanidins such as apigeninidin and luteolinidin were also

identified, which occur only in sorghum and seaweeds. In addition, a number of flavones (luteolin, apigenin) and flavanones (naringenin, eriodictol) were also found in both white and red varieties tested.

Characterization of extraction efficiency and forms of polyphenolic compounds in sorghum

In addition to the antioxidant properties and profile studies, the extractability of these polyphenols and flavonoids was also investigated. Several literatures have reported that sorghum may contain large amounts of phenols in ester-bound forms, which will be mainly utilized during fermentation. Our studies have shown that the presence of these phenolic fractions is negligible in the varieties included in this study, as they are not exceeding 100 mg.100 g⁻¹ GAE and CE concentration. Furthermore, we have demonstrated that polyphenolic compounds of sorghum, which are largely composed of flavonoid-type components, can be recovered more efficiently and to a greater extent using acetone solvent during sample preparation compared to the commonly used methanol. The antioxidant properties of the extracts were also investigated and similar values were found for the two types of extractants. This suggests the presence of compositional differences.

Results of the vitamin profile and distribution of red and white sorghum in Zádor and Albita

Vitamins E and B are typical vitamins of cereals. In our studies, we determined the presence of these vitamins in both flour and bran fractions. All isomers of tocopherols were present in the samples. According to these results sorghum is typically a beta and gamma tocopherol accumulator and also contains significant amounts of alpha tocopherol. Being a fat-soluble vitamin, tocopherols accumulate mainly in the seed germ fraction. However, significant amounts were detected in both flour and bran in the studies, indicating fragmentation of the germ during hulling. As regards B vitamins, the main vitamins typical of cereals were identified, namely pyridoxine, thiamine, riboflavin, together with niacin. Of the two varieties studied, Albita contained higher levels of B vitamin complexes, which may be related to the tannin content of sorghum and its ability to form complexes. B vitamins were typically detected in bran, with the exception of pyridoxine.

Testing and characterisation of sorghum-based gluten-free test products

Another main topic of the research was the development of gluten-free products using sorghum. The development used a high fibre additive (plantain seed coat flour) and thermal pre-treatment with dry heat to improve the functional and physical properties of the flour and the final product. The added fibre resulted in a more elastic, less crumbly and porous texture of the final products, which remained elastic and did not dry out after prolonged storage. The applied heat treatment improved the physical properties of the breads in the short term and the water absorption capacity of the flours. During the tasting, the test products with a high 7.5 and 10% added plantain kernel hulls scored particularly high in the sensory evaluation.

10. IRODALOM

1. Abdullah, M. M. – Aldughpassi, A. D. H. – Sidhu, J. S. – Al-Foudari, M. Y. – Al-Othman, A. R. A. 2021. Effect of psyllium husk addition on the instrumental texture and consumer acceptability of high-fiber wheat pan bread and buns. *Annals of Agricultural Sciences* 66(1): 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.aoas.2021.05.002>
2. Ackerman, A. – Wenndt, A. – Boyles, R. 2021. The Sorghum Grain Mold Disease Complex: Pathogens, Host Responses, and the Bioactive Metabolites at Play. *Frontiers in Plant Science*, 12, 660171. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.660171>
3. Acquisgrana, M. – Gómez Pamies, L. – Benítez, E. 2019. Hydrothermal Treatment to Remove Tannins in Wholegrains Sorghum, Milled Grains and Flour. *Food Science and Nutrition Studies*, 3, p122. <https://doi.org/10.22158/fsns.v3n4p122>
4. Adebo, O. A. 2020. African Sorghum-Based Fermented Foods: Past, Current and Future Prospects. *Nutrients*, 12(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/nu12041111>
5. Alejo-Armijo, A. – Glibota, N. – Frías, M. P. – Altarejos, J. – Gálvez, A. – Ortega-Morente, E. – Salido, S. 2017. Antimicrobial and antibiofilm activities of procyanidins extracted from laurel wood against a selection of foodborne microorganisms. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(3), 679–686. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13321>
6. Althwab, S. – Carr, T. P. – Weller, C. L. – Dweikat, I. M. – Schlegel, V. 2015. Advances in grain sorghum and its co-products as a human health promoting dietary system. *Food Research International*, 77, 349–359. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.08.011>
7. Alvarenga, I. C. – Aldrich, C. G. – Donadelli, R. A. 2016. 0429 The effect of milled sorghum fractions on diet utilization by dogs. *Journal of Animal Science*, 94(suppl_5), 207. <https://doi.org/10.2527/jam2016-0429>
8. Anand, S. S. – Hawkes, C. – de Souza, R. J. – Mente, A. – Dehghan, M. – Nugent, R. – Zulyniak, M. A. – Weis, T. – Bernstein, A. M. – Krauss, R. M. – Kromhout, D. – Jenkins, D. J. A. – Malik, V. – Martinez-Gonzalez, M. A. – Mozaffarian, D. – Yusuf, S. – Willett, W. C. – Popkin, B. M. 2015. Food Consumption and its Impact on Cardiovascular Disease: Importance of Solutions Focused on the Globalized Food System: A Report From the Workshop Convened by the World Heart Federation. *Journal of the American College of Cardiology*, 66(14), 1590–1614. <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2015.07.050>
9. Ananda, G. K. S. – Myrans, H. – Norton, S. L. – Gleadow, R. – Furtado, A. – Henry, R. J. 2020. Wild Sorghum as a Promising Resource for Crop Improvement. *Frontiers in Plant Science*, 11. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2020.01108>
10. Antal, E. – Horacsek, M. – Koltai, T. – Prokisch, J. – Prokisch, L. – Szűcs, V. – Szűcs, Zs. – Takácsm H. 2018. Élelmiszeripari kézikönyv 2. Gluténmentes élelmiszerek. *Nemzeti Agrárgazdasági Kamara*, Budapest, Hungary. pp.85.
11. Ari Akin, P. – Demirkesen, I. – Bean, S. R. – Aramouni, F. – Boyaci, I. H. 2022. Sorghum Flour Application in Bread: Technological Challenges and Opportunities. *Foods*, 11(16), Article 16. <https://doi.org/10.3390/foods11162466>
12. Aruna, C. – Visarada, K. B. R. S. 2019. Chapter 17—Other Industrial Uses of Sorghum. In C. Aruna, K. B. R. S. Visarada, B. V. Bhat, & V. A. Tonapi (Szerk.),

- Breeding Sorghum for Diverse End Uses (o. 271–292). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101879-8.00017-6>
13. Ashaolu, T. j., Ashaolu, J. o., & Adeyeye, S. a. o. 2021. Fermentation of prebiotics by human colonic microbiota in vitro and short-chain fatty acids production: A critical review. *Journal of Applied Microbiology*, 130(3), 677–687. <https://doi.org/10.1111/jam.14843>
 14. Awika, J. M., Rooney, L. W., & Waniska, R. D. 2004. Properties of 3-Deoxyanthocyanins from Sorghum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(14), 4388–4394. <https://doi.org/10.1021/jf049653f>
 15. Awika, J. M., Rooney, L. W., Wu, X., Prior, R. L., & Cisneros-Zevallos, L. 2003. Screening methods to measure antioxidant activity of sorghum (sorghum bicolor) and sorghum products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(23), 6657–6662. <https://doi.org/10.1021/jf034790i>
 16. Awika, J., Rooney, L., & Waniska, R. 2005. Anthocyanins from black sorghum and their antioxidant properties. *Food Chemistry*, 90, 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.03.058>
 17. Ayala-Soto, F. E., Serna-Saldívar, S. O., Welti-Chanes, J., & Gutierrez-Urbe, J. A. 2015. Phenolic compounds, antioxidant capacity and gelling properties of glucoarabinoxylans from three types of sorghum brans. *Journal of Cereal Science*, 65, 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2015.08.004>
 18. Ayana, A., Bekele, E., & Bryngelsson, T. 2000. Genetic variation in wild sorghum (*Sorghum bicolor* ssp. *Verticilliflorum* (L.) Moench) germplasm from Ethiopia assessed by random amplified polymorphic DNA (RAPD). *Hereditas*, 132(3), 249–254. <https://doi.org/10.1111/j.1601-5223.2000.t01-1-00249.x>
 19. Azzi, A. 2019. Tocopherols, tocotrienols and tocomonoenols: Many similar molecules but only one vitamin E. *Redox Biology*, 26, 101259. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2019.101259>
 20. Badigannavar, A., Girish, G., Ramachandran, V., & Ganapathi, T. R. 2016. Genotypic variation for seed protein and mineral content among post-rainy season-grown sorghum genotypes. *The Crop Journal*, 4(1), 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.cj.2015.07.002>
 21. Batariuc, A., Coțovanu, I., & Mironeasa, S. 2023. Sorghum Flour Features Related to Dry Heat Treatment and Milling. *Foods*, 12(11), Article 11. <https://doi.org/10.3390/foods12112248>
 22. Batariuc, A., Ungureanu-Iuga, M., & Mironeasa, S. 2021. Effects of Dry Heat Treatment and Milling on Sorghum Chemical Composition, Functional and Molecular Characteristics. *Applied Sciences*, 11(24), Article 24. <https://doi.org/10.3390/app112411881>
 23. Benhur, D. R., Bhargavi, G., Kalpana, K., Vishala, A. D., Ganapathy, K. N., & Patil, J. V. 2015. Development and standardization of sorghum pasta using extrusion technology. *Journal of Food Science and Technology*, 52(10), 6828–6833. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1801-8>
 24. Benzie, I. 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. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
 25. Buchanan, B. B.– Gruissem, W.– Jones, R. L. (Eds.). 2015. *Biochemistry and molecular biology of plants* (2nd ed.). Wiley-Blackwell, Hoboken, NJ; USA.

26. *Bíró, A. – Nemes, A. – Remenyik, J.* 2015. Sour cherry seed as an industrial gamma tocopherol source. *Acta Agraria Debreceniensis*, 63, Article 63. <https://doi.org/10.34101/actaagrar/63/1831>
27. *Blois, M. S.* 1958. Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, 181(4617), Article 4617. <https://doi.org/10.1038/1811199a0>
28. *Blüher, M.* 2019. Obesity: Global epidemiology and pathogenesis. *Nature Reviews Endocrinology*, 15(5), Article 5. <https://doi.org/10.1038/s41574-019-0176-8>
29. *Boutari, C. – Mantzoros, C. S.* 2022. A 2022 update on the epidemiology of obesity and a call to action: As its twin COVID-19 pandemic appears to be receding, the obesity and dysmetabolism pandemic continues to rage on. *Metabolism*, 133, 155217. <https://doi.org/10.1016/j.metabol.2022.155217>
30. *Boyce, J. A. – Assa'ad, A. – Burks, A. W. – Jones, S. M. – Sampson, H. A. – Wood, R. A. – Plaut, M. – Cooper, S. F. – Fenton, M. J. – Arshad, S. H. – Bahna, S. L. – Beck, L. A. – Byrd-Bredbenner, C. – Camargo, C. A. – Eichenfield, L. – Furuta, G. T. – Hanifin, J. M. – Jones, C. – Kraft, M. ... Schwaninger, J. M.* 2010. Guidelines for the Diagnosis and Management of Food Allergy in the United States: Summary of the NIAID-Sponsored Expert Panel Report. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 126(6), 1105–1118. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2010.10.008>
31. *Brantsen, J. F. – Herrman, D. A. – Ravisankar, S. – Awika, J. M.* 2021. Effect of tannins on microwave-assisted extractability and color properties of sorghum 3-deoxyanthocyanins. *Food Research International (Ottawa, Ont.)*, 148, 110612. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110612>
32. *Cahyana, Y. – Wijaya, E. – Halimah, T. S. – Marta, H. – Suryadi, E. – Kurniati, D.* 2019. The effect of different thermal modifications on slowly digestible starch and physicochemical properties of green banana flour (*Musa acuminata* colla). *Food Chemistry*, 274, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.004>
33. *Caio, G. – Volta, U. – Sapone, A. – Leffler, D. A. – De Giorgio, R. – Catassi, C. – Fasano, A.* 2019. Celiac disease: A comprehensive current review. *BMC Medicine*, 17(1), 142. <https://doi.org/10.1186/s12916-019-1380-z>
34. *Calone, R. – Sanoubar, R. – Lambertini, C. – Speranza, M. – Vittori Antisari, L. – Vianello, G. – Barbanti, L.* 2020. Salt Tolerance and Na Allocation in Sorghum bicolor under Variable Soil and Water Salinity. *Plants*, 9(5), 561. <https://doi.org/10.3390/plants9050561>
35. *Cardoso, L. de M. – Pinheiro, S. S. – da Silva, L. L. – de Menezes, C. B. – de Carvalho, C. W. P. – Tardin, F. D. – Queiroz, V. A. V. – Martino, H. S. D. – Pinheiro-Sant'Ana, H. M.* 2015. Tocochromanols and carotenoids in sorghum (*Sorghum bicolor* L.): Diversity and stability to the heat treatment. *Food Chemistry*, 172, 900–908. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.117>
36. *Chávez, D. – Ascheri, J. L. – Dias Martins, A. – Piler Carvalho, C. – Bernardo, C. – Cascaes, A.* 2018. Sorghum, an alternative cereal for gluten free products. *Revista Chilena de Nutricion* 45(2), 169-177.
37. *Chen, H. – Wang, W. – Yu, S. – Wang, H. – Tian, Z. – Zhu, S.* 2022. Procyanidins and Their Therapeutic Potential against Oral Diseases. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 27(9), 2932. <https://doi.org/10.3390/molecules27092932>

38. Chi, C. – Li, X. – Lu, P. – Miao, S. – Zhang, Y. – Chen, L. 2019. Dry heating and annealing treatment synergistically modulate starch structure and digestibility. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 554–561. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.137>
39. Chiremba – Taylor – Duodu, G. 2009. Phenolic Content, Antioxidant Activity, and Consumer Acceptability of Sorghum Cookies. *Cereal Chemistry*, 86, 590–594. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-86-5-0590>
40. Choi, S. C. – Kim, J. M. – Lee, Y. G. – Kim, C. 2019. Antioxidant Activity and Contents of Total Phenolic Compounds and Anthocyanins According to Grain Colour in Several Varieties of Sorghum bicolor (L.) Moench. *Cereal Research Communications*, 47(2), 228–238. <https://doi.org/10.1556/0806.47.2019.14>
41. Chopra, R. – Burow, G. – Burke, J. J. – Gladman, N. – Xin, Z. 2017. Genome-wide association analysis of seedling traits in diverse Sorghum germplasm under thermal stress. *BMC Plant Biology*, 17(1), 12. <https://doi.org/10.1186/s12870-016-0966-2>
42. Chriqui, J. F. 2013. Obesity Prevention Policies in U.S. States and Localities: Lessons from the Field. *Current obesity reports*, 2(3), 200–210. <https://doi.org/10.1007/s13679-013-0063-x>
43. Colussi, R. – Kringel, D. – Kaur, L. – da Rosa Zavareze, E. – Dias, A. R. G. – Singh, J. 2020. Dual modification of potato starch: Effects of heat-moisture and high pressure treatments on starch structure and functionalities. *Food Chemistry*, 318, 126475. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126475>
44. Dahlberg, J. 2000. Classification and characterization of sorghum. *Sorghum: Origin, History, Technology, and Production*, 99–130.
45. Dalton, T. J. – Hodjo, M. 2020. Trends in Global Production, Consumption, and Utilization of Sorghum. In V. A. Tonapi, H. S. Talwar, A. K. Are, B. V. Bhat, Ch. R. Reddy, & T. J. Dalton (Eds.), *Sorghum in the 21st Century: Food – Fodder – Feed – Fuel for a Rapidly Changing World* (pp. 3–15). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8249-3_1
46. Dantas-Medeiros, R. – Zanatta, A. C. – de Souza, L. B. F. C. – Fernandes, J. M. – Amorim-Carmo, B. – Torres-Rêgo, M. – Fernandes-Pedrosa, M. de F. – Vilegas, W. – Araújo, T. A. de S. – Michel, S. – Grougnet, R. – Chaves, G. M. – Zucolotto, S. M. 2021. Antifungal and Antibiofilm Activities of B-Type Oligomeric Procyanidins From Commiphora leptophloeos Used Alone or in Combination With Fluconazole Against Candida spp. *Frontiers in Microbiology*, 12. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2021.613155>
47. Das, A. K. – Islam, Md. N. – Faruk, Md. O. – Ashaduzzaman, Md. – Dungani, R. 2020. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. *South African Journal of Botany*, 135, 58–70. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008>
48. de Moraes Cardoso, L. – Pinheiro, S. S. – Martino, H. S. D. – Pinheiro-Sant’Ana, H. M. 2017. Sorghum (*Sorghum bicolor* L.): Nutrients, bioactive compounds, and potential impact on human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(2), 372–390. <https://doi.org/10.1080/10408398.2014.887057>
49. de Oliveira, L. de L. – de Oliveira, G. T. – de Alencar, E. R. – Queiroz, V. A. V. – de Alencar Figueiredo, L. F. 2022. Physical, chemical, and antioxidant analysis of sorghum grain and flour from five hybrids to determine the drivers of liking of

- gluten-free sorghum breads. *LWT*, 153, 112407.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112407>
50. Di Sabatino, A. – Vanoli, A. – Giuffrida, P. – Luinetti, O. – Solcia, E. – Corazza, G. R. 2012. The function of tissue transglutaminase in celiac disease. *Autoimmunity Reviews*, 11(10), 746–753.
<https://doi.org/10.1016/j.autrev.2012.01.007>
 51. Dias, M. C. – Pinto, D. C. G. A. – Silva, A. M. S. 2021. Plant Flavonoids: Chemical Characteristics and Biological Activity. *Molecules*, 26(17), 5377.
<https://doi.org/10.3390/molecules26175377>
 52. Dicko, M. H. – Gruppen, H. – Traoré, A. S. – Voragen, A. G. J. – Berkel, W. J. H. van. 2006. Sorghum grain as human food in Africa: Relevance of content of starch and amylase activities. *African Journal of Biotechnology*, 5(5), Article 5.
<https://doi.org/10.4314/ajb.v5i5>
 53. Dillon, S. L. – Shapter, F. M. – Henry, R. J. – Cordeiro, G. – Izquierdo, L. – Lee, L. S. 2007. Domestication to Crop Improvement: Genetic Resources for Sorghum and Saccharum (Andropogoneae). *Annals of Botany*, 100(5), 975–989.
<https://doi.org/10.1093/aob/mcm192>
 54. Dixon, R. A. – Xie, D.-Y. – Sharma, S. B. 2005. Proanthocyanidins – a final frontier in flavonoid research? *New Phytologist*, 165(1), 9–28.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01217.x>
 55. Downey, M. O. – Hanlin, R. L. 2010. Comparison of Ethanol and Acetone Mixtures for Extraction of Condensed Tannin from Grape Skin. *J. Enol. Vitic*, 31.
<https://doi.org/10.21548/31-2-1412>
 56. Dykes, L. – Peterson, G. C. – Rooney, W. L. – Rooney, L. W. 2011. Flavonoid composition of lemon-yellow sorghum genotypes. *Food Chemistry*, 128(1), 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.020>
 57. Dykes, L. – Rooney, L. W. – Waniska, R. D. – Rooney, W. L. 2005. Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Sorghum Grains of Varying Genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(17), 6813–6818.
<https://doi.org/10.1021/jf050419e>
 58. El Khoury, D. – Balfour-Ducharme, S. – Joye, I. J. 2018. A Review on the Gluten-Free Diet: Technological and Nutritional Challenges. *Nutrients*, 10(10), 1410.
<https://doi.org/10.3390/nu10101410>
 59. Elkhalfifa, A. E. O. – Bernhardt, R. 2010. Influence of grain germination on functional properties of sorghum flour. *Food Chemistry*, 121(2), 387–392.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.041>
 60. Espitia-Hernández, P. – Chávez González, M. L. – Ascacio-Valdés, J. A. – Dávila-Medina, D. – Flores-Naveda, A. – Silva, T. – Ruelas Chacón, X. – Sepúlveda, L. 2022. Sorghum (*Sorghum bicolor* L.) as a potential source of bioactive substances and their biological properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(8), 2269–2280. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1852389>
 61. Fratelli, C. – Santos, F. G. – Muniz, D. G. – Habu, S. – Braga, A. R. C. – Capriles, V. D. 2021. Psyllium Improves the Quality and Shelf Life of Gluten-Free Bread. *Foods*, 10(5), 954. <https://doi.org/10.3390/foods10050954>
 62. Fuller, D. – Stevens, C. 2018. Sorghum Domestication and Diversification: A Current Archaeobotanical Perspective: Progress in African Archaeobotany. *In*

- Plants and People in the African Past: Progress in African Archaeobotany*, 427–452. https://doi.org/10.1007/978-3-319-89839-1_19
63. Galassi, E.– Taddei, F. – Ciccoritti, R. – Nocente, F. – Gazza, L. 2020. Biochemical and technological characterization of two C4 gluten-free cereals: Sorghum bicolor and Eragrostis tef. *Cereal Chemistry*, 97(1), 65–73. <https://doi.org/10.1002/cche.10217>
 64. Gargano, D. – Appanna, R. – Santonicola, A. – De Bartolomeis, F. – Stellato, C. – Cianferoni, A. – Casolaro, V. – Iovino, P. 2021. Food Allergy and Intolerance: A Narrative Review on Nutritional Concerns. *Nutrients*, 13(5), 1638. <https://doi.org/10.3390/nu13051638>
 65. Getachew, G. – Putnam, D. H. – Ben, C. M. D. – Peters, E. J. D. 2016. Potential of Sorghum as an Alternative to Corn Forage. *American Journal of Plant Sciences*, 7(7), Article 7. <https://doi.org/10.4236/ajps.2016.77106>
 66. Ghosh, N. – Das, A. – Khanna, S. 2020. Chapter 19 - Vitamin E: Tocopherols and tocotrienol and their role in health and disease. In A. S. Prasad & G. J. Brewer (Eds.), *Essential and Toxic Trace Elements and Vitamins in Human Health* (pp. 283–293). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805378-2.00020-6>
 67. Girard, A. L. – Awika, J. M. 2018. Sorghum polyphenols and other bioactive components as functional and health promoting food ingredients. *J. Cer. Sci.* 84,112-124. <https://pubag.nal.usda.gov/catalog/6255583>
 68. Gorgitano, M. T. – Sodano, V. 2019. Gluten-Free Products: From Dietary Necessity to Premium Price Extraction Tool. *Nutrients*, 11(9), 1997. <https://doi.org/10.3390/nu11091997>
 69. Gowik, U. – Westhoff, P. 2011. The Path from C3 to C4 Photosynthesis1. *Plant Physiology*, 155(1), 56–63. <https://doi.org/10.1104/pp.110.165308>
 70. Grosso, G. 2018. Effects of Polyphenol-Rich Foods on Human Health. *Nutrients*, 10(8), Article 8. <https://doi.org/10.3390/nu10081089>
 71. Gujral, N. – Freeman, H. J. – Thomson, A. B. R. 2012. Celiac disease: Prevalence, diagnosis, pathogenesis and treatment. *World Journal of Gastroenterology*, 18(42), 6036–6059. <https://doi.org/10.3748/wjg.v18.i42.6036>
 72. Gyulai, F. – Holly, L. – Horváth, S. – Iszállyné Tóth, J. – Kruppa, J. – Marton, L. Cs.– Matuz, J. – Németh, J. – Palágyi, A. – Siklósiné Rajki, E. 2003. Eleven örökség: kenyér és kásanövények a Kárpát-medencében. *Agroinform Kiadó*, pp.92
 73. Hanna, M. – Jaqua, E. – Nguyen, V. – Clay, J. 2022. B Vitamins: Functions and Uses in Medicine. *The Permanente Journal*, 26(2), 89–97. <https://doi.org/10.7812/TPP/21.204>
 74. Hao, H. – Wei, Y. – Yang, X. – Feng, Y. – Wu, C. 2007. Effects of Different Nitrogen Fertilizer Levels on Fe, Mn, Cu and Zn Concentrations in Shoot and Grain Quality in Rice (*Oryza sativa*). *Rice Science*, 14(4), 289–294. [https://doi.org/10.1016/S1672-6308\(08\)60007-4](https://doi.org/10.1016/S1672-6308(08)60007-4)
 75. Hariprasanna, K. – Patil, J. V. 2015. Sorghum: Origin, Classification, Biology and Improvement. In R. Madhusudhana, P. Rajendrakumar, & J. V. Patil (Eds.), *Sorghum Molecular Breeding* (pp. 3–20). Springer India. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2422-8_1

76. *Hariprasanna, K. – Rakshit, S.* 2016. Economic Importance of Sorghum. In S. Rakshit & Y.-H. Wang (Eds.), *The Sorghum Genome* (pp. 1–25). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-47789-3_1
77. *Hassan, S.* 2023. Nutritional, Functional and Bioactive Properties of Sorghum (*Sorghum Bicolor* L. Moench) with its Future Outlooks: A Review. *Open J Nutr Food Sci.* 5(1): 1030.
78. *Hassanein, A. – H. M. – Azab, A. M.* 1993. Salt tolerance of grain sorghum. In H. Lieth & A. A. Al Masoom (Eds.), *Towards the rational use of high salinity tolerant plants: Vol. 2 Agriculture and forestry under marginal soil water conditions*, 153–156. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1860-6_19
79. *Hellman, R.* 2020. Gluten Free Diets – A Challenge for the Practicing Physician. *Missouri Medicine*, 117(2), 119–123. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7144711/>
80. *Henry-Kirk, R. A. – McGhie, T. K. – Andre, C. M. – Hellens, R. P. – Allan, A. C.* 2012. Transcriptional analysis of apple fruit proanthocyanidin biosynthesis. *Journal of Experimental Botany*, 63(15), 5437–5450. <https://doi.org/10.1093/jxb/ers193>
81. *Hermuth, J. – Janovská, D. – Čepková, P. H. – Ust'ak, S. – Stražil, Z. – Dvořáková, Z. – Hermuth, J. – Janovská, D. – Čepková, P. H. – Ust'ak, S. – Stražil, Z. – Dvořáková, Z.* 2016. Sorghum and Foxtail Millet—Promising Crops for the Changing Climate in Central Europe. In *Alternative Crops and Cropping Systems*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/62642>
82. *Hernández, E.– González, C. – Davila Medina, M. – Flores-Naveda, A. – Silva, T. – Chacón, R. – Sepúlveda, L. – Espitia, P.* 2022. Sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench): Chemical composition and its health benefits. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 62(8), 2269–2280.
83. *Hollingsworth, D.* 1974. Changing Patterns of Food Consumption in Britain. *Nutrition Reviews*, 32(12), 353–359. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1974.tb03667.x>
84. *Hossain, Md. S. – Islam, Md. N. – Rahman, Md. M. – Mostofa, M. G. – Khan, Md. A. R.* 2022. Sorghum: A prospective crop for climatic vulnerability, food and nutritional security. *Journal of Agriculture and Food Research*, 8, 100300. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100300>
85. *Hou, F. – Su, D. – Xu, J. – Gong, Y. – Zhang, R. – Wei, Z. – Chi, J. – Zhang, M.* 2016. Enhanced Extraction of Phenolics and Antioxidant Capacity from Sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) Shell Using Ultrasonic-Assisted Ethanol–Water Binary Solvent. *Journal of Food Processing and Preservation*, 40(6), 1171–1179. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12699>
86. *Hruby, A. – Hu, F. B.* 2015. The Epidemiology of Obesity: A Big Picture. *Pharmacoeconomics*, 33(7), 673–689. <https://doi.org/10.1007/s40273-014-0243-x>
87. *Huang, R.* 2018. Research progress on plant tolerance to soil salinity and alkalinity in sorghum. *Journal of Integrative Agriculture*, 17(4), 739–746. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(17\)61728-3](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(17)61728-3)
88. *Huebbe, P. – Rimbach, G.* 2020. Historical Reflection of Food Processing and the Role of Legumes as Part of a Healthy Balanced Diet. *Foods*, 9(8), 1056. <https://doi.org/10.3390/foods9081056>

89. Ibrahim, D. G. – Ani, J. C. 2018. Evaluation of the nutritional and functional properties of talia made from wheat/sorghum flour blends. *Agro-Science*, 17(2), Article 2. <https://doi.org/10.4314/as.v17i2.1>
90. Jaakola, L. – Hohtola, A. 2010. Effect of latitude on flavonoid biosynthesis in plants. *Plant, Cell & Environment*, 33(8), 1239–1247. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2010.02154.x>
- Järvinen, R. – Erkkilä, A. T. 2016. Tocopherols: Physiology and Health Effects. In B. Caballero, P. M. Finglas, & F. Toldrá (Eds.), *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 303–308). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00695-4>
91. Jevcsák, S. – Murányi, E. – Stündl, L. – Jóvér, J. – Sipos, P. 2017. Effect of different levels of nitrogen on the total polyphenol and total flavonoid content of sorghum and millet flours. *Acta Universitatis Sapientiae, Alimentaria*, 10(1), 107–115. <https://doi.org/10.1515/ausal-2017-0007>
92. Jiang, Y. – Zhang, H. – Qi, X. – Wu, G. 2020. Structural characterization and antioxidant activity of condensed tannins fractionated from sorghum grain. *Journal of Cereal Science*, 92, 102918. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2020.102918>
93. Jun, J. H. – Xiao, X. – Rao, X. – Dixon, R. A. 2018. Proanthocyanidin subunit composition determined by functionally diverged dioxygenases. *Nature Plants*, 4(12), Article 12. <https://doi.org/10.1038/s41477-018-0292-9>
94. Kang, J. – Price, W. E. – Ashton, J. – Tapsell, L. C. – Johnson, S. 2016a. Identification and characterization of phenolic compounds in hydromethanolic extracts of sorghum wholegrains by LC-ESI-MSn. *Food Chemistry*, 211, 215–226. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.052>
95. Kang, J. – Price, W. E. – Ashton, J. – Tapsell, L. C. – Johnson, S. 2016b. Identification and characterization of phenolic compounds in hydromethanolic extracts of sorghum wholegrains by LC-ESI-MS(n). *Food Chemistry*, 211, 215–226. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.052>
96. Kang, M.-G. – Song, W.-J. – Park, H.-K. – Lim, K.-H. – Kim, S.-J. – Lee, S.-Y. – Kim, S.-H. – Cho, S.-H. – Min, K.-U. – Chang, Y.-S. 2014. Basophil Activation Test with Food Additives in Chronic Urticaria Patients. *Clinical Nutrition Research*, 3(1), 9–16. <https://doi.org/10.7762/cnr.2014.3.1.9>
97. Kaur, B. – Fazilah, A. – Bhat, R. – Karim, A. 2012. Progress in Starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, 26, 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.016>
98. Keramat, S. A. – Alam, K. – Rana, R. H. – Chowdhury, R. – Farjana, F. – Hashmi, R. – Gow, J. – Biddle, S. J. H. 2021. Obesity and the risk of developing chronic diseases in middle-aged and older adults: Findings from an Australian longitudinal population survey, 2009–2017. *PLoS ONE*, 16(11), e0260158. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0260158>
99. Khalid, W. – Ali, A. – Arshad, M. S. – Afzal, F. – Akram, R. – Siddeeg, A. – Kousar, S. – Rahim, M. A. – Aziz, A. – Maqbool, Z. – Saeed, A. 2022. Nutrients and bioactive compounds of Sorghum bicolor L. used to prepare functional foods: A review on the efficacy against different chronic disorders. *International Journal of Food Properties*, 25(1), 1045–1062. <https://doi.org/10.1080/10942912.2022.2071293>
100. Khoddami, A. – Messina, V. – Vadabalija Venkata, K. – Farahnaky, A. – Blanchard, C. L. – Roberts, T. H. 2023. Sorghum in foods: Functionality and

- potential in innovative products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(9), 1170–1186. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1960793>
101. Khoddami, A. – Truong, H. H. – Liu, S. Y. – Roberts, T. H. – Selle, P. H. 2015. Concentrations of specific phenolic compounds in six red sorghums influence nutrient utilisation in broiler chickens. *Animal Feed Science and Technology*, 210, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2015.09.029>
 102. Kin, R. – Kato, S. – Kaneto, N. – Sakurai, H. – Hayakawa, Y. – Li, F. – Tanaka, K. – Saiki, I. – Yokoyama, S. 2013. Procyanidin C1 from Cinnamomi Cortex inhibits TGF- β -induced epithelial-to-mesenchymal transition in the A549 lung cancer cell line. *International Journal of Oncology*, 43(6), 1901–1906. <https://doi.org/10.3892/ijo.2013.2139>
 103. Kolečkar, V. – Kubikova, K. – Rehakova, Z. – Kuca, K. – Jun, D. – Jahodar, L., & Opletal, L. 2008. Condensed and hydrolysable tannins as antioxidants influencing the health. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 8(5), 436–447. <https://doi.org/10.2174/138955708784223486>
 104. Kotla, A. – Phuke, R. – Hariprasanna, K. – Mehtre, S. P. – Rathore, A. – Gorthy, S. – Srivastava, R. K. – Das, R. – Bhanu Prakash, A. – Radhika, K. – Hash, C. T. – Reddy, B. V. S. – Patil, J. V. – Jabeen, F. – Shashikanth, D. – Jaganathan, J. – Gaddameedi, A. – Subhasini, V. – Deshpande, S. P., & Kumar, A. A. 2019. Identification of QTLs and candidate genes for high grain Fe and Zn concentration in sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench]. *Journal of Cereal Science*, 90, 102850. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2019.102850>
 105. Kovács, Gy. – Tuba, G. – Sinka, L. – Rivera-Garcia, A. – Zsembeli, J. 2022. Jász-Nagykun-Szolnok megye főbb növényeinek termésátlagai az aszály mértékének függvényében. *Növénytermelés*, 71, 63–78.
 106. Kubien, D. S. – von Caemmerer, S. – Furbank, R. T., & Sage, R. F. 2003. C4 Photosynthesis at Low Temperature. A Study Using Transgenic Plants with Reduced Amounts of Rubisco. *Plant Physiology*, 132(3), 1577–1585. <https://doi.org/10.1104/pp.103.021246>
 107. Kulamarva, A. – Sosle, V., & Raghavan, V. 2009. Nutritional and Rheological Properties of Sorghum. *International Journal of Food Properties*, 12, 55–69. <https://doi.org/10.1080/10942910802252148>
 108. Lee, C. C. – Kim, J. H. – Kim, J. S. – Oh, Y. S. – Han, S. M. – Yoon Park, J. H. – Lee, K. W., & Lee, C. Y. 2017. 5-(3',4'-Dihydroxyphenyl- γ -valerolactone), a Major Microbial Metabolite of Proanthocyanidin, Attenuates THP-1 Monocyte-Endothelial Adhesion. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(7), 1363. <https://doi.org/10.3390/ijms18071363>
 109. Leonard, M. M. – Sapone, A. – Catassi, C., & Fasano, A. 2017. Celiac Disease and Nonceliac Gluten Sensitivity: A Review. *JAMA*, 318(7), 647–656. <https://doi.org/10.1001/jama.2017.9730>
 110. Lepiniec, L. – Debeaujon, I. – Routaboul, J.-M. – Baudry, A. – Pourcel, L. – Nesi, N., & Caboche, M. 2006. Genetics and Biochemistry of Seed Flavonoids. *Annual Review of Plant Biology*, 57(1), 405–430. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.57.032905.105252>
 111. Lesznyák, M. – Sárvári, M. 2002. Szántóföldi növények értékmérő tulajdonságai és fajtahasználata (OMMI adatok alapján). *DE-ATC*, Debrecen. 355p

112. Li, Z. – Zhao, X. – Zhang, X., & Liu, H. 2021. Bioactive Compounds and Biological Activities of Sorghum Grains. *Foods*, 10(11), Article 11. <https://doi.org/10.3390/foods10112868>
113. Lieberman, J. A. – Gupta, R. S. – Knibb, R. C. – Haselkorn, T. – Tilles, S. – Mack, D. P., & Pouessel, G. 2021. The global burden of illness of peanut allergy: A comprehensive literature review. *Allergy*, 76(5), 1367–1384. <https://doi.org/10.1111/all.14666>
- Lindfors, K. – Ciacci, C. – Kurppa, K. – Lundin, K. E. A. – Makharia, G. K. – Mearin, M. L. – Murray, J. A. – Verdu, E. F. & Kaukinen, K. 2019. Coeliac disease. *Nature Reviews Disease Primers*, 5(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/s41572-018-0054-z>
114. Liu, L. – Herald, T. J. – Wang, D. – Wilson, J. D. – Bean, S. R. & Aramouni, F. M. 2012. Characterization of sorghum grain and evaluation of sorghum flour in a Chinese egg noodle system. *Journal of Cereal Science*, 55(1), 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.09.007>
115. Liu, W. – Feng, Y. – Yu, S. – Fan, Z. – Li, X. – Li, J. & Yin, H. 2021. The Flavonoid Biosynthesis Network in Plants. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(23), Article 23. <https://doi.org/10.3390/ijms222312824>
116. Loh, W. – Tang, M. L. K. 2018. The Epidemiology of Food Allergy in the Global Context. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(9), 2043. <https://doi.org/10.3390/ijerph15092043>
117. Long, S. 2006. C4 Photosynthesis at low temperatures. *Plant, Cell & Environment*, 6, 345–363. <https://doi.org/10.1111/1365-3040.ep11612141>
118. Lu, J. – Hu, T. – Zhang, B. – Wang, L. – Yang, S. – Fan, J. – Yan, S. – Zhang, F. 2021. Nitrogen fertilizer management effects on soil nitrate leaching, grain yield and economic benefit of summer maize in Northwest China. *Agricultural Water Management*, 247: 106739. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106739>.
119. Luna, F. J. C. – Wilson, A. M. M. – Baladrán-Quintana, R. R. 2020. Antiradical and chelating ability of (+)-catechin, procyanidin B1, and a procyanidin-rich fraction isolated from brown sorghum bran. *Nova Scientia*, 12(24): Article 24. <https://doi.org/10.21640/ns.v12i24.2006>
120. Luo, X. – Cui, J. – Zhang, H. – Duan, Y. – Zhang, D. – Cai, M. – Chen, G. 2018. Ultrasound assisted extraction of polyphenolic compounds from red sorghum (*Sorghum bicolor* L.) bran and their biological activities and polyphenolic compositions. *Industrial Crops and Products*, 112: 296–304. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.019>
121. M.A, S. – Mehanni, A.-H. – Taha, E. – Rashwan, A. 2019. Characteristics of Isolated Starch Granules of Two Sorghum Varieties. *SVU-International Journal of Agricultural Sciences*, 1: 56–69. <https://doi.org/10.21608/svuijas.2019.67086>
122. Macáková, K. – Kolečkář, V. – Cahlíková, L. – Chlebek, J. – Hošťálková, A. – Kuča, K. – Jun, D. – Opletal, L. 2014. Chapter 6. Tannins and their Influence on Health. In *Recent Advances in Medicinal Chemistry: Köt. Volume 1*: 469. Bentham Science Publishers.
123. Mármol-Soler, C. – Matias, S. – Miranda, J. – Larretxi, I. – Fernández-Gil, M. del P. – Bustamante, M. Á. – Churruca, I. – Martínez, O. – Simón, E. 2022. Gluten-Free Products: Do We Need to Update Our Knowledge? *Foods*, 11(23): Article 23. <https://doi.org/10.3390/foods11233839>

124. Marston, K. – Khouryieh, H. – Aramouni, F. 2016. Effect of heat treatment of sorghum flour on the functional properties of gluten-free bread and cake. *LWT - Food Science and Technology*, 65: 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.063>
125. Martel, J. L. – Kerndt, C. C. – Doshi, H. – Franklin, D. S. 2023. Vitamin B1 (Thiamine). In *StatPearls*. StatPearls Publishing. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482360/>
126. Martens, S. – Preuß, A. – Matern, U. 2010. Multifunctional flavonoid dioxygenases: Flavonol and anthocyanin biosynthesis in *Arabidopsis thaliana* L. *Phytochemistry*, 71(10): 1040–1049. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.04.016>
127. Masih, J. – Sharma, A. 2016. Study on Consumer Behaviour and Economic Advancements of Gluten-free Products. *American Journal of Experimental Agriculture*, 12: 1–10. <https://doi.org/10.9734/AJEA/2016/24737>
128. Maulana, F. – Tesso, T. T. 2013. Cold Temperature Episode at Seedling and Flowering Stages Reduces Growth and Yield Components in Sorghum. *Crop Science*, 53(2): 564–574. <https://doi.org/10.2135/cropsci2011.12.0649>
129. Maw, M. J. W. – Houx, J. H. – Fritschi, F. B. 2020. Nitrogen fertilization of high biomass sorghum affects macro- and micronutrient accumulation and tissue concentrations. *Industrial Crops and Products*, 156: 112819. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112819>
130. Mekbib, F. 2007. Infra-specific folk taxonomy in sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) in Ethiopia: Folk nomenclature, classification, and criteria. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 3: 38. <https://doi.org/10.1186/1746-4269-3-38>
131. Mendoza-Wilson, A. M. – Castro-Arredondo, S. I. – Balandrán-Quintana, R. R. 2014. Computational study of the structure–free radical scavenging relationship of procyanidins. *Food Chemistry*, 161: 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.111>
132. Mène-Saffrané, L. 2017. Vitamin E Biosynthesis and Its Regulation in Plants. *Antioxidants*, 7(1): 2. <https://doi.org/10.3390/antiox7010002>
133. Miafo, A.-P. T. – Koukala, B. B. – Kansci, G. – Muralikrishna, G. 2019. Free sugars and non-starch polysaccharides–phenolic acid complexes from bran, spent grain and sorghum seeds. *Journal of Cereal Science*, 87: 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2019.02.002>
134. Miafo, A.-P. T. – Koukala, B. B. – Kansci, G. – Muralikrishna, G. 2020. Antioxidant properties of free and bound phenolic acids from bran, spent grain, and sorghum seeds. *Cereal Chemistry*, 97(6): 1236–1243. <https://doi.org/10.1002/cche.10348>
135. Mithul Aravind, S. – Wichienchot, S. – Tsao, R. – Ramakrishnan, S. – Chakkaravarthi, S. 2021. Role of dietary polyphenols on gut microbiota, their metabolites and health benefits. *Food Research International*, 142: 110189. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110189>
136. Mohammed, Z. S. – Mabudi, A. H. – Murtala, Y. – Jibrin, S. – Sulaiman, S. – Salihu, J. 2019. Nutritional Analysis of Three Commonly Consumed Varieties of Sorghum (*Sorghum bicolor* L.) in Bauchi State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 23(7): Article 7. <https://doi.org/10.4314/jasem.v23i7>

137. Mokrane, H. – Amoura, H. – Belhaneche-Bensemra, N. – Courtin, C. M. – Delcour, J. A. – Nadjemi, B. 2010. Assessment of Algerian sorghum protein quality [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] using amino acid analysis and in vitro pepsin digestibility. *Food Chemistry*, 121(3): 719–723. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.020>
138. Molino, S. – Lerma-Aguilera, A. – Jiménez-Hernández, N. – Gosalbes, M. J. – Rufián-Henares, J. Á. – Francino, M. P. 2021. Enrichment of Food With Tannin Extracts Promotes Healthy Changes in the Human Gut Microbiota. *Frontiers in Microbiology*, 12. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2021.625782>
139. Montenegro-Landívar, M. F. – Tapia-Quirós, P. – Vecino, X. – Reig, M. – Valderrama, C. – Granados, M. – Cortina, J. L. – Saurina, J. 2021. Polyphenols and their potential role to fight viral diseases: An overview. *Science of The Total Environment*, 801: 149719. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149719>
140. Mora, J. – Pott, D. M. – Osorio, S. – Vallarino, J. G. 2022. Regulation of Plant Tannin Synthesis in Crop Species. *Frontiers in Genetics*, 13. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fgene.2022.870976>
141. Morris, G. P. – Ramu, P. – Deshpande, S. P. – Hash, C. T. – Shah, T. – Upadhyaya, H. D. – Riera-Lizarazu, O. – Brown, P. J. – Acharya, C. B. – Mitchell, S. E. – Harriman, J. – Glaubitz, J. C. – Buckler, E. S. – Kresovich, S. 2013. Population genomic and genome-wide association studies of agroclimatic traits in sorghum. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(2): 453–458. <https://doi.org/10.1073/pnas.1215985110>
142. Motlhaodi, T. – Bryngelsson, T. – Chite, S. – Fatih, M. – Ortiz, R. – Geleta, M. 2018. Nutritional variation in sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] accessions from southern Africa revealed by protein and mineral composition. *Journal of Cereal Science*, 83: 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.08.010>
143. Mtelisi Dube, N. – Xu, F. – Zhao, R. 2020. The efficacy of sorghum flour addition on dough rheological properties and bread quality: A short review. *Grain & Oil Science and Technology*, 3(4): 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.gaost.2020.08.001>
144. Mundia, C. W. – Secchi, S. – Akamani, K. – Wang, G. 2019. A Regional Comparison of Factors Affecting Global Sorghum Production: The Case of North America, Asia and Africa's Sahel. *Sustainability*, 11(7): Article 7. <https://doi.org/10.3390/su11072135>
145. Munteanu, I. G. – Apetrei, C. 2021. Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(7): 3380. <https://doi.org/10.3390/ijms22073380>
146. Nabavi, S. M. – Šamec, D. – Tomczyk, M. – Milella, L. – Russo, D. – Habtemariam, S. – Suntar, I. – Rastrelli, L. – Daglia, M. – Xiao, J. – Giampieri, F. – Battino, M. – Sobarzo-Sanchez, E. – Nabavi, S. F. – Yousefi, B. – Jeandet, P. – Xu, S. – Shirooie, S. 2020. Flavonoid biosynthetic pathways in plants: Versatile targets for metabolic engineering. *Biotechnology Advances*, 38: 107316. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.005>
147. Nemes, A. – Szöllősi, E. – Stündl, L. – Biró, A. – Homoki, J. R. – Szarvas, M. M. – Balogh, P. – Cziáky, Z. – Remenyik, J. 2018. Determination of Flavonoid and

- Proanthocyanidin Profile of Hungarian Sour Cherry. *Molecules*, 23(12): Article 12. <https://doi.org/10.3390/molecules23123278>
148. Nguyen, P. M. – Niemeyer, E. D. 2008. Effects of nitrogen fertilization on the phenolic composition and antioxidant properties of basil (*Ocimum basilicum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(18): 8685–8691. <https://doi.org/10.1021/jf801485u>
 149. Niland, B. – Cash, B. D. 2018. Health Benefits and Adverse Effects of a Gluten-Free Diet in Non-Celiac Disease Patients. *Gastroenterology & Hepatology*, 14(2): 82–91.
 150. Ofosu, F. K. – Elahi, F. – Daliri, E. B.-M. – Tyagi, A. – Chen, X. Q. – Chelliah, R. – Kim, J.-H. – Han, S.-I. – Oh, D.-H. 2021. UHPLC-ESI-QTOF-MS/MS characterization, antioxidant and antidiabetic properties of sorghum grains. *Food Chemistry*, 337: 127788. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127788>
 151. Ohnuma, T. – Sakamoto, K. – Shinoda, A. – Takagi, C. – Ohno, S. – Nishiyama, T. – Ogura, K. – Hiratsuka, A. 2017. Procyanidins from Cinnamomi Cortex promote proteasome-independent degradation of nuclear Nrf2 through phosphorylation of insulin-like growth factor-1 receptor in A549 cells. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 635: 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2017.10.007>
 152. Oladunmoye, O. – Akinoso, R. – Olapade, A. 2010. Evaluation of some physical-chemical properties of wheat, cassava, maize and cowpea flours for bread making. *Journal of Food Quality*, 33(2010): 693–708. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2010.00351.x>
 153. Oyenih, A. B. – Smith, C. 2019. Are polyphenol antioxidants at the root of medicinal plant anti-cancer success? *Journal of Ethnopharmacology*, 229: 54–72. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.09.037>
 154. Padalino, L. – Caliendo, R. – Chita, G. – Conte, A. – Del Nobile, M. A. 2016. Study of drying process on starch structural properties and their effect on semolina pasta sensory quality. *Carbohydrate Polymers*, 153: 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.102>
 155. Palavecino, P. M. – Ribotta, P. D. – León, A. E. – Bustos, M. C. 2019. Gluten-free sorghum pasta: Starch digestibility and antioxidant capacity compared with commercial products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(3): 1351–1357. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9310>
 156. Paliwal, A. – Sharma, N. – Mohite, A. M. 2023. Effect of wet processing on the grinding characteristics and functional properties of sorghum. *Applied Food Research*, 3(1): 100255. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100255>
 157. Parzanese, I. – Qehajaj, D. – Patrinicola, F. – Aralica, M. – Chiriva-Internati, M. – Stifter, S. – Elli, L. – Grizzi, F. 2017. Celiac disease: From pathophysiology to treatment. *World Journal of Gastrointestinal Pathophysiology*, 8(2): 27–38. <https://doi.org/10.4291/wjgp.v8.i2.27>
 158. Patra, S. – Pradhan, B. – Nayak, R. – Behera, C. – Das, S. – Patra, S. K. – Efferth, T. – Jena, M. – Bhutia, S. K. 2021. Dietary polyphenols in chemoprevention and synergistic effect in cancer: Clinical evidences and molecular mechanisms of action. *Phytomedicine*, 90: 153554. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2021.153554>

159. Perraulta Lavanya, J. – Gowthamraj, G. – Sangeetha, N. 2021. Effect of heat moisture treatment on the physicochemical, functional, and antioxidant characteristics of white sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) grains and flour. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(12): e16017. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16017>
160. Peterson, C. T. – Rodionov, D. A. – Osterman, A. L. – Peterson, S. N. 2020. B Vitamins and Their Role in Immune Regulation and Cancer. *Nutrients*, 12(11): 3380. <https://doi.org/10.3390/nu12113380>
161. Pezzali, J. G. – Suprabha-Raj, A. – Siliveru, K. – Aldrich, C. G. 2020. Characterization of white and red sorghum flour and their potential use for production of extrudate crisps. *PLOS ONE*, 15(6): e0234940. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0234940>
162. Pinheiro, S. S. – Anunciação, P. C. – Cardoso, L. de M. – Della Lucia, C. M. – de Carvalho, C. W. P. – Queiroz, V. A. V. – Pinheiro Sant’Ana, H. M. 2021. Stability of B vitamins, vitamin E, xanthophylls and flavonoids during germination and maceration of sorghum (*Sorghum bicolor* L.). *Food Chemistry*, 345: 128775. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128775>
163. Pinheiro, S. S. – Cardoso, L. de M. – Anunciação, P. C. – de Menezes, C. B. – Queiroz, V. A. V. – Martino, H. S. D. – Della Lucia, C. M. – Pinheiro Sant’Ana, H. M. 2021. Water stress increased the flavonoid content in tannin-free sorghum grains. *Journal of Food Composition and Analysis*, 100, 103892. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103892>
164. Pi-Sunyer, X. 2009. The Medical Risks of Obesity. *Postgraduate medicine*, 121(6), 21–33. <https://doi.org/10.3810/pgm.2009.11.2074>
165. Pontieri, P. – Troisi, J. – Calcagnile, M. – Bean, S. R. – Tilley, M. – Aramouni, F. – Boffa, A. – Pepe, G. – Campiglia, P. – Del Giudice, F. – Chessa, A. L. – Smolensky, D. – Aletta, M. – Alifano, P. – Del Giudice, L. 2022. Chemical Composition, Fatty Acid and Mineral Content of Food-Grade White, Red and Black Sorghum Varieties Grown in the Mediterranean Environment. *Foods*, 11(3), 436. <https://doi.org/10.3390/foods11030436>
166. Price, M. L. – Van Scoyoc, S. – Butler, L. G. 1978. A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26(5), 1214–1218. <https://doi.org/10.1021/jf60219a031>
167. Punia, H. – Tokas, J. – Malik, A. – Satpal – Sangwan, S. 2021. Characterization of phenolic compounds and antioxidant activity in sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] grains. *Cereal Research Communications*, 49(3), 343–353. <https://doi.org/10.1007/s42976-020-00118-w>
168. Ramatoulaye, F. – Mady, C. – Fallou, S. – Amadou, K. – Cyril, D. – Massamba, D. 2016. Production and Use Sorghum: A Literature Review. *Journal of Nutritional Health & Food Science*, 4(1). <https://doi.org/10.15226/jnhfs.2016.00157>
169. Rao, B. D. – Kulkarni, D. B. – C., K. 2018. Study on evaluation of starch, dietary fiber and mineral composition of cookies developed from 12 sorghum cultivars. *Food Chemistry*, 238, 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.12.069>
170. Rao, S. – Santhakumar, A. B. – Chinkwo, K. A. – Wu, G. – Johnson, S. K. – Blanchard, C. L. 2018. Characterization of phenolic compounds and antioxidant

- activity in sorghum grains. *Journal of Cereal Science*, 84, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.07.013>
171. Rashwan, A. K. – Yones, H. A. – Karim, N. – Taha, E. M. – Chen, W. 2021. Potential processing technologies for developing sorghum-based food products: An update and comprehensive review. *Trends in Food Science & Technology*, 110, 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.087>
 172. Ratnavathi CV, P. J. 2014. Sorghum Utilization as Food. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 04(01). <https://doi.org/10.4172/2155-9600.1000247>
 173. Reddy, V. G. – Rao, N. K. – Reddy, B. V. S. – Rao, K. E. P. 2002. Geographic distribution of basic and intermediate races in the world collection of sorghum germplasm. *International Sorghum and Millets Newsletter*, 43, 15–17. <http://oar.icrisat.org/1622/>
 174. Reiter, E. – Jiang, Q. – Christen, S. 2007. Anti-inflammatory properties of α - and γ -tocopherol. *Molecular Aspects of Medicine*, 28(5), 668–691. <https://doi.org/10.1016/j.mam.2007.01.003>
 175. Rey, F. – Zacarias, L. – Rodrigo, M. J. 2021. Regulation of Tocopherol Biosynthesis During Fruit Maturation of Different Citrus Species. *Frontiers in Plant Science*, 12. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2021.743993>
 176. Rippin, Sharma, A. K. – Beniwal, V. 2022. Biosynthesis and medicinal applications of proanthocyanidins: A recent update. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 45, 102500. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102500>
 177. Rizvi, S. – Raza, S. T. – Ahmed, F. – Ahmad, A. – Abbas, S. – Mahdi, F. 2014. The role of vitamin e in human health and some diseases. *Sultan Qaboos University Medical Journal*, 14(2), e157-165.
 178. Roszkowska, A. – Pawlicka, M. – Mroczek, A. – Bałabuszek, K. – Nieradko-Iwanicka, B. 2019. Non-Celiac Gluten Sensitivity: A Review. *Medicina (Kaunas, Lithuania)*, 55(6), 222. <https://doi.org/10.3390/medicina55060222>
 179. Ruiz-Hernández, A. A. – Cárdenas-López, J. L. – Cortez-Rocha, M. O. – González-Aguilar, G. A. – Robles-Sánchez, R. M. 2021. Optimization of germination of white sorghum by response surface methodology for preparing porridges with biological potential. *CyTA - Journal of Food*, 19(1), 49–55. <https://doi.org/10.1080/19476337.2020.1853814>
 180. Saedisomeolia, A. – Ashoori, M. 2018. Riboflavin in Human Health: A Review of Current Evidences. *Advances in Food and Nutrition Research*, 83, 57–81. <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2017.11.002>
 181. Saldeen, K. – Saldeen, T. 2005. Importance of tocopherols beyond α -tocopherol: Evidence from animal and human studies. *Nutrition Research*, 25(10), 877–889. <https://doi.org/10.1016/j.nutres.2005.09.019>
 182. Sallam, I. E. – Abdelwareth, A. – Attia, H. – Aziz, R. K. – Homsy, M. N. – von Bergen, M. – Farag, M. A. 2021. Effect of Gut Microbiota Biotransformation on Dietary Tannins and Human Health Implications. *Microorganisms*, 9(5), 965. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9050965>
 183. Sánchez, M. C. – Ribeiro-Vidal, H. – Bartolomé, B. – Figuero, E. – Moreno-Arribas, M. V. – Sanz, M. – Herrera, D. 2020. New Evidences of Antibacterial Effects of Cranberry Against Periodontal Pathogens. *Foods*, 9(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/foods9020246>

184. Sapkota, S. – Boyles, R. – Cooper, E. – Brenton, Z. – Myers, M. – Kresovich, S. 2020. Impact of sorghum racial structure and diversity on genomic prediction of grain yield components. *Crop Science*, 60(1), 132–148. <https://doi.org/10.1002/csc2.20060>
185. Schaffasz, A. – Windpassinger, S. – Friedt, W. – Snowdon, R. – Wittkop, B. 2019. Sorghum as a Novel Crop for Central Europe: Using a Broad Diversity Set to Dissect Temperate-Adaptation. *Agronomy*, 9(9), Article 9. <https://doi.org/10.3390/agronomy9090535>
186. Schmuch, J. – Beckert, S. – Brandt, S. – Löhr, G. – Hermann, F. – Schmidt, T. J. – Beikler, T. – Hensel, A. 2015. Extract from *Rumex acetosa* L. for Prophylaxis of Periodontitis: Inhibition of Bacterial In Vitro Adhesion and of Gingipains of *Porphyromonas gingivalis* by Epicatechin-3-O-(4 β →8)-Epicatechin-3-O-Gallate (Procyanidin-B2-Di-Gallate). *PLOS ONE*, 10(3), e0120130. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0120130>
187. Schofield, P.– Mbugua, D.– Pell, A. 2001. Analysis of condensed tannins: A review. *Animal Feed Science and Technology - ANIM FEED SCI TECH*, 91, 21–40. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(01\)00228-0](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(01)00228-0)
188. Serrano, J. – Puupponen-Pimiä, R. – Dauer, A. – Aura, A.-M. – Saura-Calixto, F. 2009. Tannins: Current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects. *Molecular Nutrition & Food Research*, 53(S2), S310–S329. <https://doi.org/10.1002/mnfr.200900039>
189. Sharanagat, V. S. – Singh, L. – Nema, P. K. 2022. Approaches for development of functional and low gluten bread from sorghum: A review. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(11), e17089. <https://doi.org/10.1111/jfpp.17089>
190. Sharma, K. P. 2019. Tannin degradation by phytopathogen's tannase: A Plant's defense perspective. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 21(Complete). <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101342>
191. Shen, S.– Huang, R.– Li, C.– Wu, W.– Chen, H.– Shi, J.– Chen, S.– Ye, X 2018. Phenolic Compositions and Antioxidant Activities Differ Significantly among Sorghum Grains with Different Applications. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 23(5). <https://doi.org/10.3390/molecules23051203>
192. Shi, Y. – Yang, L. – Yu, M. – Li, Z. – Ke, Z. – Qian, X. – Ruan, X. – He, L. – Wei, F. – Zhao, Y. – Wang, Q. 2022. Seasonal variation influences flavonoid biosynthesis path and content, and antioxidant activity of metabolites in *Tetragium hemsleyanum* Diels & Gilg. *PLoS ONE*, 17(4), e0265954. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0265954>
193. Silva, T. N. – Thomas, J. B. – Dahlberg, J. – Rhee, S. Y. – Mortimer, J. C. 2021. Progress and challenges in sorghum biotechnology, a multipurpose feedstock for the bioeconomy. *Journal of Experimental Botany*, 73(3), 646–664. <https://doi.org/10.1093/jxb/erab450>
194. Singh, A. – Sharma, S. – Singh, B. 2017. Effect of germination time and temperature on the functionality and protein solubility of sorghum flour. *Journal of Cereal Science*, 76, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.06.003>
195. Skypala, I. J. – Williams, M. – Reeves, L. – Meyer, R. – Venter, C. 2015. Sensitivity to food additives, vaso-active amines and salicylates: A review of the evidence. *Clinical and Translational Allergy*, 5(1), 34. <https://doi.org/10.1186/s13601-015-0078-3>

196. Smith, J. D. – Fu, E. – Kobayashi, M. 2020. Prevention and Management of Childhood Obesity and its Psychological and Health Comorbidities. *Annual review of clinical psychology*, 16, 351–378. <https://doi.org/10.1146/annurev-clinpsy-100219-060201>
197. Smith, O. – Nicholson, W. V. – Kistler, L. – Mace, E. – Clapham, A. – Rose, P. – Stevens, C. – Ware, R. – Samavedam, S. – Barker, G. – Jordan, D. – Fuller, D. Q. – Allaby, R. G. 2019. A domestication history of dynamic adaptation and genomic deterioration in Sorghum. *Nature Plants*, 5(4), Article 4. <https://doi.org/10.1038/s41477-019-0397-9>
198. Soe Htet, M. N. – Wang, H. – Tian, L. – Yadav, V. – Samoon, H. A. – Feng, B. 2022. Integrated Starches and Physicochemical Characterization of Sorghum Cultivars for an Efficient and Sustainable Intercropping Model. *Plants*, 11(12), 1574. <https://doi.org/10.3390/plants11121574>
199. Song, X. – Diao, J. – Ji, J. – Wang, G. – Guan, C. – Jin, C. – Wang, Y. 2016. Molecular cloning and identification of a flavanone 3-hydroxylase gene from *Lycium chinense*, and its overexpression enhances drought stress in tobacco. *Plant Physiology and Biochemistry*, 98, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2015.11.011>
200. Sreeramulu, D. – Reddy, C. V. K. – Raghunath, M. 2009. Antioxidant activity of commonly consumed cereals, millets, pulses and legumes in India. *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics*, 46(1), 112–115.
201. Srinivasa Rao, P. – Reddy, B. V. S. – Nagaraj, N. – Upadhyaya, H. D. 2014. Sorghum Production for Diversified Uses (Y. H. Wang, H. D. Upadhyaya, & C. Kole, Eds.; pp. 01–27). CRC Press (Taylor & Francis). <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/b17153-2>
202. Sullivan, W. R. 2020. Resistant Starch. In *Chemical Properties of Starch*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90159>
203. Sun, H. X. – Gao, T. S. – Zhong, R. Z. – Fang, Y. – Di, G. L. – Zhou, D. W. 2018. Effects of corn replacement by sorghum in diets on performance, nutrient utilization, blood parameters, antioxidant status, and meat colour stability in lambs. *Canadian Journal of Animal Science*, 98(4), 723–731. <https://doi.org/10.1139/cjas-2017-0136>
204. Surjana, D. – Halliday, G. M. – Damian, D. L. 2010. Role of Nicotinamide in DNA Damage, Mutagenesis, and DNA Repair. *Journal of Nucleic Acids*, 2010, 157591. <https://doi.org/10.4061/2010/157591>
205. Suzuki, N. – Koussevitzky, S. – Mittler, R. – Miller, G. 2012. ROS and redox signalling in the response of plants to abiotic stress. *Plant, Cell & Environment*, 35(2), 259–270. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2011.02336.x>
206. Taetzsch, A. – Das, S. K. – Brown, C. – Krauss, A. – Silver, R. E. – Roberts, S. B. 2018. Are Gluten-Free Diets More Nutritious? An Evaluation of Self-Selected and Recommended Gluten-Free and Gluten-Containing Dietary Patterns. *Nutrients*, 10(12), 1881. <https://doi.org/10.3390/nu10121881>
207. Taleon, V. – Dykes, L. – Rooney, W. L. – Rooney, L. W. 2014. Environmental effect on flavonoid concentrations and profiles of red and lemon-yellow sorghum grains. *Journal of Food Composition and Analysis*, 34(2), 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2014.03.003>

208. Taylor, J. R. N. 2019. Chapter 1 - Sorghum and Millets: Taxonomy, History, Distribution, and Production. In J. R. N. Taylor & K. G. Duodu (Eds.), *Sorghum and Millets (Second Edition)* (pp. 1–21). AACC International Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811527-5.00001-0>
209. Taylor, J. R. N. – Duodu, K. G. 2022. Resistant-Type Starch in Sorghum Foods— Factors Involved and Health Implications. *Starch - Stärke*, n/a(n/a), 2100296. <https://doi.org/10.1002/star.202100296>
210. Taylor, J. R. N. – Schober, T. J. – Bean, S. R. 2006. Novel food and non-food uses for sorghum and millets. *Journal of Cereal Science*, 44(3), 252–271. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2006.06.009>
211. Taylor, J. RN. – Duodu, K. G. 2019. Chapter 9—Traditional Sorghum and Millet Food and Beverage Products and Their Technologies. In J. R. N. Taylor & K. G. Duodu (Eds.), *Sorghum and Millets (Second Edition)* (pp. 259–292). AACC International Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811527-5.00009-5>
212. Terrill, T. H. – Rowan, A. M. – Douglas, G. B. – Barry, T. N. 1992. Determination of extractable and bound condensed tannin concentrations in forage plants, protein concentrate meals and cereal grains. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 58(3), 321–329. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740580306>
213. Thilakarathna, R. C. N. – Madhusankha, G. D. M. P. – Navaratne, S. B. 2022. Potential food applications of sorghum (*Sorghum bicolor*) and rapid screening methods of nutritional traits by spectroscopic platforms. *Journal of Food Science*, 87(1), 36–51. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.16008>
214. Tohge, T. – Watanabe, M. – Hoefgen, R. – Fernie, A. 2013. Shikimate and Phenylalanine Biosynthesis in the Green Lineage. *Frontiers in Plant Science*, 4. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2013.00062>
215. Torbica, A. – Radosavljević, M. – Belović, M. – Djukić, N. – Marković, S. 2022. Overview of nature, frequency and technological role of dietary fibre from cereals and pseudocereals from grain to bread. *Carbohydrate Polymers*, 290, 119470. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119470>
216. Trappey, E. – Khouryieh, H. – Aramouni, F. – Herald, T. 2014. Effect of sorghum flour composition and particle size on quality properties of gluten-free bread. *Food science and technology international = Ciencia y tecnologia de los alimentos internacional*, 21. <https://doi.org/10.1177/1082013214523632>
217. Truong, V.-L. – Jeong, W.-S. 2022. Antioxidant and anti-inflammatory roles of tea polyphenols in inflammatory bowel diseases. *Food Science and Human Wellness*, 11(3), 502–511. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2021.12.008>
218. Tsatsaragkou, K. – Protonotariou, S. – Mandala, I. 2016. Structural role of fibre addition to increase knowledge of non-gluten bread. *Journal of Cereal Science*, 67, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2015.10.003>
219. Tu, Y. – Liu, F. – Guo, D. – Fan, L. – Zhu, Z. – Xue, Y. – Gao, Y. – Guo, M. 2016. Molecular characterization of flavanone 3-hydroxylase gene and flavonoid accumulation in two chemotyped safflower lines in response to methyl jasmonate stimulation. *BMC Plant Biology*, 16(1), 132. <https://doi.org/10.1186/s12870-016-0813-5>
220. Tyagi, A. – Kumar, S. – Raina, K. – Wempe, M. F. – Maroni, P. D. – Agarwal, R. – Agarwal, C. 2019. Differential effect of grape seed extract and its active

- constituent procyanidin B2 3,3"-di-O-gallate against prostate cancer stem cells. *Molecular Carcinogenesis*, 58(7), 1105–1117. <https://doi.org/10.1002/mc.22995>
221. Van Hung, P. – Binh, V. T. – Nhi, P. H. Y. – Phi, N. T. L. 2020. Effect of heat-moisture treatment of unpolished red rice on its starch properties and in vitro and in vivo digestibility. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.071>
222. Venkateswaran, K. – Elangovan, M. – Sivaraj, N. 2019. Chapter 2—Origin, Domestication and Diffusion of Sorghum bicolor. In C. Aruna, K. B. R. S. Visarada, B. V. Bhat, & V. A. Tonapi (Eds.), *Breeding Sorghum for Diverse End Uses* (pp. 15–31). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101879-8.00002-4>
223. Vera Hernández, P. F. – Mendoza Onofre, L. E. – Rosas Cárdenas, F. de F. 2023. Responses of sorghum to cold stress: A review focused on molecular breeding. *Frontiers in Plant Science*, 14. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2023.1124335>
224. Wang, C. – Zhou, L. – Zhang, G. – Xu, Y. – Zhang, L. – Gao, X. – Gao, J. – Jiang, N. – Shao, M. 2017. Optimal fertilization for high yield and good quality of waxy sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). *Field Crops Research*, 203, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2016.12.009>
225. Wang, L. – Lin, X. – Zhang, J. – Zhang, W. – Hu, X. – Li, W. – Li, C. – Liu, S. 2019. Extraction methods for the releasing of bound phenolics from *Rubus idaeus* L. leaves and seeds. *Industrial Crops and Products*, 135, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.003>
226. Wang, P. – Zhang, L. – Jiang, X. – Dai, X. – Xu, L. – Li, T. – Xing, D. – Li, Y. – Li, M. – Gao, L. – Xia, T. 2018. Evolutionary and functional characterization of leucoanthocyanidin reductases from *Camellia sinensis*. *Planta*, 247(1), 139–154. <https://doi.org/10.1007/s00425-017-2771-z>
227. Wang, Y.-H. – Upadhyaya, H. D. – Dweikat, I. 2016. 5—Sorghum. In M. Singh & H. D. Upadhyaya (Eds.), *Genetic and Genomic Resources for Grain Cereals Improvement* (pp. 227–251). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802000-5.00005-8>
228. Warren, C. M. – Jiang, J. – Gupta, R. S. 2020. Epidemiology and Burden of Food Allergy. *Current Allergy and Asthma Reports*, 20(2), 6. <https://doi.org/10.1007/s11882-020-0898-7>
229. Welch, R. W. – Mitchell, P. C. 2000. Food processing: A century of change. *British Medical Bulletin*, 56(1), 1–17. <https://doi.org/10.1258/0007142001902923>
230. Winchell, F. – Stevens, C. J. – Murphy, C. – Champion, L. – Fuller, Dorian Q. 2017. Evidence for Sorghum Domestication in Fourth Millennium BC Eastern Sudan: Spikelet Morphology from Ceramic Impressions of the Butana Group. *Current Anthropology*, 58(5), 673–683. <https://doi.org/10.1086/693898> Wu, G., Bennett, S. J., Bornman, J. F., Clarke, M. W., Fang, Z., & Johnson, S. K. (2017). Phenolic profile and content of sorghum grains under different irrigation managements. *Food Research International (Ottawa, Ont.)*, 97, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.04.030>
231. Xiong, Y. – Zhang, P. – Warner, R. D. – Fang, Z. 2019. Sorghum Grain: From Genotype, Nutrition, and Phenolic Profile to Its Health Benefits and Food

- Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18(6), 2025–2046. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12506>
232. Xiong, Y. – Zhang, P. – Warner, R. D. – She, S. – Johnson, S. – Fang, Z. 2020. HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS/MS qualitative analysis data and HPLC-DAD quantification data of phenolic compounds of grains from five Australian sorghum genotypes. *Data in Brief*, 33, 106584. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106584>
233. Yan, H. – Zhengbiao, G. U. 2010. Morphology of Modified Starches Prepared by Different Methods. *Food Research International*, 43, 767–772. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.11.013>
234. Yan, Z. – Zhong, Y. – Duan, Y. – Chen, Q. – Li, F. (2020). Antioxidant mechanism of tea polyphenols and its impact on health benefits. *Animal Nutrition*, 6(2), 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.aninu.2020.01.001>
235. Yang, H. – Xiao, L. – Yuan, Y. – Luo, X. – Jiang, M. – Ni, J. – Wang, N. 2014. Procyanidin B2 inhibits NLRP3 inflammasome activation in human vascular endothelial cells. *Biochemical Pharmacology*, 92(4), 599–606. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2014.10.001>
236. Zhang, B. – Zhang, Y. – Xing, X. – Wang, S. 2022. Health benefits of dietary polyphenols: Insight into interindividual variability in absorption and metabolism. *Current Opinion in Food Science*, 100941. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2022.100941>
237. Zhang, H. – Tsao, R. 2016. Dietary polyphenols, oxidative stress and antioxidant and anti-inflammatory effects. *Current Opinion in Food Science*, 8, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2016.02.002>
238. Zhang, Y. – Li, M. – Gao, H. – Wang, B. – Tongcheng, X. – Gao, B. – & Yu, L. (Lucy). 2019. Triacylglycerol, fatty acid, and phytochemical profiles in a new red sorghum variety (Ji Liang No. 1) and its antioxidant and anti-inflammatory properties. *Food Science & Nutrition*, 7(3), 949–958. <https://doi.org/10.1002/fsn3.886>
239. Zhishen, J. – Mengcheng, T. – Jianming, W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64(4), 555–559. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2)
240. Zhou, J. – Effiong, U. 2021. Isolated Pyridoxine Deficiency Presenting as Muscle Spasms in a Patient With Type 2 Diabetes: A Case Report and Literature Review. *The American Journal of the Medical Sciences*, 361(6), 791–794. <https://doi.org/10.1016/j.amjms.2020.10.027> Zhu, J.,
241. Zhu, J.–Zhao, W. – Li, R. – Guo, D. – Li, H. – Wang, Y. – Mei, W. – Peng, S. 2021. Identification and Characterization of Chalcone Isomerase Genes Involved in Flavonoid Production in *Dracaena cambodiana*. *Frontiers in Plant Science*, 12. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2021.616396>

11.PUBLIKÁCIÓK AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN



**DEBRECENI
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

Nyilvántartási szám: DEENK/443/2024.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Nagy Róbert

Doktori Iskola: Táplálkozás- és Élelmiszertudományi Doktori Iskola. Élelmiszertudományi doktori program

MTMT azonosító: 10078220

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (1)

1. **Nagy, R.**, Szöllősi, E., Bíró Molnár, P., Murányi, E., Czibalmos, R., Sipos, P.: Condensed tannin content and antioxidant activity of Hungarian sorghum varieties grown at Research Institute in Karcag.
Agrártud. Közl. 1, 155-160, 2021. ISSN: 1587-1282.
DOI: <http://dx.doi.org/10.34101/actaagrar/1/8467>

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

2. **Nagy, R.**, Kun-Nemes, A., Szöllősi, E., Bíró Molnár, P., Cziáky, Z., Murányi, E., Sipos, P., Gálné Remenyik, J.: Physiological potential of different Sorghum bicolor varieties depending on their bioactive characteristics and antioxidant potential as well as different extraction methods.
Heliyon. 10 (16), 1-17, 2024. ISSN: 2405-8440.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35807>
IF: 3.4 (2023)
3. **Nagy, R.**, Murányi, E., Bíró Molnár, P., Szepesi, J., Győri, Z., Veres, S., Gálné Remenyik, J., Sipos, P.: Assessment of Bioactive Profile of Sorghum Brans under the Effect of Growing Conditions and Nitrogen Fertilization.
Agriculture-Basel. 13 (4), 1-17, 2023. EISSN: 2077-0472.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/agriculture13040760>
IF: 3.3
4. **Nagy, R.**, Neji, C., Gálné Remenyik, J., Sipos, P.: Evaluation of functional properties of physically treated Sorghum flours and development of gluten-free Sorghum breads.
J. Microbiol. Biotech. Food Sci. 13 (3), 1-6, 2023. ISSN: 1338-5178.
DOI: <http://dx.doi.org/10.55251/jmbfs.9959>
IF: 0.6





5. **Nagy, R.**, Máthé, E., Csapó, J., Sipos, P.: Modifying Effects of Physical Processes on Starch and Dietary Fiber Content of Foodstuffs. *Processes*. 9 (1), 1-16, 2021. EISSN: 2227-9717.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/pr9010017>
IF: 3.352

Idegen nyelvű absztrakt kiadványok (3)

6. **Nagy, R.**, Gálné Remenyik, J., Sipos, P.: Rheological properties and nutritional value of sorghum flour and sorghum-based gluten-free bakery products.
In: Book of abstracts : VIII International Conference Sustainable Postharvest and Food Technologies - Inoptep 2023 and XXXV. Scientific-Professional Conference Processing and Energy in Agriculture - PTEP 2023. Eds.: Filip Kulić, Ivan Pavkov, National Society of Processing and Energy in Agriculture, Novi Sad, 85, 2023. ISBN: 9788675205814
7. **Nagy, R.**, Gálné Remenyik, J., Sipos, P.: Evaluation of factors influencing the bioactive compounds of red and white sorghum grains.
In: Wellmann International Scientific Conference : Book of Abstracts. Ed.: Orsolya Kiss, University of Szeged, Hódmezővásárhely, 65, 2022. ISBN: 9789633068601
8. **Nagy, R.**, Sipos, P.: Evaluation of starch gelatinization properties of sorghum and corn flours.
In: The International Conference of Food Physicists : Abstract Book, University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, Iasi, 60, 2020.

További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (1)

9. Törös, G., Prokisch, J., Peles, F., **Nagy, R.**, Nagy, J., Béni, Á.: The effect of sous-vide cooking on the antioxidant properties of oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus* L.).
Acta agrar. Debr. 2024 (1), 177-184, 2024. ISSN: 2416-1640.
DOI: <http://dx.doi.org/10.34101/ACTAAGRAR/1/13483>

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

10. Khalfalla, M., Zsombik, L., **Nagy, R.**, Győri, Z.: Promoting the elemental profile of sorghum grain: Driving factors affecting nutritional properties under nitrogen fertilizer conditions.
Heliyon. 10 (7), 1-21, 2024. ISSN: 2405-8440.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28759>
IF: 3.4 (2023)





Idegen nyelvű absztrakt kiadványok (1)

11. Törös, G., Béni, Á., Nagy, J., **Nagy, R.**, Peles, F., Prokisch, J.: Impact of sous-vide cooking on the antioxidant properties and β -glucan content of oyster (*Pleurotus ostreatus* L.) mushroom. In: ISPEC 14th International conference on agriculture, animal science & rural development: Proceedings book (Abstracts & Full Texts) / eds Banu Yücel, Seyithan Seydoşođlu, IKSAD Publishing House, Golbasi, 54-55, 2024. ISBN: 9786257720991

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 14,052

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 10,652

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

Debrecen, 2024.08.27.



12.KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek Dr. Sipos Péternek és Dr. Remenyik Juditnak a doktori képzés alatt nyújtott szakmai segítségért és útmutatásért. Továbbá köszönet illeti Dr. Veres Szilviát és a Debreceni Egyetem Mezőgazdasági, Élelmiszertudományi, és Környezetgazdálkodási Kar Alkalmazott Növénybiológiai Tanszék munkatársait, valamint a (Magyar Agrár- Élettudományi Egyetem) Karcagi Kutatóintézetének igazgatóját Dr. Zsembeli Józsefet, illetve Dr. Murányi Esztert a kutatási minták és agronómiai adatok biztosításáért. Az analitikai vizsgálatokban és elemzésekben nyújtott segítségért köszönetet szeretnék mondani a Komplex Rendszerek és Mikrobiom-innovációk Központjának munkatársainak Szöllősi Erzsébetnek, és Bíróné Molnár Piroskának és Dr. Kun-Nemes Andreának, valamint a Nyíregyházi Egyetem Műszaki és Agrártudományi Intézet Agrár- és Molekuláris Kutató- és Szolgáltató Csoport munkatársának Dr. Cziáky Zoltánnak. Emellett köszönetet szeretnék még mondani Dr. Bíró Atillának a nagyműszeres elemzésekben nyújtott szakmai segítségéért. Ezen kívül köszönetet szeretnék mondani Dr. Prokisch Józsefnek és a Nanofood Labornak, valamint Dr. Kovács Bélának és az Élelmiszertudományi Intézetnek a kutatás előremeneteléhez szükséges eszközök és labor használatának a biztosításáért. Végezetül (de nem utolsó sorban) köszönöm Dr. Győri Zoltánnak a publikációk elkészítésében és finanszírozásában nyújtott segítségéért és a képzés alatt nyújtott szakmai segítségért.

13.NYILATOZATOK

NYILATKOZAT

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem **Táplálkozás,- és Élelmiszertudományi** Doktori Iskola keretében készítettem, a Debreceni Egyetem doktori (Ph.D.) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2024.09.04

.....

a jelölt aláírása

NYILATKOZAT

Tanúsítom, hogy **Nagy Róbert** doktorjelölt 2020-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola keretében irányításommal/irányításunkkal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult, az értekezés a jelölt önálló munkája. Az értekezés elfogadását javaslom/javasoljuk.

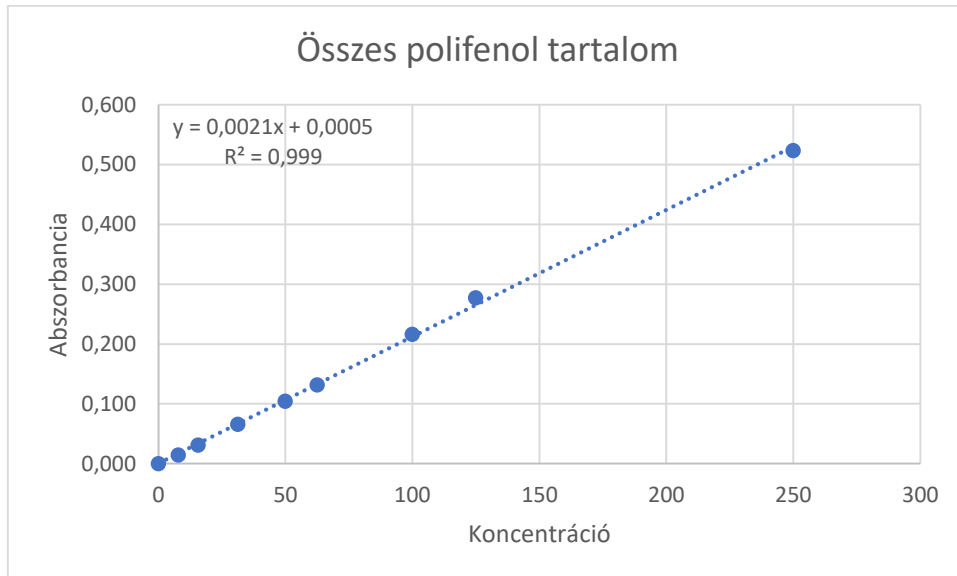
Debrecen, 2024. 09.04.

.....

a témavezető(k) aláírása

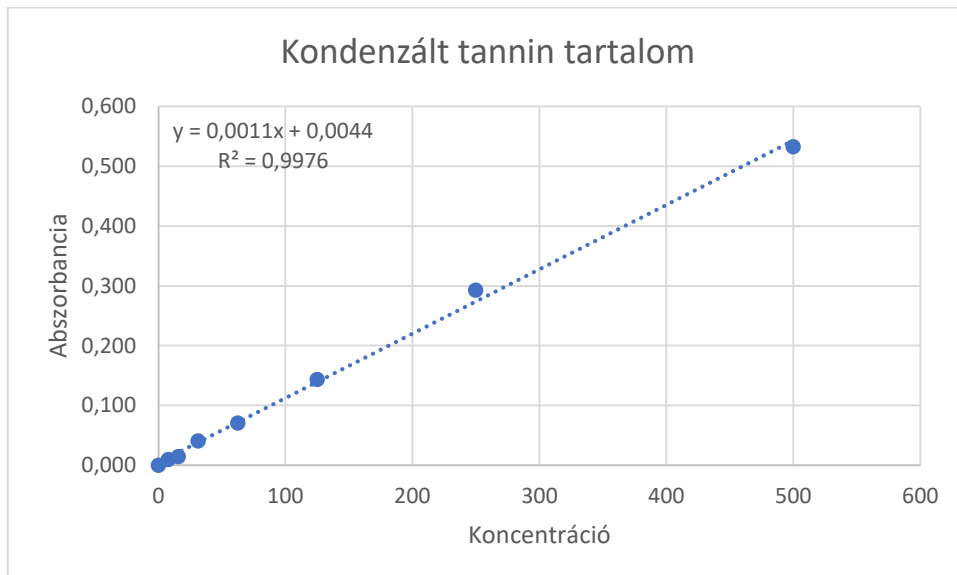
14.MELLÉKLETEK

1. melléklet: Összes polifenol tartalom meghatározás kalibrációs egyenese



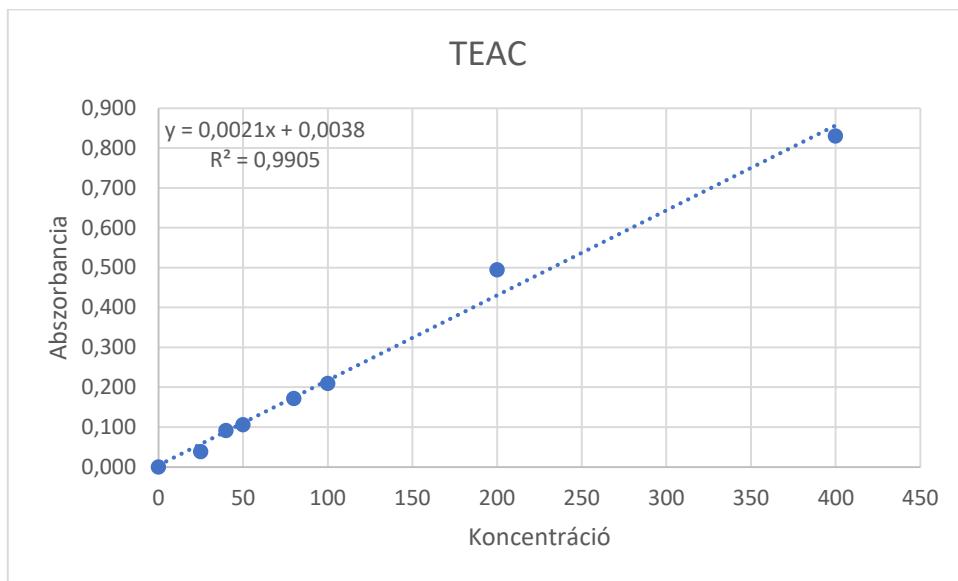
1. ábra: Összes polifenol tartalom mérés kalibrációs egyenes

2. melléklet: Kondenzált tannin tartalom meghatározás kalibrációs egyenese

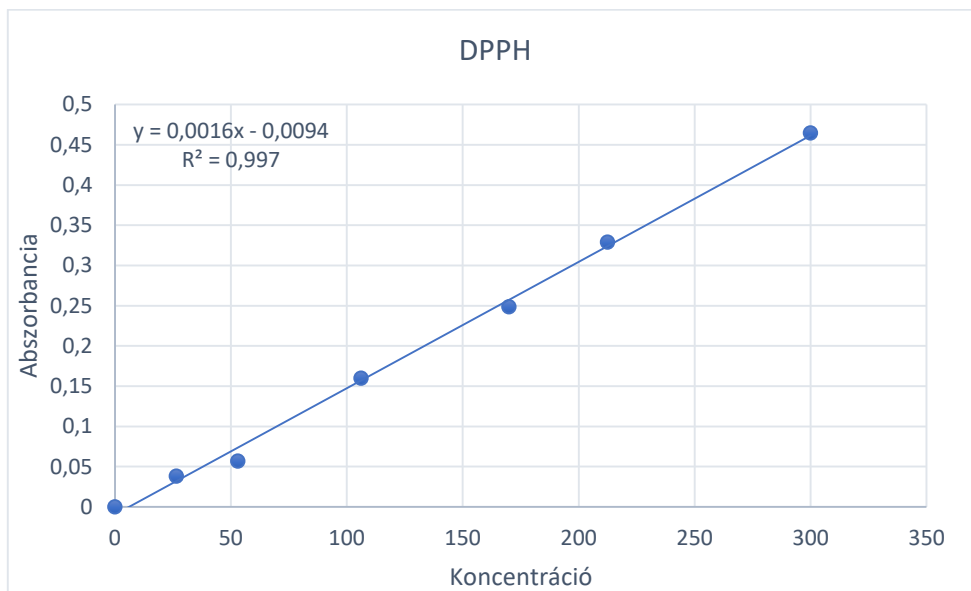


2. ábra: Kondenzált tannin tartalom mérés kalibrációs egyenese

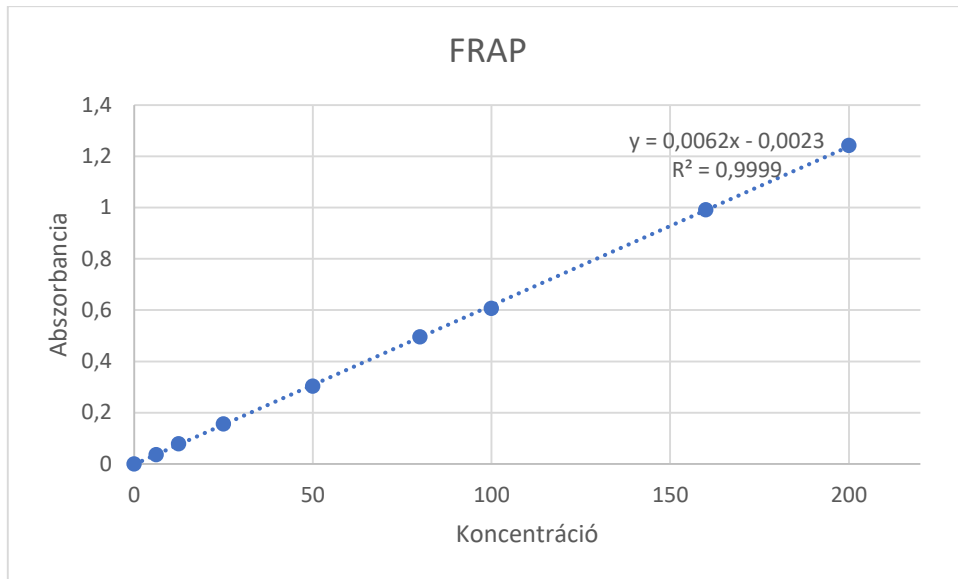
3. melléklet: Antioxidáns meghatározási módszerek kalibrációs egyenese



3. ábra: TEAC antioxidáns mérési módszer kalibrációs egyenese

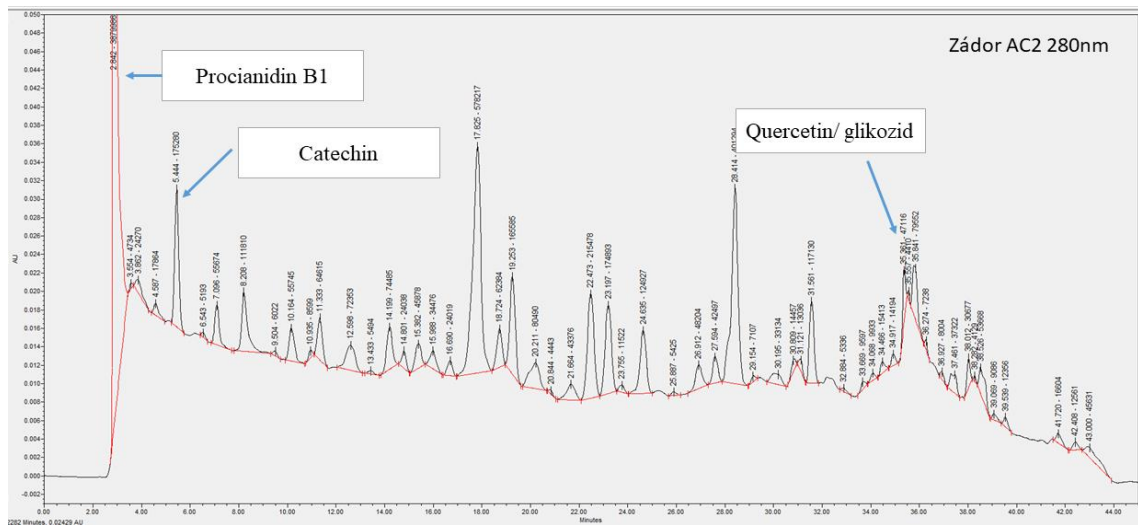


4. ábra: DPPH antioxidáns mérési módszer kalibrációs egyenese



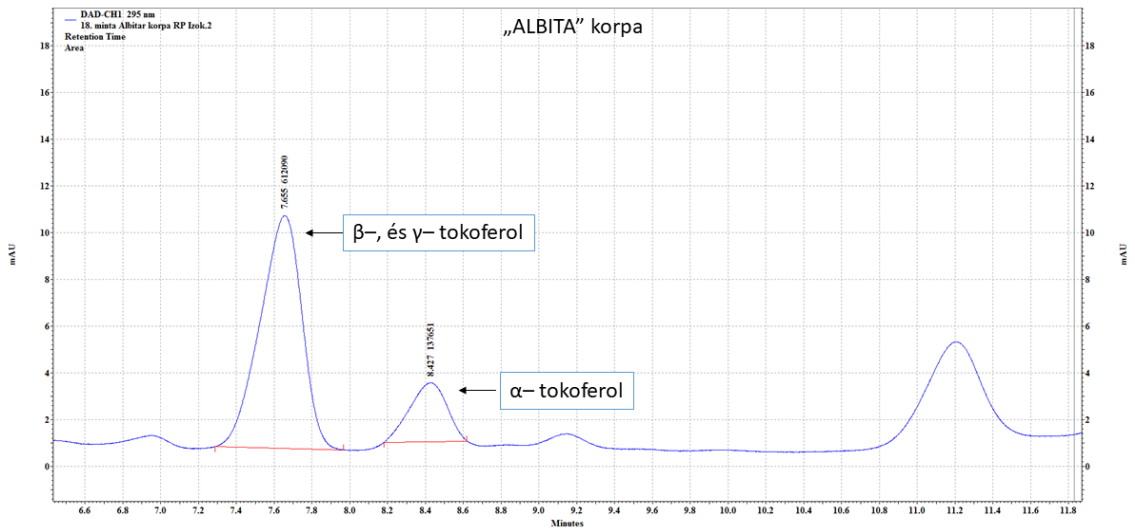
5. ábra: FRAP antioxidáns mérési módszer kalibrációs egyenese

4. melléklet: Zádor vörös fajta HPLC kromatogram, beazonosított flavonoid komponensekkel

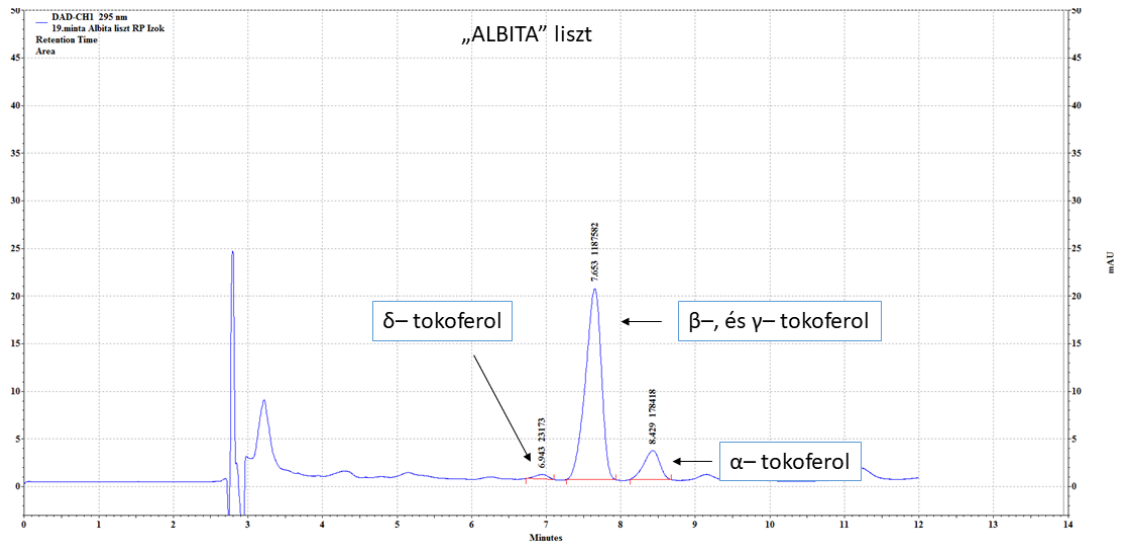


6. ábra: Zádor HPLC kromatogramja

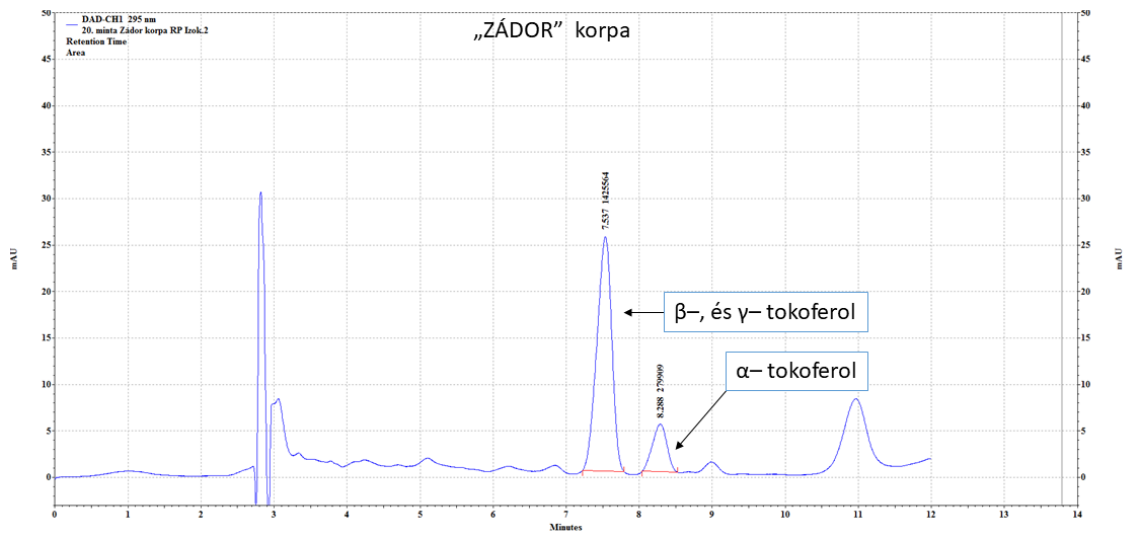
5. melléklet: Albita és Zádor fajták E vitamin HPLC kromatogramjai



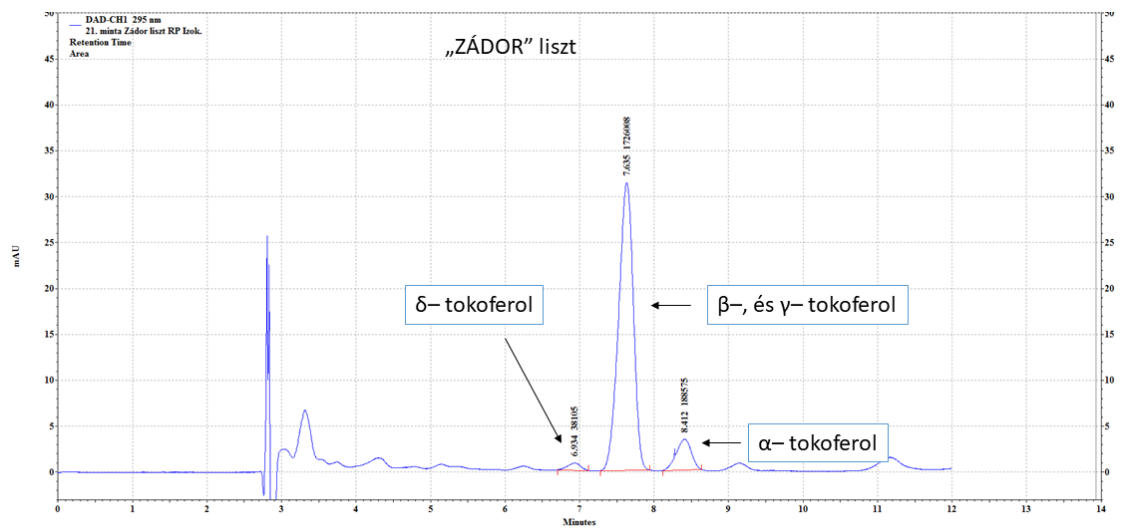
7. ábra: Albita korpa E vitamin kromatogram



8. ábra: Albita liszt E vitamin kromatogram



9. ábra: Zádor korpa E vitamin kromatogram



10. ábra: Zádor liszt E vitamin kromatogram