

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

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

Papp Nóra

Témavezetők: Dr. Szabó Zoltán és Dr. Hegedűs Attila



DEBRECENI EGYETEM
Kerpelyi Kálmán Doktori Iskola

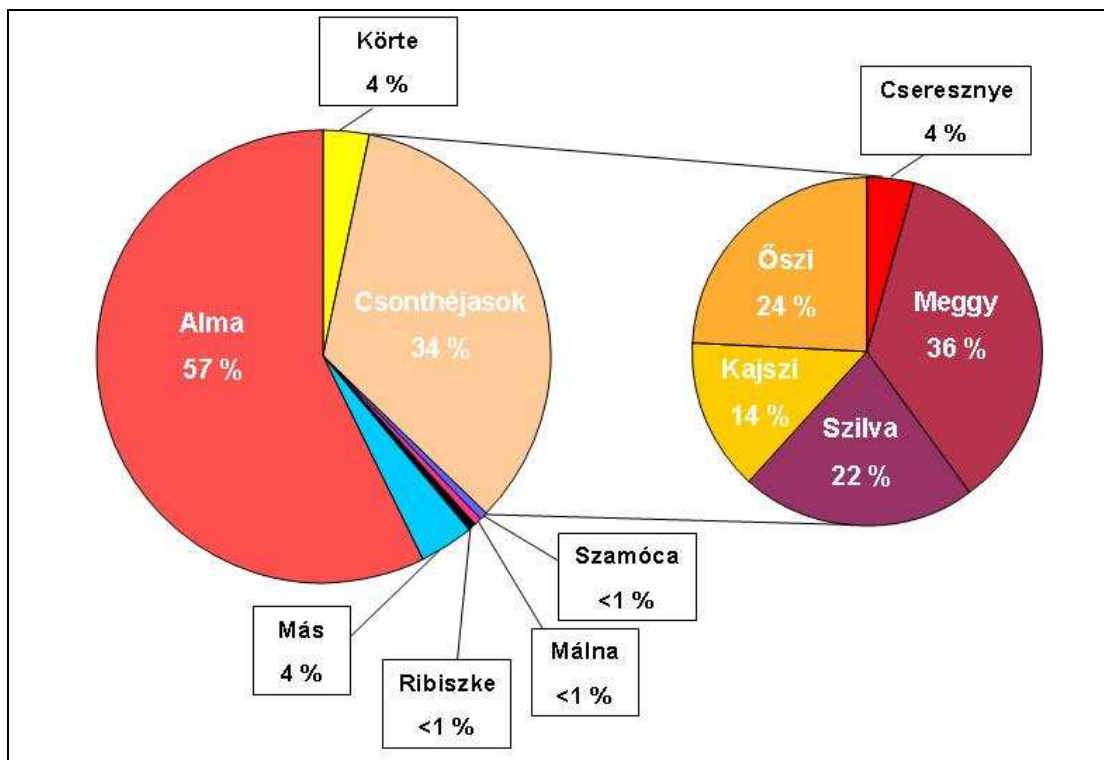
Debrecen, 2014

A DOLGOZAT ELŐZMÉNYEI ÉS CÉLKITŰZÉSEI

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

Az egészséges életmód részeként egyre nagyobb szerephez jutnak a gyümölcsöt tartalmazó élelmiszerek. Bizonyított tény, hogy a megfelelő mennyiségű zöldség- és gyümölcsfogyasztás segít az egészség megőrzésében, mégsem fogyasztunk ezekből eleget. A gyümölcsök kedvező egészségi hatásáért a bennük fellelhető közel 8000 fitokémikália additív és szinergista hatása felelős, ami segíthet a civilizációs betegségek megelőzésében [BLOCK *et al.*, 1992; LAW és MORRIS, 1998], ráadásul a természetes formában történő bevitel esetében nem kell félni a túladagolás veszélyétől sem. A nem megfelelő gyümölcsfogyasztásra megoldás lehet olyan, a fogyasztók által kedvelt élelmiszerek gyártása, melyeket szívesebben emelnek le a vásárlók az üzletek polcairól, mint egy friss almát, egy marék cseresznyét, és ezen felül egész évben rendelkezésre áll.

Az alma mellett a leginkább termesztett gyümölcsök (összesen közel 34 %-ban) a csonthéjasok (**1. ábra**). A csonthéjas gyümölcsökön belül meggytermesztésünk a legfontosabb, mely a gyümölcsök össztermésének 12 %-át adja, ezt követi az össztermés 8 %-át adó őszibarack-termesztés, majd a szilva- (7 %) és kajszitermesztés (5 %) [KSH, 2011]. Érdekes megjegyeznünk azonban, hogy bár az össztermés kisebb ezekből a gyümölcsökből, mint az almából, ezek felvásárlási átlagára jóval magasabb.



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

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



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

A termesztőknek a telepítés során hatalmas fajtaválaszték áll rendelkezésükre, melyből azt választják ki, amitől a legnagyobb gazdasági hasznot remélik. A feldolgozóipar egyelőre nem igazán ismerte fel a lehetőséget abban, hogy ne csak a faj, hanem a fajta kiválasztására is hangsúlyt fektessenek. Így növelhetnék termékeik eladhatóságát, hiszen számos kutatás bizonyította, hogy a gyümölcs fajok és azon belül a genotípusok között óriási különbségek vannak beltartalmi paraméterek tekintetében, melyeket főként genetikai tényezők, de a környezet is befolyásolhat. A bogyógyümölcsök kimagasló antioxidáns kapacitása régről ismert, így ezeket a gyümölcsöket előszeretettel használják ilyen termékek kialakításánál. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy a bogyógyümölcsök általában mind terméshozam, betakarítás, eltarthatóság szempontjából kevésbé ideálisak, mint a csonthéjas gyümölcsök. Így a kereskedelmi igények kielégítésére jó választás lehet olyan kimagaslóan nagy antioxidáns kapacitással rendelkező csonthéjas gyümölcsfajták termesztése, melyek amellet, hogy elérhetik a bogyós gyümölcsök antioxidáns kapacitását, rendelkeznek más mezőgazdasági, gazdasági előnyökkel is.

Ezért doktori munkám során célul tűztem ki:

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

A KUTATÁS MÓDSZEREI

Növényanyag

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

Csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitását befolyásoló tényezők vizsgálata

A gyümölcs kivonatokat magozott, de a héjától meg nem fosztott gyümölcsből készítettük. A homogenizálást tumixgéppel (Bosch MMR0800, Stuttgart, Németország; 350 W, 4 °C, 2 × 2 perc) végeztük, majd a gyümölcspépet centrifugáltuk (Mikro 22 R, Hettich Zentrifugen, Tuttlingen, Németország; 18750 g, 20 perc, 4°C), a vizsgálatokhoz a felülűszót használtuk. Szükség esetén az üleptített gyümölcshomogenizátumot eppendorf-csövekben -32 °C-on tároltuk. A mintákból két ismétlésben, három párhuzamosban mértünk.

Az összes antioxidáns kapacitás meghatározása FRAP módszerrel spektrofotometriás ($\lambda=593$ nm) úton történt [BENZIE és STRAIN, 1996]. Az eredményeket aszkorbinsavval készített kalibrációs görbe segítségével értékeltük ki. A vizsgált minták összes polifenol-tartalmának (TPC) meghatározása ($\lambda =760$ nm) SINGLETON és ROSSI [1965] alapján történt. A kalibrációs egyenest galluszsav segítségével vettük fel. A reakció során keletkező kékszínű vegyület mennyiségét fotometriásan ($\lambda =760$ nm) mértük.

A meggy antioxidáns kapacitásának, összes monomer antocianin- és flavonol-tartalmának jellemzése

A mérésekhez a mintákat liofilizáltuk (Scanvac CoolSafeTM 110-4, Lyngø, Dánia; -110 °C-os jégcsapda, 3-4 nap), és dörzsmozsárban elmorzsoztuk. A mintákat lezárt Falcon-csővekben, sötétben tároltuk. Az antioxidáns kapacitás mérése során a mintákat Milli-Q vízzel, a monomer antocianin- és flavonol-tartalom méréséhez a liofilizált mintákat metanol:víz:hangyasav (60:39:1 v/v%) oldattal extraháltuk. Mintánként három párhuzamos kivonást készítettünk. A minták homogenizálását vortexeléssel segítettük, és egy órára hűtött ultrahangos vízfürdőbe helyeztük őket. Mivel a minták kis mennyiségben tartalmaztak vízben nem oldódó komponenseket is, az extraktumokat centrifugálással (Mikro 22 R; 8000 g, 10 perc, 4 °C) üleptítettük, majd a felülúszót új csövekbe pipettáztuk. Az így nyert mintákat a mérésekig -32 °C-on tároltuk.

A fent említett FRAP és TPC módszereken kívül a minták összes antioxidáns kapacitását *MILLER és mtsai.* [1993] alapján is meghatároztuk TEAC módszerrel. Az antioxidáns hatású vegyületek következtében létrejövő színváltozást 734 nm-en mértük. A víz- (ACW) és zsírolható (ACL) antioxidáns kapacitás mérése fotokemilumineszcencia elvén történt [*POPOV és LEWIN*, 1994; *POPOV és LEWIN*, 1996]. A mérés menete a gyártó cég (Analytic Jena) által kiadott dokumentációban megfogalmazottak alapján történt.

A minták flavonol-tartalmát ($\lambda=415$ nm) *WOISKY és SALATINO* [1998] alumínium-klorid kolorimetrikus módszere szerint mértük. A TMAC mérést liofilizált mintából, két eltérő kémhatáson (pH 1,0 és pH 4,5), illetve két különböző hullámhosszon (520 és 700 nm-en) végeztük el [*LEE et al.*, 2005].

A meggy fő polifenol komponenseinek azonosítása HPLC-DAD-ESI-QTOF kapcsolt rendszerrel

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

oldatokat 0,22 μm -es pórusátmérőjű membránszűrőn átszűrtük. Mintánként két párhuzamos kivonást végeztünk.

A polifenolok elválasztása és azonosítása a BCE Alkalmazott Kémia Tanszéken kidolgozott módszer alapján történt [ABRANKÓ *et al.*, 2011; ABRANKÓ *et al.*, 2012]. A folyadékkromatográfiás elválasztáshoz, ultraibolya- és látható fény hullámhossz tartományban (UV-VIS) történő detektálásához diódasoros detektorral felszerelt Agilent 1200 (Agilent, Németország) HPLC készüléket használtunk fordított fázisú kromatográfiával, C18-as Phenomenex Kinetex oszloppal. A polifenolok ionizációja és detektálása ESI-QTOF (Agilent 6530 QTOF, Németország) tömegspektrométerrel történt. A készüléket pozitív ionizációs módban használtuk.

A meggy antioxidáns kapacitással rendelkező polifenoljainak azonosítása

Az antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok azonosításhoz a liofilizált mintákat gömblombikba mértük. A mintákból négyszer végeztünk mágneses keverővel való keverés mellett etilacetátos extrakciót reflux alatt. Az etilacetátos extraktumról az oldószert evaporáltuk, és a száraz extraktumot metanollal oldottuk vissza. A megmaradt mintát metanol:víz:hangyasav (60:39:1 v/v %) oldattal átmostuk centrifuga csövekbe, majd 50 ml-re jelre töltöttük. A mintákat egy órára hűtött ultrahangos vízfürdőbe helyeztük, majd papírszűrőn átszűrtük. Az oldószert evaporáltuk, majd a mintát metanolban oldottuk vissza. Végül mindkét oldatot 0,45 μm -es pórusátmérőjű membránszűrőn szűrtük át.

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

hosszú, 0,5 mm belső átmérőjű reakció cellában reagált a mintában levő antioxidánsokkal, melynek eredményeként 734 nm-en egy „inverz” kromatogramot kaptunk.

EREDMÉNYEK

Csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitását befolyásoló tényezők vizsgálata

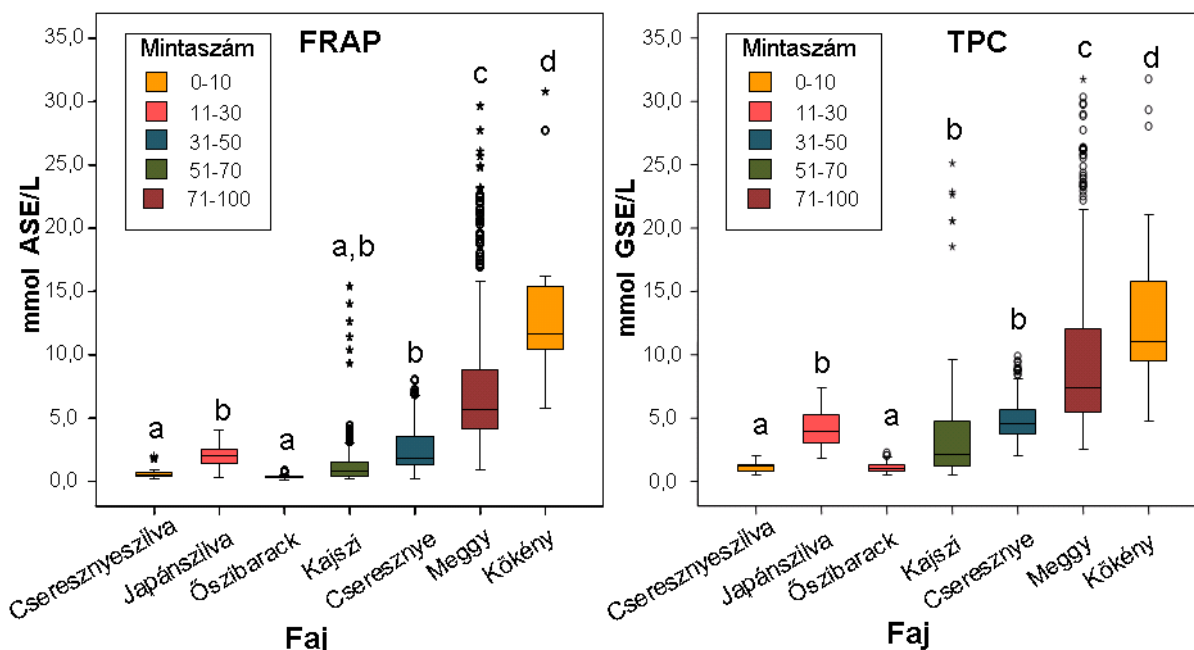
Munkánk során szeretnénk volna megvizsgálni, milyen tényezők (környezeti és genetikai) befolyásolják a csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitását. Az exogén tényezők vizsgálatához néhány reprezentatív fajt és fajtát választottunk ki. Szeretnénk volna megtudni, hogy a különböző években, a különböző mezőgazdasági gyakorlattal és termőtalajjal rendelkező termőhelyekről, valamint a lombkorona különböző részeiről szedett minták között tapasztalható-e szignifikáns különbség antioxidáns kapacitás tekintetében.

Két évben vizsgáltuk 14 kajszifajta, valamint négy éven keresztül 12 meggyfajta antioxidáns kapacitását. Eredményeink alapján elmondható, hogy a vizsgált paraméterekre nem volt szignifikáns hatással az évjárat.

Három kajszi- és három meggyfajta esetében lehetőségünk nyílt összehasonlítani a termőhely hatását a gyümölcsök antioxidáns kapacitására. A szakirodalomban fellelhető adatokhoz hasonlóan [*DRAGOVIC-UZELAC et al., 2007; MUNZUROGLU et al., 2003*] a termőhelyek között kis, nem szignifikáns különbségeket tapasztaltunk.

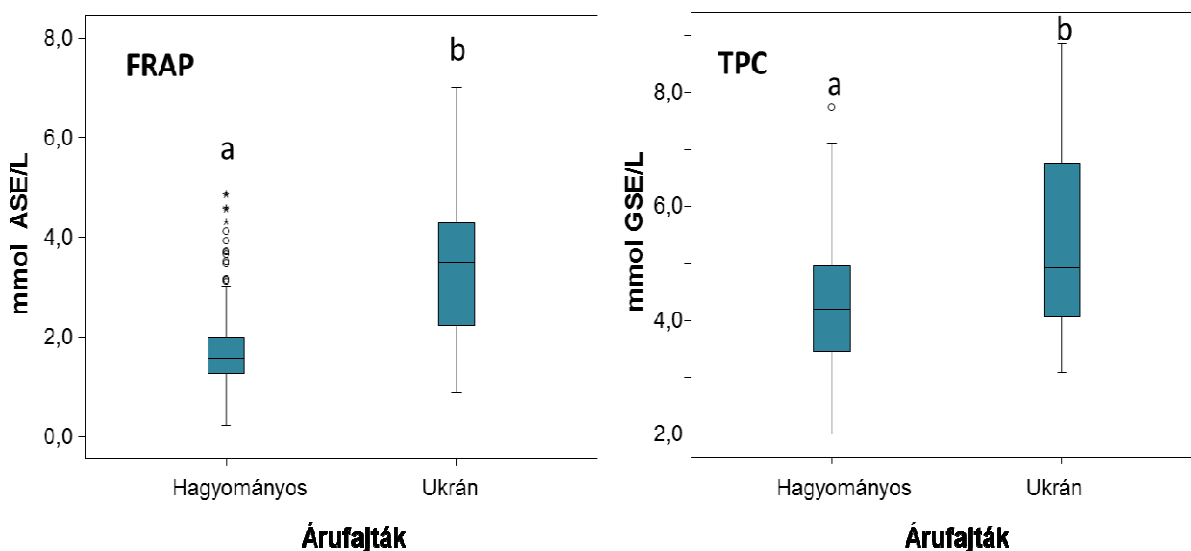
Hét meggyfajta esetében hasonlítottam össze a lombkorona külső és belső részéről származó mintákat. A vasredukáló képességen alapuló FRAP módszerrel meghatározott értékek átlagosan 5 %-kal voltak nagyobbak a külső lombkoronából vett mintákban a belülről szedettekhez képest. A lombkoronán belüli elhelyezkedés szignifikánsan nem befolyásolta a minták antioxidáns kapacitását.

Több éven keresztül, összesen 138 genotípus vizsgálata alapján elmondható, hogy átlagosan az őszibarack rendelkezett a legkisebb in vitro antioxidáns kapacitással, melyet a cseresznyeszilva, kajszi, japánszilva, cseresznye, meggy és végül a kökény követett (3. ábra).



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

Általánosságban elmondható, hogy a nagyobb variabilitás a fajokon belül a kiemelkedően nagy értékekkel rendelkező fajtáknak volt köszönhető. Kajszi esetében a legnagyobb antioxidáns kapacitással rendelkező Preventa FRAP-értéke elérte a korábban vizsgált piros ribiszkében tapasztalt értékeket [Hegedűs et al., 2008]. Az előbb említett genotípus termesztésbe vonása többek között kajszi himlővírusra való érzékenysége, vagy a kiegyenlítetlen terméshozama miatt nem javasolt, reményeink szerint azonban nemesítési alapanyagként felhasználható lesz a kajszi antioxidáns kapacitásának javítása érdekében. Általánosságban elmondható, hogy az új francia nemesítésű kajszifajták, mint például a ‘Perle Cot’, ‘Sweet Cot’ és ‘Yellow Cot’ kisebb értékekkel, míg a régi magyar tájfajták (‘Ceglédi arany’, ‘Ceglédi óriás’, ‘Gönci magyarkajszi’ és ‘Mandulakajszi’) átlag feletti antioxidáns kapacitással rendelkeztek. A magyar cseresznyefajták, mint például a ‘Germersdorfi 3’, ‘Katalin’ vagy ‘Linda’ gyümölcseiben kisebb antioxidáns kapacitást tapasztaltunk (4. ábra). Az ukrán fajtakörbe tartozó, nagy antioxidáns kapacitással rendelkező cseresznyék általában sötétebb színűek voltak [HEGEDŰS et al., 2013].



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

A külföldi kutatásokban nagy antioxidáns kapacitásúként említett ‘Újfehértói fürtös’ a magyar fajtaválasztékkal összehasonlítva átlagos antioxidáns kapacitással rendelkezik [KIRAKOSYAN *et al.*, 2009]. Általában a sötét színű, nagy antocianin-tartalmú fajták, mint a ‘Csengődi’, ‘Érdi jubileum’, ‘Fanal’, ‘Oblacsinszka’, ‘Sárándi’ vagy a Cigánymeggyek nagy antioxidáns kapacitásúak is. Ezzel ellentétben a világosabb hússzínű, kereskedelmi árufajtáink, mint a ‘Debreceni bőtermő’, ‘Érdi bőtermő’, ‘Korai pipacs’ és Pándy megyek kisebb antioxidáns kapacitásúak. Ezek alapján érdekesnek tűnik a ‘Pipacs 1’ kiugróan nagy antioxidáns kapacitása, hiszen ez egy *amarella* típusú, világos héj- és hússzínű fajta, melyet desszertmeggyként használtak, mivel nem festette meg a süteményeken található krémet. A ‘Pipacs 1’ fajtának kiemelkedő antioxidáns kapacitását először a mi kutatócsoportunk írta le [PAPP *et al.*, 2010].

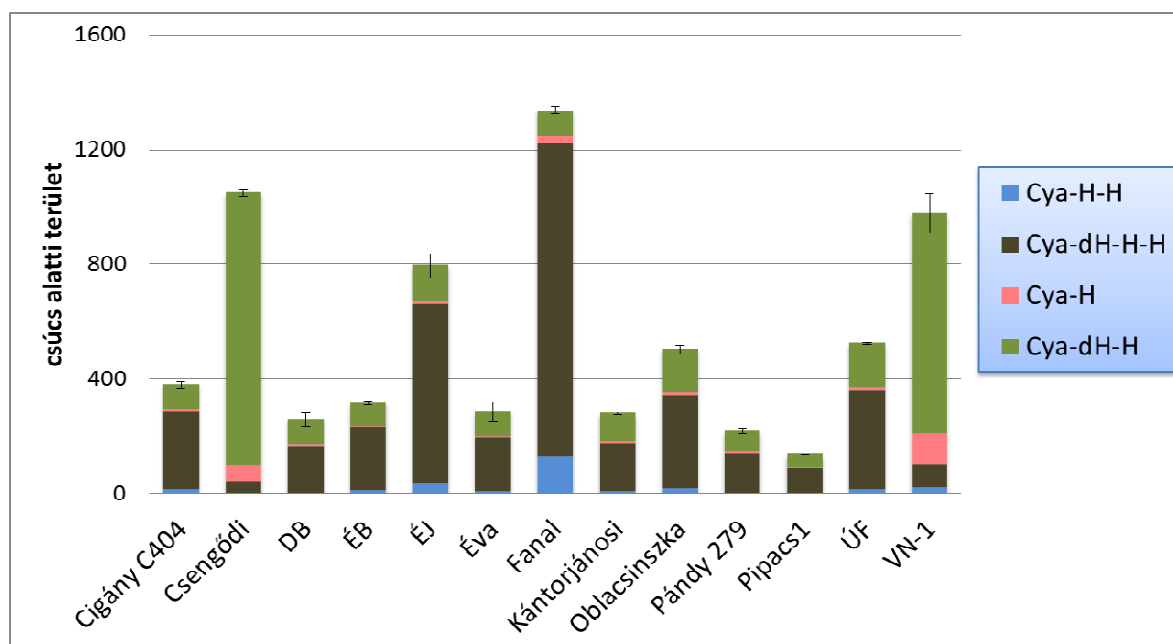
Eredményként elmondhatjuk, hogy sikerül néhány olyan fajtát/genotípust azonosítanunk, melyek kiemelkedő *in vitro* antioxidáns kapacitásuk alapján ajánlhatók funkcionális élelmiszerek kialakításához. Ilyenek a ‘Preventa’ kajszli, ‘Fanal’ és ‘Pipacs 1’ meggyfajták, egy szelektált feketecseresznye klón, néhány ukrán cseresznyefajta és az S2 kökény genotípus.

A meggyfajták fő polifenol komponenseinek azonosítása és a vizsgált meggyfajták gyümölcsére jellemző polifenol-összetétel összehasonlítása

Mivel a biológiai elérhetőséget, vagyis hogy az elfogyasztott komponensek közül mennyi és milyen formában képesek felszívódni, befolyásolja a polifenolok pontos szerkezete [HOLLMAN *et al.*, 1999], szeretnénk volna feltérképezni a magyar meggyfajták flavonoid mintázatbeli különbségeit. A polifenol komponensek azonosításához HPLC-DAD-ESI-QTOF tömegspektrométert használtunk ionforrásban történő fragmentációval, miután a tömegspektrométerben található kvadrupól nem szolgált tömegszűrőként.

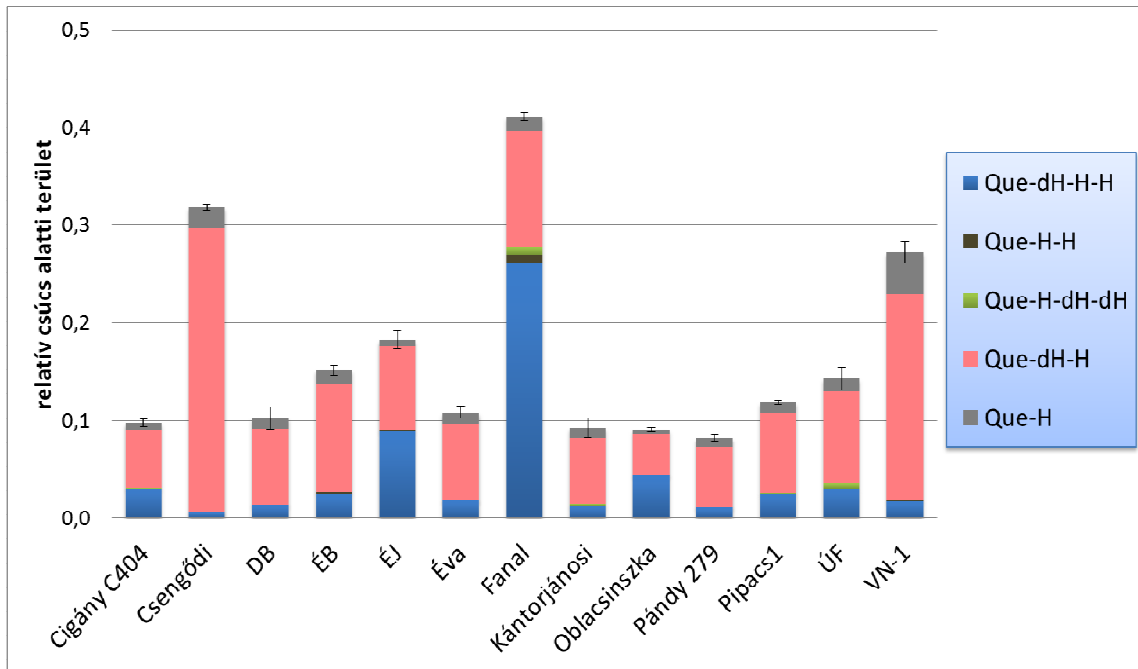
Az általunk használt adatbázis alapján [ABRANKÓ *et al.*, 2012] öt kvercetin-, egy izoramnetin-, négy genisztein-, négy cianidin- és egy kempferol-glikozidot feltételelesen azonosítottunk, melyek közül a rutin (Que-dH-H), a genisztin (Gen-H), genisztein (Gen) és a cianidin-3-O-glükózid azonosítását sztenderd segítségével is megerősítettük. Továbbá manuális keresés eredményeként klorogénsav-, kumarinsav- és flavan-3-ol-származékokat találtunk a vizsgált fajtákban.

A gyümölcsök a legnagyobb mennyiségben jelenlevő cianidin-származék alapján két csoportra oszthatók. A ‘Csengődi’ és VN-1 genotípusok gyümölcsében a legfőbb cianidin-származék a Cya-dH-H, míg a többiben a Cya-dH-H-H-származék dominál (5. ábra).



5. ábra. A vizsgált meggyek feltételelesen azonosított cianidin-származékainak csúcs alatti területe. (DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, Úf: Újfehértói fűrtös)

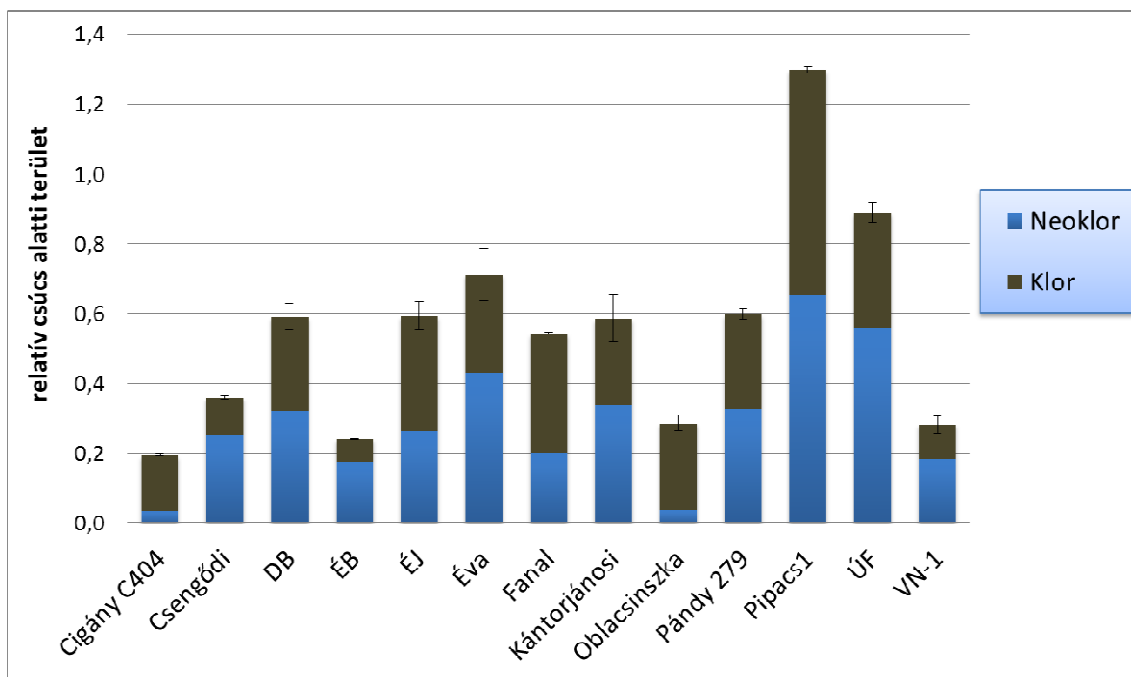
A kvercetinmintázat alapján három csoportot különböztethetünk meg. A minták többségében a Que-dH-H, a 'Fanal' megyyben a Que-dH-H-H a legnagyobb mennyiségben jelenlevő származék, az 'Érdi jubileum' és 'Oblacsinszka' fajtákban közel azonos mennyiségben található meg ez a két komponens (6. ábra).



6. ábra. A vizsgált megyyek feltételesen azonosított kvercetin-származékainak relatív csúcs alatti területe.

(DB: Debreceni bőtermő, ÉB: Érdi bőtermő, ÉJ: Érdi jubileum, ÚF: Újfehértói fürtös)

A mintákat klorogénsav-mintázatuk alapján két csoportra oszthatjuk. A 'Cigánymeggy C404' és 'Oblacsinszka' megyyekben a klorogénsav nagyobb mennyiségben fordul elő, mint a neoklorogénsav, míg a többi mintára ennek ellenkezője volt jellemző (7. ábra).



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

A vizsgált meggyek közül öt kimutatható mennyiségben nem tartalmazott geniszteint, míg nyolc meggyfajta igen. Ezek közül kiemelendő a ‘Pipacs 1’, mely szignifikánsan a legnagyobb mennyiségben tartalmazott genisztein-származékokat.

A vizsgált meggyek in vitro antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok azonosítása

Az in vitro antioxidáns kapacitással rendelkező polifenolok azonosítását a spanyolországi Jaéni Egyetem Szerves és Szervetlen Kémia Tanszékén végeztem. A vizsgálatokhoz tizenegy genotípus (‘Cigánymeggy C404’, ‘Csengődi’, ‘Debreceni bőtermő’, ‘Érdi bőtermő’, ‘Érdi jubileum’, ‘Éva’, ‘Kántorjános 3’, ‘Oblacsinszka’, ‘Pipacs 1’, ‘Újfehértói fürtös’ és VN-1) liofilizált mintáját használtuk fel.

A Jaéni Egyetem Szerves és Szervetlen Kémia Tanszékén rendelkezésre állt egy már korábban kidolgozott on-line módszer. Munkánk első részében a rendelkezésemre álló módszer átalakítása és a megfelelő minta-előkészítés kidolgozása volt a célunk meggy mintamatrixra. Később a kidolgozott módszerrel összehasonlítottuk a vizsgált tizenegy mintát,

majd ioncsapdás tömegspektrométer segítségével azonosítottuk az in vitro antioxidáns kapacitással rendelkező komponenseket.

A negatív csúcsmagasságok alapján elmondhatjuk, hogy a meggyek összes antioxidáns kapacitásáért körülbelül 30 %-ban tehető felelőssé a klorogénsavak, 20 %-ban a procianidinek, 25-30 %-ban az antocianinok (mely valószínűsíthetően a nagy antocianin-tartalmú, morello fajtáknál jóval nagyobb mértékű is lehet), míg a többi komponens egyenként 10 % alatt volt felelős a kialakított tulajdonságért. A flavonoid mintázatban megfigyelt különbségeket (jellemző klorogénsav- vagy cianidin-származék) mind a szabadgyöksemlegesítő-képesség alapján ioncsapdás, mind a repülési idő tömegspektrométerrel mért eredmények megerősítették.

AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI HASZNOSÍTHATÓSÁGA

Magyarországon a természeti adottságok kedveznek a gyümölcstermesztésnek, az alma után a csonthéjas gyümölcsök termesztése a legjelentősebb. A nemesítők munkájának köszönhetően számos fajta áll a termesztők rendelkezésére, melyek mellett a vadon növény genotípusok, elfeledett tájfajták is bővítik a Magyarországon rendelkezésre álló fajtasortimentet. Ezek megismerése, felkutatása véleményem szerint kulcskérdés lehet a jövőre nézve, hiszen a különleges, egészségmegőrzésben növekvő szerephez jutó, gyümölcsalapú készítményekre egyre nagyobb az igény. Munkánkkal az ilyen gyümölcsalapú készítmények előállításához szükséges előzetes felméréseket kívántuk elvégezni. Mindez segíthet olyan csonthéjas gyümölcsfajták/-genotípusok kiválasztásában, melyek egészségi hatása kiemelkedő, esetleg funkcionális nemesítési alapanyagként jól hasznosíthatók.

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

A csonthéjas gyümölcsök antioxidáns kapacitását döntő mértékben a genotípus határozza meg. Eredményeink alapján kijelenthetjük, hogy a bioaktív komponensekben gazdag, gyümölcsalapú termékek gyártásához elengedhetetlen nemcsak a faj, de a

fajta/genotípus minél körültekintőbb megválasztása is. Ilyen termékekhez alapanyagként ajánlhatjuk például a 'Kutuzovka', Preventa, 'Fanal' és 'Pipacs 1' fajtákat.

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

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

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

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

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

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

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

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

FELHASZNÁLT IRODALOM

- Abrankó L., García-Reyes J. F., Molina-Díaz A. (2011): In-source fragmentation and accurate mass analysis of multiclass flavonoid conjugates by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 46 (5) 478-488. p.
- Abrankó L., García-Reyes J. F., Molina-Díaz A. (2012): Systematic bottom-up approach for flavonoid derivative screening in plant material using liquid chromatography high-resolution mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403 (4) 995-1006. p.
- Benzie I. F. F., Strain J. J. (1996): The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, 239 (1) 70-76. p.
- Block G., Patterson B., Subar A. (1992): Fruit, vegetables, and cancer prevention: A review of the epidemiological evidence. *Nutrition and Cancer*, 18 (1) 1-29. p.
- Dragovic-Uzelac V., Levaj B., Mrkic V., Bursac D., Boras M. (2007): The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region. *Food Chemistry*, 102 (3) 966-975. p.
- Exarchou V., Fiamegos Y. C., van Beek T. A., Nanos C., Vervoort J. (2006): Hyphenated chromatographic techniques for the rapid screening and identification of antioxidants in methanolic extracts of pharmaceutically used plants. *Journal of Chromatography A*, 1112 (1-2) 293-302. p.
- Harnly J. M., Bhagwat S., Long-Ze L. (2007): Profiling methods for the determination of phenolic compounds in foods and dietary supplements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389 (1) 47-61. p.
- Hegedűs A., Balogh E., Engel R., Sipos B. Z., Papp J., Blázovics A., Stefanovits-Bányai E. (2008): Comparative nutrient element and antioxidant characterization of berry fruit species and cultivars grown in Hungary. *HortScience*, 43 (6) 1711-1715. p.
- Hegedűs A., Taller D., Papp N., Szikriszt B., Ercisli S., Halász J., Stefanovits-Bányai É. (2013): Fruit antioxidant capacity and self-incompatibility genotype of Ukrainian sweet cherry (*Prunus avium* L.) cultivars highlight their breeding prospects. *Euphytica*, 191 (1) 153-164. p.
- Hollman P. C. H., Bijlsman M. N. C. P., Van Gameren Y., Cnossen E. P. J., De Vries J. H. M., Katan M. B. (1999): The sugar moiety is a major determinant of the absorption of dietary flavonoid glycosides in man. *Free Radical Research*, 31 (6) 569-573. p.
- Hrotkó K. Cseresznye és meggy. Budapest: Mezőgazda Kiadó, 2003.
- Kirakosyan A., Seymour E. M., Llanes D. E. U., Kaufman P. B., Bolling S. F. (2009): Chemical profile and antioxidant capacities of tart cherry products. *Food Chemistry*, 115 (1) 20-25. p.
- KSH (2011): A fontosabb gyümölcsfélék termesztése és felhasználása (2009–). *Központi Statisztikai Hivatal, Budapest*, p.
- Law M. R., Morris J. K. (1998): By how much does fruit and vegetable consumption reduce the risk of ischaemic heart disease? *European journal of clinical nutrition*, 52 (8) 549-556. p.
- Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. E. (2005): Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 88 1269-1278. p.
- Miller N. J., Rice-Evans C., Davies M. J., Gopinathan V., Milner A. (1993): A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clinical Science*, 84 (4) 407-412. p.

- Munzuroglu O., Karatas F., Geckil H. (2003): The vitamin and selenium contents of apricot fruit of different varieties cultivated in different geographical regions. *Food Chemistry*, 83 (2) 205-212. p.
- Papp N., Szilvássy B., Abrankó L., Szabó T., Pfeiffer P., Szabó Z., Nyéki J., Ercisli S., Stefanovits-Bányai É., Hegedűs A. (2010): Main quality attributes and antioxidants in Hungarian sour cherries: Identification of genotypes with enhanced functional properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 45 (2) 395-402. p.
- Pérez-Bonilla M., Salido S., van Beek T. A., Linares-Palomino P. J., Altarejos J., Nogueras M., Sánchez A. (2006): Isolation and identification of radical scavengers in olive tree (*Olea europaea*) wood. *Journal of Chromatography A*, 1112 (1-2) 311-318. p.
- Popov I. N., Lewin G. (1994): Photochemiluminescent detection of antiradical activity.2. Testing nonenzymic water-soluble antioxidants. *Free Radical Biology and Medicine*, 17 (3) 267-271. p.
- Popov I. N., Lewin G. (1996): Photochemiluminescent detection of antiradical activity .4. Testing of lipid-soluble antioxidants. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 31 (1-2) 1-8. p.
- Singleton V. L., Rossi J. A., Jr. (1965): Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic- Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16 (3) 144-158. p.
- Veres Z., Domokos-Szabolcsy É., Koroknai J., Dudás L., I. H., Nyéki J., Fári M. G. (2003): Hungarian fruits and vegetables of high antioxidant activity as functional foods (Review article). *International Journal of Horticultural Science*, 9 13-21. p.
- Woisky R., Salatino A. (1998): Analysis of propolis: some parameters and procedures for chemical quality control. *Journal of Apicultural Research*, 37 99-105. p.

PUBLIKÁCIÓK AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN



DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR
PUBLIKÁCIÓK



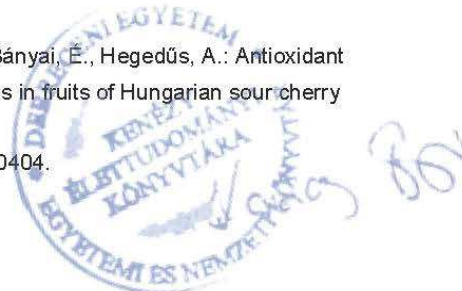
Iktatószám: DEENKÉTK/382/2014.
Tételszám:
Tárgy: PhD Publikációs Lista

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

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

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

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





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

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

További Közlemények

Idegen nyelvű közlemény(ek) hazai folyóiratban (6)

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





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

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 4,371

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

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, 2014.11.17.

