

**SZENT ISTVÁN EGYETEM
ÉLELMISZERTUDOMÁNYI KAR**

**KAJSZIGYÜMÖLCSÖK (*Prunus armeniaca* L.) POLIFENOL
KÉSZLETÉNEK ÁTFOGÓ TÖMEGSPEKTROMETRIÁS
FELTÉRKÉPEZÉSÉRE**

NAGY ÁDÁM

Doktori (Ph.D.) értekezés

Készült:

Szent István Egyetem
Élelmiszertudományi Kar
Alkalmazott Kémia Tanszék

Budapest, 2016

A doktori iskola

Megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

Tudományága: Élelmiszertudományok

Vezetője: **Dr. Vatai Gyula**

Egyetemi tanár

Szent István Egyetem,

Élelmiszertudományi Kar,

Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

Témavezető: **Dr. Abrankó László**

-2014. január 31-ig

Egyetemi docens

Budapesti Corvinus Egyetem,

Élelmiszertudományi Kar,

Alkalmazott Kémia Tanszék

2014. február 1-től

Tudományos főmunkatárs MS Proteomika Kutatócsoport

Szerves Kémiai Intézet Természettudományi Kutatóközpont

Magyar Tudományos Akadémia

A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Szent István Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.



.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Szent István Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács 2016. évi február 17-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi Bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Dr. Biacs Péter, Dsc.

Tagjai

Nagyné Dr. Sárdi Éva, DSc.

Dr. Lelik László, CSc.

Halász Júlia, PhD.

Dr. Németh Zsolt István, PhD.

Opponensek

Dr. Lugasi Andrea, PhD.

Dr. Hofmann Tamás, PhD.

Titkár

Papp Nóra, PhD.

TARTALOM JEGYZÉK

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | BEVEZETÉS | 11 |
| 2 | IRODALMI ÁTTEKINTÉS | 13 |
| 2.1 | Kajszi (<i>Prunus armeniaca</i> L.) | 13 |
| 2.1.1 | Eredete | 13 |
| 2.1.2 | Termesztése és értékesítése | 14 |
| 2.1.3 | Beltartalmi értékei..... | 15 |
| 2.1.4 | Felhasználása | 17 |
| 2.2 | Polifenolok / Fenolos komponensek | 17 |
| 2.2.1 | Definíciója | 17 |
| 2.2.2 | Osztályaik és előfordulásuk | 19 |
| 2.2.3 | Növényekben betöltött szerepük..... | 24 |
| 2.2.4 | Bioszintézisük..... | 25 |
| 2.2.5 | Élettani hatásai és metabolizmusuk: | 29 |
| 2.2.6 | A kajsziiban előforduló fenolos komponensek | 33 |
| 2.2.7 | Minőségi és mennyiségi meghatározási technikáik:..... | 34 |
| 3 | CÉLKITŰZÉSEK | 41 |
| 4 | ANYAG ÉS MÓDSZER | 41 |
| 4.1 | Növényanyag | 42 |
| 4.1.1 | Kajszi genotípus készlet..... | 42 |
| 4.1.2 | Kajszi érési sor..... | 42 |
| 4.2 | Vegyszerek, referencia anyagok, oldószerek | 43 |
| 4.3 | Minta-előkészítés | 44 |
| 4.4 | Feltérképező folyadékkromatográfiás-tömegspektrometriás módszerek | 45 |
| 4.4.1 | Forrásban történő (CID) fragmentáció | 46 |
| 4.4.2 | Kromatográfiás elválasztás | 47 |
| 4.4.3 | Detektálás: | 48 |
| 4.4.4 | Adatkiértékelés | 51 |
| 4.5 | Polifenol-tartalom meghatározási módszer | 52 |
| 4.5.1 | Kromatográfiás elválasztás | 52 |
| 4.5.2 | Detektálás..... | 53 |
| 4.5.3 | Kalibráció..... | 56 |
| 5 | EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ | 58 |
| 5.1 | Módszerfejlesztés kinasav-<i>O</i>-hidroxi-fahéjsav észterek átfogó tömegspektrometriás feltérképezésére | 58 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1.1 | Diagnosztikus ionok kiválasztása | 60 |
| 5.1.2 | Ionforrás fragmentáció optimalálása | 65 |
| 5.1.3 | Erős és gyenge ionforrás fragmentáció kombinálása..... | 68 |
| 5.1.4 | Keresés adatbázis és kromatográfiás profil alapján | 69 |
| 5.1.5 | Kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észter referencia anyagok vizsgálatából levont következtetések..... | 70 |
| 5.2 | Feltérképező módszer tökéletesítése valódi minták vizsgálatával | 70 |
| 5.2.1 | Kávé és kajszi minták eredményei..... | 72 |
| 5.2.1.1 | <i>MS/MS megerősítés - Ionforrás fragmentációból származó és valódi tandem MS/MS spektrumok összevetése.....</i> | <i>79</i> |
| 5.3 | Különböző hazai termesztésű kajszigenotípusok polifenol készletének vizsgálata | 84 |
| 5.3.1 | Feltérképező vizsgálatok..... | 84 |
| 5.3.1.1 | <i>Flavonoidok.....</i> | <i>84</i> |
| 5.3.1.2 | <i>Hidroxi-fahéjsav-származékok</i> | <i>89</i> |
| 5.3.2 | Tömegspektrometriás módszerfejlesztés kiválasztott polifenolok mennyiségi meghatározására | 92 |
| 5.3.3 | Kajszigenotípus készlet mennyiségi eredményei (2010)..... | 100 |
| 5.3.4 | Polifenolok évjáráti ingadozásainak vizsgálata | 104 |
| 5.3.4.1 | <i>Feltérképező vizsgálatok</i> | <i>104</i> |
| 5.3.4.2 | <i>Mennyiségi meghatározás</i> | <i>105</i> |
| 5.3.5 | Polifenolok érés során bekövetkező változásainak vizsgálata..... | 108 |
| 6 | ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK | 112 |
| 7 | ÖSSZEFOGLALÁS:..... | 114 |
| 8 | SUMMARY..... | 116 |
| 9 | IRODALMI JEGYZÉK | 118 |
| 10 | MELLÉKLETEK | 123 |
| 11 | KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS..... | 180 |

Rövidítések, jelölések jegyzéke

Általános

| Magyar elnevezés | Rövidítés | Angol megnevezés | Rövidítés |
|--|------------|--|------------------|
| adenozin-5'-trifoszfát | | adenosine-5'-triphosphate | ATP |
| aktivátor protein-1 | | activator protein-1 | AP-1 |
| alacsony sűrűségű lipoprotein | | low density lipoprotein | LDL |
| báziscsúcs ionkromatogram | | base peak ion chromatogram | BPC |
| belépési potenciál | | entrance potential | EP |
| dióda soros detektor | | diode array detector | DAD |
| elektroporlasztásos ionizáció | | electrospray ionisation | ESI |
| érzékeny termékion | | enhanced product ion | EPI |
| elektronütközéses ionizáció | | electron impact ionisation | EI |
| fénydiódasoros detektor | | photodiode array detector | PDA |
| Folin-Ciocalteu reagens | | Folin–Ciocalteu reagent | FCR |
| Fourier-transzformációs ionciklotron-rezonancia | | Fourier transform ion cyclotron resonance | FT-ICR |
| fragmentor feszültség | | fragmentor voltage | FV |
| függöny gáz | | curtain gas | CUR |
| gyors atom bombázás | | fast atom bombardment | FAB |
| hármás kvadrupól | | triple quadropole | QqQ |
| hármás kvadrupól lineáris ioncsapda | | triple quadropole linear ion trap | qTRAP |
| hármás kvadrupól lineáris ioncsapda | | triple quadropole linear ion trap | qTRAP |
| ioncsapda | | ion trap | IT |
| kémiai ionizáció | | chemical ionisation | CI |
| kiemelt ionkromatogram | | extracted ion chromatogram | EIC |
| klasztermentesítő feszültség | | declustering potential | DP |
| kvadrupól Orbitrap | | quadropole Oribtrap | qOrbitrap |
| kvadrupól repülési idő | | quadropole time-of-flight | qToF |
| a légköri nyomású foto-ionizáció | | | APPI |
| légköri nyomáson történő kémiai ionizáció | | atmospheric pressure chemical ionization | APCI |
| mátrix-segített lézer deszorpciós ionizáció | | matrix-assisted laser desorption ionization | MALDI |
| molekuláris sajátosság kiemelés | | molecular feature extraction | MFE |
| nagyteljesítményű folyadék kromatográfia | | high performance liquid chromatography | HPLC |
| oltalom alatt álló földrajzi megjelölés | OFJ | protected geographical indication | PGI |
| összegképlet alapján történő keresés | | find by formula | FbF |

| Magyar elnevezés | Rövidítés | Angol megnevezés | Rövidítés |
|--|-----------|---|--------------|
| redukált nikotinamid-adenin-dinukleotid | | reduced nicotinamide adenine dinucleotide | NADH |
| összes polifenol-tartalom | | total polyphenol content | TPC |
| redukált nikotinamid-adenin-dinukleotid | | reduced nicotinamide adenine dinucleotide | NADH |
| repülési idő | | time-of-flight | ToF |
| szív- és érrendszeri megbetegedés | | cardiovascular diseases | CVD |
| tandem tömegspektrometria / tandem tömegspektrométer | | tandem mass spectrometry / tandem mass spectrometer | MS/MS |
| teljes ionkromatogram | | total ion chromatogram | TIC |
| II-es típusú diabétesz mellitusz | | II type diabetes mellitus | T2DM |
| Tiszta és Alkalmazott Kémia Nemzetközi Uniója | | International Union of Pure and Applied Chemistry | IUPAC |
| többszörös termékion-figyelés | | multiple reaction monitoring | MRM |
| tömegspektrometria / tömegspektrométer | | mass spectrometry / mass spectrometer | MS |
| ultraibolya | | ultraviolet | UV |
| ütközés aktiválta disszociáció | | collision activated dissociation | CAD |
| ütközési cella kilépő potenciálja | | collision cell exit potential | CXP |
| ütközési cella kilépő potenciálja | | collision cell entrance potential | CEP |
| ütközési energia | | collision energy | CE |
| ütközés-indukálta disszociáció | | collision-induced dissociation | CID |
| változtatható hullámhosszú detektor | | variable wave detector | VWD |

Polifenolok

| Magyar elnevezés | Rövidítés | Angol megnevezés | Rövidítés |
|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1 acetát | Ace | acetate | Ace |
| 2 cianidin-3-O-glükózid | Cia-3-Glü | cyanidin-3-O-glucoside | Cya-3-Glu |
| 3 cianidin-3-O-rutinozid | Cia-3-Rut | cyanidin-3-O-rutinoside | Cya-Rut |
| 4 daidzein | Dai | daidzein | Dai |
| 5 dimetoxi-fahéjsav | DMeFah | dimethoxycinnamic acid | DMeCiA |
| 6 dehidrokinasav | Kin-H₂O | dehydroquinic acid | QA-H₂O |
| 7 dehidrokinasav-O-ferulasav észter | Kin-Fer-H₂O | dehydroferuloylquinic acid | FQA-H₂O |
| 8 dehidrokinasav-O-kávésav észter | Kin-Kav-H₂O | dehydrocaffeoylquinic acid | CQA-H₂O |
| 9 dezoxihexóz | dHex | deoxyhexose | dHex |
| a rutinóz | Rut | rutinoside | Rut |
| 10 (-)-epikatechin | epiKat | (-)-epicatechin | epiCat |
| 11 fenilpropanoid | FP | phenylpropanoid | PhP |
| 12 fenolos sav | FS | phenolic acid | PhA |
| a fahéjsav | Fah | cinnamic acid | CiA |

| Magyar elnevezés | Rövidítés | Angol megnevezés | Rövidítés |
|--|----------------------------|--|-------------------------|
| 13 hexóz | Hex | hexose | Hex |
| a glükózid | Glü | glucoside | Glu |
| 14 hidroxi-fahéjsav | HFah | hydroxycinnamic acid | HCA |
| a ferulasav | Fer | ferulic acid | FA |
| b kávésav | Kav | caffeic acid | CA |
| c <i>p</i> -kumársav | pKum | <i>p</i> -coumaric acid | pCoA |
| 15 (+)-katechin | Kat | (+)-catechin | Cat |
| 16 kempferol-dezoxihexozil-hexozid | Kem-dHex-Hex | kaempferol-deoxyhexosyl-hexoside | Kae-dHex-Hex |
| a kempferol-3- <i>O</i> -rutinozid | Kem-3-Rut | kaempferol-3- <i>O</i> -rutoside | Kae-3-Rut |
| 17 kempferol-dezoxihexozil-dihexozid | Kem-dHex-Hex-Hex | kaempferol-deoxyhexosyl-dihexoside | Kae-dHex-Hex-Hex |
| 18 kempferol-hexozid | Kem-Hex | kaempferol-hexoside | Kae-Hex |
| a kempferol-3- <i>O</i> -glükózid | Kem-3-Glü | kaempferol-3- <i>O</i> -glucoside | Kae-3-Glu |
| 19 kinasav | Kin | quinic acid | QA |
| 20 kinasav- <i>O</i> -hidroxi-fahéjsav észter | Kin-HFah | hydroxycinnamoylquinic acid | HCQA |
| 21 kinasav- <i>O</i> -dikávésav észter | Kin-diKav | dicafeoylquinic acid | diCQA |
| a kinasav-1,3- <i>O</i> -dikávésav észter | Kin-1,3-diKav | 1,3- <i>O</i> -dicafeoylquinic acid | 1,3-diCQA |
| b kinasav-1,5- <i>O</i> -dikávésav észter | Kin-1,5-diKav | 1,5- <i>O</i> -dicafeoylquinic acid | 1,5-diCQA |
| c kinasav-3,5- <i>O</i> -dikávésav észter | Kin-3,5-diKav | 3,5- <i>O</i> -dicafeoylquinic acid | 3,5-diCQA |
| d kinasav-3,4- <i>O</i> -dikávésav észter | Kin-3,4-diKav | 3,4- <i>O</i> -dicafeoylquinic acid | 3,4-diCQA |
| e kinasav-4,5- <i>O</i> -dikávésav észter | Kin-4,5-diKav | 4,5- <i>O</i> -dicafeoylquinic acid | 4,5-diCQA |
| 22 kinasav- <i>O</i> -dimetoxi-fahéjsav, <i>O</i> -kávésav észter | Kin-DMeFah-Kav | cafeoyl-dimethoxycinnamoylquinic acid | CDMeCiQA |
| a kinasav-3- <i>O</i> -dimetoxifahéjsav, 5- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-3-DMeFah, 5-Kav | 3- <i>O</i> -dimethoxycinnamoyl, 5- <i>O</i> -cafeoylquinic acid | 3-DMeCi, 5-CQA |
| b kinasav-4- <i>O</i> -dimetoxifahéjsav, 5- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-4-DMeFah, 5-Kav | 4- <i>O</i> -dimethoxycinnamoyl, 5- <i>O</i> -cafeoylquinic acid | 4-DMeCi, 5-CQA |
| 23 kinasav- <i>O</i> -ferulasav észter | Kin-Fer | feruloylquinic acid | FQA |
| a kinasav-3- <i>O</i> -ferulasav észter | Kin-3-Fer | 3- <i>O</i> -feruloylquinic acid | 3-FQA |
| b kinasav-4- <i>O</i> -ferulasav észter | Kin-4-Fer | 4- <i>O</i> -feruloylquinic acid | 4-FQA |
| c kinasav-5- <i>O</i> -ferulasav észter | Kin-5-Fer | 5- <i>O</i> -feruloylquinic acid | 5-FQA |
| d kinasav- <i>O</i> - <i>cis</i> -ferulasav észter | Kin-cis-Fer | <i>cis</i> -feruloylquinic acid | cis-FQA |

| | Magyar elnevezés | Rövidítés | Angol megnevezés | Rövidítés |
|-----------|---|------------------------------------|---|--------------------------------|
| 24 | kinasav- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-Kav | caffeoylquinic acid | CQA |
| a | kinasav-1- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-1-Kav | 1- <i>O</i> -caffeoylquinic acid | 1-CQA |
| b | kinasav-3- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-3-Kav | 3- <i>O</i> -caffeoylquinic acid | 3-CQA |
| c | kinasav-4- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-4-Kav | 4- <i>O</i> -caffeoylquinic acid | 4-CQA |
| d | kinasav-5- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-5-Kav | 5- <i>O</i> -caffeoylquinic acid | 5-CQA |
| e | kinasav- <i>O</i> - <i>cisz</i> -kávésav észter | Kin-<i>cisz</i>-Kav | <i>cis</i> -caffeoylquinic acid | <i>cis</i>-CQA |
| 25 | kinasav- <i>O</i> -kávésav- <i>p</i> -kumársav észter | Kin-Kav-<i>p</i>Kum | caffeoyl- <i>p</i> -coumaroylquinic acid | C<i>p</i>CoQA |
| 26 | kinasav- <i>O</i> -ferulasav, <i>O</i> -kávésav észter | Kin-Fer-Kav | caffeoylferuloylquinic acid | CFQA |
| a | kinasav-3- <i>O</i> -ferulasav, 5- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-3-Fer,5-Kav | 3- <i>O</i> -feruloyl, 4- <i>O</i> -caffeoylquinic acid | 3-F,5-CQA |
| b | kinasav-3- <i>O</i> -kávésav, 4- <i>O</i> -ferulasav észter | Kin-3-Kav,4-Fer | 3- <i>O</i> -caffeoyl, 4- <i>O</i> -feruloylquinic acid | 3-C,4-FQA |
| c | kinasav-3- <i>O</i> -kávésav, 5- <i>O</i> -ferulasav észter | Kin-3-Kav,5-Fer | 3- <i>O</i> -caffeoyl, 5- <i>O</i> -feruloylquinic acid | 3-C,5-FQA |
| d | kinasav-4- <i>O</i> -ferulasav, 5- <i>O</i> -kávésav észter | Kin-4-Fer,5-Kav | 4- <i>O</i> -feruloyl, 5- <i>O</i> -caffeoylquinic acid | 4-F,5-CQA |
| e | kinasav-4- <i>O</i> -kávésav, 5- <i>O</i> -ferulasav észter | Kin-4-Kav,5-Fer | 4- <i>O</i> -caffeoyl, 5- <i>O</i> -feruloylquinic acid | 4-C,5-FQA |
| 27 | kinasav- <i>O</i> - <i>p</i> -kumársav észter | Kin-<i>p</i>Kum | <i>p</i> -coumaroylquinic acid | <i>p</i>CoQA |
| a | kinasav-3- <i>O</i> - <i>p</i> -kumársav észter | Kin-3-<i>p</i>Kum | 3- <i>O</i> - <i>p</i> -coumaroylquinic acid | 3-<i>p</i>CoQA |
| b | kinasav-4- <i>O</i> - <i>p</i> -kumársav észter | Kin-4-<i>p</i>Kum | 4- <i>O</i> - <i>p</i> -coumaroylquinic acid | 4-<i>p</i>CoQA |
| c | kinasav-5- <i>O</i> - <i>p</i> -kumársav észter | Kin-5-<i>p</i>Kum | 5- <i>O</i> - <i>p</i> -coumaroylquinic acid | 5-<i>p</i>CoQA |
| d | kinasav- <i>O</i> - <i>cisz</i> - <i>p</i> -kumársav észter | Kin-<i>cisz</i>-<i>p</i>Kum | <i>cis</i> - <i>p</i> -coumaroylquinic acid | <i>cis</i>-<i>p</i>CoQA |
| 28 | kvercetin-dezoxihexozil-hexozid | Kve-dHex-Hex | quercetin-deoxyhexosyl-hexoside | Que-dHex-Hex |
| a | kvercetin-3- <i>O</i> -rutinozid | Kve-3-Glu | quercetin-3- <i>O</i> -glucoside | Que-3-Glu |
| 29 | kvercetin-dihexozid | Kve-Hex-Hex | quercetin-dihexoside | Que-Hex-Hex |
| 30 | kvercetin-hexozid | Kve-Hex | quercetin-dihexoside | Que-Hex-Hex |
| a | kvercetin-3- <i>O</i> -glükózid | Kve-3-Glu | quercetin-3- <i>O</i> -glucoside | Que-3-Glu |
| 31 | kvercetin-hexozil-acetát | Kve-Hex-Ace | quercetin-hexosyl-acetate | Que-Hex-Ace |
| a | kvercetin-3- <i>O</i> -glükózil-6"- <i>O</i> -acetát | Kve-3-Glu-6"-Ace | quercetin-3- <i>O</i> -glucosyl-6"- <i>O</i> -acetate | Que-3-Glu-6"-Ace |
| 32 | kvercetin-hexozil-malonát | Kve-Hex-Mal | quercetin-hexosyl-malonate | Que-Hex-Mal |

| Magyar elnevezés | Rövidítés | Angol megnevezés | Rövidítés |
|---|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| 33 kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-malonát | Kve-3-Glu-6"-Mal | quercetin-3-O-glucosyl-6"-O-acetate | Que-3-Glu-6"-Ace |
| 34 naringenin-hexozid | Nar-Hex | naringenin-hexoside | Nar-Hex |
| a naringenin-7-O-glükozid | Nar-7-Glü | naringenin-7-O-glucoside | Nar-7-Glu |
| 35 polifenol | PF | polyphenol | PPh |
| 36 procianidin | Pro | procyanidin | Pro |

Néhány polifenol tradicionális elnevezése

| Magyar elnevezés | Rövidítés | Angol megnevezés | Rövidítés |
|------------------------------|------------------|------------------------|------------------|
| 2 kuromanin | Kur | kuromanin | |
| 3 keracianin | Ker | keracyanin | |
| 21a cinarin | Cin | cynarin | |
| 21c izoklorogénsav A | izoKlo A | isochlorogenic acid A | izoCGA A |
| 21d izoklorogénsav C | izoKlo C | isochlorogenic acid C | izoCGA C |
| 21e izoklorogénsav B | izoKlo B | isochlorogenic acid B | izoCGA B |
| 24b neoklorogénsav | neoKlo | neochlorogenic acid | neoCGA |
| 24c kriptoklorogénsav | kriptoKlo | cryprochlorogenic acid | cryptoCGA |
| 24d klorogénsav | Klo | chlorogenic acid | CGA |
| 28a rutin | | rutin | |

Enzimek

| Magyar elnevezés | Rövidítés |
|--|------------------|
| 4-kumaroil-KoA-ligáz | 4CL |
| antocianidin-reduktáz | ANR |
| antocianidin-szintáz | ANS |
| fahéjsav-4-hidroxiláz | C4H |
| dihydroflavonol-4-reduktáz | DFR |
| fenilalanin-ammónia-liáz | PAL |
| flavanon-3-hidroxiláz | F3H |
| flavonoid-3',5'-hidroxiláz | F3'5'H |
| flavonoid-3'-hidroxiláz | F3'H |
| flavonol-szintáz | FLS |
| gliceraldehid-3-P-dehidrogenáz | GAPDH |
| hidroxi-fahéjsav-transzferáz | HCT |
| kalkon-izomeráz | CHI |
| kalkon-szintáz | CHS |
| leukoantocianidin-reduktáz | LAR |
| p-kumarát-3-hidroxiláz | C3H |
| UDP glükóz: flavonoid-3-O-glükozil-transzferáz | UFGT |

A dolgozatban előforduló vegyületek összefoglaló táblázata, retenciós idő sorrendben.

| | Komponens | Rövidítés | t _R (perc) |
|----------|--|---------------------------------------|--------------------------|
| I. | procianidin trimer-I | Pro trimer-I | 9,5 |
| II. | kinasav-(3)-O-(<i>cisz</i>)-kávésav észter | Kin-(3)-(<i>cisz</i>)-Kav | 12,1 |
| III. | neoklorogénsav | Kin-3-Kav vagy neoKlo | 13,3 |
| IV. | kinasav-(3)-O-(<i>cisz</i>)- <i>p</i> -kumársav észter | Kin-(3)-(<i>cisz</i>)- <i>p</i> Kum | 17,8 |
| V. | kinasav-(3)-O- <i>p</i> -kumársav észter | Kin-(3)- <i>p</i> Kum | 18,7 |
| VI. | procianidin dimer-I | Pro dimer-I | 19,7 |
| VII. | (+)-katechin | Kat | 19,7 |
| VIII. | kinasav-(4)-O-(<i>cisz</i>)-kávésav észter | Kin-(4)-(<i>cisz</i>)-Kav | 21,0 |
| IX. | klorogénsav | Kin-5-Kav vagy Klo | 21,6 |
| X. | kriptoklorogénsav | Kin-4-Kav vagy kriptoKlo | 22,0 |
| XI. | procianidin dimer-II | Pro dimer-II | 22,5 |
| XII. | kinasav-(3)-O-(<i>cisz</i>)-ferulasav észter | Kin-(3)-(<i>cisz</i>)-Fer | 22,6 |
| XIII. | kinasav-(3)-O-ferulasav észter | Kin-(3)-Fer | 23,0 |
| XIV. | kuromanin (cianidin-3-O-glükozid) | Cia-Glü | 24,8 |
| XV. | procianidin trimer-II | Pro trimer-II | 25,4 |
| XVI. | procianidin dimer-III | Pro dimer-III | 25,7 |
| XVII. | kinasav-(5)-O-(<i>cisz</i>)-ferulasav észter | Kin-(5)-(<i>cisz</i>)-Fer | 26,0 |
| XVIII. | procianidin trimer-III | Pro trimer-III | 26,8 |
| XIX. | (-)-epikatechin | epiKat | 27,0 |
| XX. | keracianin (cianidin-3-O-rutinozid) | Cia-Rut | 27,5 |
| XXI. | procianidin dimer-IV | Pro dimer-IV | 28,1 |
| XXII. | kinasav-(4)-O- <i>p</i> -kumársav észter | Kin-(4)- <i>p</i> Kum | 28,4 |
| XXIII. | procianidin trimer-V | Pro trimer-V | 28,9 |
| XXIV. | kinasav-(5)-O- <i>p</i> -kumársav észter | Kin-(5)- <i>p</i> Kum | 30,1 |
| XXV. | kinasav-(4)-O-(<i>cisz</i>)-ferulasav észter | Kin-(4)-(<i>cisz</i>)-Fer | 31,8 |
| XXVI. | procianidin dimer-V | Pro dimer-V | 32,5 |
| XXVII. | kinasav-(4)-O-ferulasav észter | Kin-(4)-Fer | 32,8 |
| XXVIII. | kinasav-1,3-O-dikávésav észter | Kin-1,3-diKav | 33,8 |
| XXIX. | kinasav-(5)-O-ferulasav észter | Kin-(5)-Fer | 34,6 |
| XXX. | kvercetin-dihexozid | Kve-Hex-Hex | 35,0 |
| XXXI. | procianidin trimer-VI | Pro trimer-VI | 37,0 |
| XXXII. | procianidin trimer-VII | Pro trimer-VII | 37,1 |
| XXXIII. | procianidin trimer-VIII | Pro trimer-VIII | 37,6 |
| XXXIV. | kinasav-(5)-O-(<i>cisz</i>)-kávésav észter | Kin-(5)-(<i>cisz</i>)-Kav | 38,3 |
| XXXV. | kempferol-dezoxihexozil-dihexozid | Kem-dHex-Hex-Hex | 38,7 |
| XXXVI. | procianidin trimer-IX | Pro trimer-IX | 40,1 |
| XXXVII. | kvercetin-dezoxihexozil-hexozid | Kve-dHex-Hex | 42,8 |
| XXXVIII. | rutin (kvercetin-3-O-rutinozid) | Rutin | 43,3 |
| XXXIX. | kvercetin-3-O-glükozid | Kve-3-Glü | 45,2 |
| XL. | kempferol-3-O-rutinozid | Kem-3-Rut | 49,9 |
| XLI. | kvercetin-(3)-O-(glükozil)-(6"-O-(malonát) | Kve-(3-Glu-6)-Mal | 50,1 |

| | Komponens | Rövidítés | t_R (perc) |
|----------------|---|-------------------------|---------------------------------|
| XLII. | kempferol-3-O-glükozid | Kem-3-Glü | 51,0 |
| XLIII. | kinasav-(3,5)-O-dikávésav észter | Kin-(3,5)-diKav | 52,6 |
| XLIV. | naringenin-(7)-O-(glükozid) | Nar-(7-Glü) | 54,1 |
| XLV. | kinasav-(3,4)-O-dikávésav észter | Kin-(3,4)-diKav | 54,4 |
| XLVI. | kinasav-1,5-O-dikávésav észter | Kin-1,5-diKav | 54,7 |
| XLVII. | kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-acetát | Kve-3-Glü-6"-Ace | 54,9 |
| XLVIII. | kinasav-(4,5)-O-dikávésav észter | Kin-(4,5)-diKav | 59,1 |
| XLXI. | kvercetin-hexozil-acetát | Kve-Hex-Ace | 59,6 |
| L. | daidzein (kísérő sztenderd) | Dai | 61,1 |
| LI. | kinasav-O-kávésav-p-kumársav észter | Kin-Kav-pKum | 61,5 |
| LII. | kinasav-(3)-O-kávésav, (4)-O-ferulasav észter | Kin-(3)-Kav, (4)-Fer | 63,1 |
| LIII. | kinasav-(3)-O-ferulasav, (5)-O-kávésav észter | Kin-(3)-Fer, (5)-Kav | 64,1 |
| LIV. | kinasav-(3)-O-kávésav, (5)-O-ferulasav észter | Kin-(3)-Kav, (5)-Fer | 65,8 |
| LV. | kinasav-(4)-O-ferulasav, (5)-O-kávésav észter | Kin-(4)-Fer, (5)-Kav | 68,7 |
| LVI. | kinasav-(4)-O-kávésav, (5)-O-ferulasav észter | Kin-(4)-Kav, (5)-Fer | 69,7 |
| LVII. | kinasav-(3)-O-kávésav, (5)-O-dimetoxi-fahéjsav észter | Kin-(3)-Kav, (5)-DMeFah | 75,0 |
| LVIII. | kinasav-(4)-O-kávésav, (5)-O-dimetoxi-fahéjsav észter | Kin-(4)-Kav, (5)-DMeFah | 75,3 |

1 BEVEZETÉS

Hazánkban a kajsz (Prunus armeniaca L.) termesztése mély hagyományokkal rendelkezik. A XIX. században Entz Ferenc a következő képpen fogalmazott: „Európában Magyarország a kajszibarack igazi hazája”. A kajsz elsődleges géncentruma Kína, innen a Selyemúton jutott el Közép-Ázsiába, amelyet második kajsz géncentrumként tartanak számon (Surányi 2003). A kajsz a Kárpát-medencében nem őshonos faj, hazánk a termesztetőség északi határán fekszik, ezért termesztése nehezebb feladat, mint az itt őshonos gyümölcsfajoké. Az évszázados nemesítői munka eredményeképpen Magyarország tekinthető a kajsz harmadik géncentrumának. Az itteni éghajlathoz alkalmazkodott kajszigenotípusok megőrizték közép-ázsiai tulajdonságaikat, miközben új íz-és aromavilággal gazdagodtak, amelynek köszönhetően egyedülállónak váltak. Európa legértékesebb fajtáinak egy része is innen származik (pl.: ‘Magyarkajsz’). Néhány éve oltalom alatt álló földrajzi jelzéssel ellátott területé nyilvánították Gönc vidékét, ahol a gönci kajsz teremnek. Hungarikum minősítést pedig a Kecskeméti és Gönci barackpálinka nyert el eddig.

Az utóbbi évtizedben az évjárattól függően 15-40 ezer tonnára tehető az éves hazai kajsz-termesztés, mellyel a világ 67 kajsz termelő országa közül 2013-ban a 32. helyen álltunk (FAOSTAT 2013). Az elmúlt években a friss piaci értékesítésben növekszik a jelentősége, emellett egyre nagyobb teret hódítanak a kiemelkedő minőségű és gyümölcstartalmú feldolgozott termékek. Az összes termés átlagosan 25%-át frissen a piacon értékesítik, 55%-át az ipar dolgozza fel, míg 20%-a exportra kerül (KSH 2013). A gyümölcs minőségét, felhasználhatóságát, számos egyéb tényező mellett alapvetően a fajta és az érettségi állapot befolyásolja. A kajsz gazdasági potenciáljának fenntartásához időnként új fajtajelöltek szükségesek. Az eddigi szempontok, mint például a fagyűrűs, a húskeménység, a szállíthatóság és az eltarthatóság érdekében, íz- és aroma komponensek aránya az élvezeti érték szempontjából, a betegségekkel szembeni ellenállóság, a koronaforma, a gyümölcs érési ideje, a termékenyülési viszonyok. A felsoroltak mellett újabb szempontok is előtérbe kerültek, például a beltartalmi értékek figyelembe vétele is szükséges lehet az új, versenyképes fajták előállításakor.

A humán táplálkozás szempontjából a kajsz számos értékes összetevőt tartalmaz, ezáltal rendszeres fogyasztása fontos része az egészséges életmódnak. Kiegyensúlyozott sav- és cukortartalommal rendelkezik, ennek köszönheti közkedvelt ízvilágát. Magas rost- és ásványianyag-tartalmú és számos bioaktív mikrokomponenst is tartalmaz. Az egészségre jótékony hatású vegyületei közül kiemelendő jelentőségük a polifenolok és a karotinoidok. A gyümölcsfejlődés és érés során a gyümölcs fizikai paraméterei és beltartalmi értékei folyamatosan változnak. A különböző felhasználási célokra való alkalmasság, valamint az optimális szüreti

időpont meghatározásához elengedhetetlen a gyümölcsökben lejátszódó biokémiai és metabolikus folyamatok pontos ismerete.

Epidemiológiai tanulmányok bizonyítják, hogy hosszútávon a polifenolban gazdag étrend jelentős mértékben csökkenheti a jelenlegi életformánkból fakadó „civilizációs” betegségek - mint például a szív- és érrendszeri betegségek vagy a különféle daganatos megbetegedések – kialakulását (Feliciano et al. 2015; Williamson 2013; Yang and Kortensniemi 2015; Dauchet et al. 2006; Balasundram et al. 2006)

A polifenolok kémiai szerkezetük sokféleségéből adódóan humánéletteni hatásuk is rendkívül nagy változatosságot mutat. Szervezetünkre kifejtett jótékony egészségi hatásaik azonban jelentős mértékben függenek biológiai hozzáférhetőségüktől, felszívódásuktól és metabolizmusuktól (Crozier et al. 2010), amit számos tényező befolyásol (molekula mérete, oldhatósága, szerkezete, valamint a komponens forrásának mátrixa, az élelmiszer feldolgozási eljárása, illetve bélrendszerünk mikrobiotájának összetétele, stb.).

Mindezek miatt napjainkra növényélettani és táplálkozástudományi szempontból is igen fontossá váltak a polifenolok átfogó vizsgálatára való törekvések. E munka célja, hogy a legkorszerűbb vizsgálati módszerek segítségével átfogó képet alkossak a hazai termesztésű kajszifajták polifenoljairól, mely molekulacsaládra jelentős figyelem összpontosul, a hozzá társítható szerteágazó egészségmegőrző tulajdonságai miatt.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Kajszi (*Prunus armeniaca* L.)

A kajszi (*Prunus armeniaca* L.) a *Rosaceae* család *Prunoideae* alcsalád *Prunus* L. nemzetségébe tartozik. Mérsékelt égövi, kontinentális klímájú hegyvidéki gyümölcsfa. Mérsékelt fény-, meleg- és vízigényű, azonban igen érzékeny a fagyra. Hazánk éghajlata és földrajzi adottságai bizonyos régiókban igen kedvezőek termesztéséhez, ezért nem is véletlen, hogy a mai napig a legjelentősebb termesztett gyümölcsfajaink közé soroljuk.

2.1.1 Eredete

Elsődleges származási helyének napjainkban Kína északi, észak-keleti hegységeit tekintik. Másodlagos géncentrumának pedig a Tien-san és Dzsungária vidékét, ahol számos vadfajta található, illetve a Közel-Keletet (Irán, Kaukázus, Örményország, Törökország) tekintik. A kajszi fajták hat különböző földrajzi csoportba sorolhatók: kelet-kínai, kínai, ázsiai, dzsungár-altáji, kaukázusi és európai (Kostina 1969, Bailey and Hough 1975). Kínában a kajszi termesztése már több mint 5000 éves múlttal rendelkezik (Surányi 2003). A világban történő szétterjedése az embereknek köszönhető. Feltehetően Kína felől az ókor leghosszabb kereskedelmi útvonalán, a Selyemúton került Európába, ahol nemcsak selymet és porcelánt szállítottak, hanem gyümölcsmagvakat is. Ezen az úton jutott el először a Közel-Keletre, majd onnan Európába és Afrikába, később pedig Amerikába és végül Ausztráliába is (Faust 1998). Latin elnevezése, az *armeniaca*, Örményország elnevezéséből ered (Morikian, 1983), feltehetően örmény eredetűnek gondolták. Kajszi szavunk pedig az Etimológiai Szótár szerint oszmán-török jövevényszó, a török *kāynsı*, mely a *qaisı* perzsa szóból származik (Etimológia szótár¹), melyeknek eredetije feltehetően kínai szóból ered. Történelmünk során több elnevezése is meghonosodott, mely a több irányú bekerülésének köszönhető: kajszibarack, sárgabarack, tengeribarack, majombarack, kapszin. Napjainkban azonban a kajszit használjuk általánosan.

Európában, Amerikában, Afrikában és Ausztráliában termesztett kajszifajták majdnem mind az európai csoportból kerülnek ki. A legtöbb termesztett kajszifajtát a *Prunus armeniaca* L.

¹ Etimológiai szótár: Magyar szavak és toldalékok eredete. Főszerk. Zaicz Gábor. Budapest: Tinta. 2006. = A Magyar Nyelv Kézikönyvei, 12. ISBN 963-7094-01-6

faj adja, de számos más rokonfaj létezik (pl.: *Prunus mandshurica*, *P. sibirica*, *P. davidiana*, *P. mume* és a *P. holosericea*), amelyek főként Kínában találhatóak meg. Magyarországi megjelenésére nincsenek pontos adataink, mivel nem őshonos növény. Egyes források szerint a rómaiak hozták be és kezdték el termesztetni a Kárpát-medencében (Faust and Surányi 2010). Aquincumban 1600 éves magleleteket, míg egy késő avar kori temetőben 1100 éves magokat találtak a régészek. A királyi Magyarországon első említése a XIV. században származik, de igazi elterjedése a XVI. századra tehető (Nyujtó and Surányi 1981).

2.1.2 Termesztése és értékesítése

Kajszi-termesztéssel több, mint 60 országban foglalkoznak, azonban a mediterrán éghajlati körülmények között a legproduktívabb. Termesztése a mérsékelt égövi csonthéjas gyümölcsfajok közül a harmadik helyen áll. A világ kajszi termesztése évi 4,1 millió tonna körül mozog, ebből 85 000 tonna kerül feldolgozásra (FAOSTAT 2013). Ázsiában 2-2,5 millió tonna körüli mennyiségben termesztik. Európában az utóbbi években 700 és 900 ezer tonna között mozogott a termésmennyisége (FAOSTAT 2013). Törökország tekinthető a legnagyobb kajszi termesztőnek (évi 500-800 ezer tonna), ahol a termés legnagyobb része aszalványként kerül forgalomba, a friss gyümölcspiaci értékesítése csak kb. 2% körüli (FAOSTAT 2013). Ezeknek a fajtáknak egyébként igen magas a cukortartalma. Az európai termesztés vezető országai: Olaszország, Franciaország, Görögország és Spanyolország (FAOSTAT 2013).

A legtöbb termesztett kajszifajta a *Prunus armeniaca* fajból kerül kiemelésre, azonban egyre jobban terjednek a szilva és kajszi keresztezéséből származó interspecifikus hibridek is (Hormaza et al. 2007).

A kajszi termőterület mérete Magyarországon jelenleg 4300 ha körüli, a termésmennyiség pedig évről-évre függően 15-40 ezer tonna (FAOSTAT 2013). Az összes termés kb. ¼-ét frissen a piacon értékesítik, több mint a felét az ipar dolgozza fel, míg 1/5-e exportra kerül (KSH 2013). Hazánk a kajszi termesztetőség északi határán fekszik, ezért termesztése nehezebb feladat a kontinentális klímára jellemző hideg telek, illetve ingadozó tavaszi időjárás miatt, mint a Kárpát-medencében őshonos gyümölcsfajoké (Surányi 2003). Az utóbbi időben a nemesítésében éppen ezért egyre nagyobb hangsúlyt fektettek a fagytűrés növelésére.

A Kárpát-medencébe többféle úton sokféle genotípusú kajszi került az évszázadok során, amelyből természetes szelekció és a tudatos nemesítési tevékenység révén alakultak ki az itteni fajták (Nyujtó and Surányi 1981; Surányi 2003). A jelenlegi termesztésben is túlnyomó részt ezek a fajtakörök dominálnak. Az ültetvények fajtaösszetételét főleg a ‘Gönci magyarkajszi’, a

Magyarkajszi klónok, a ‘Ceglédi óriás’ a ‘Bergeron’ alkotja (kb. 2/3 részben), kisebb mértékben a ‘Pannónia’ és a ‘Ceglédi bíborkajszi’ (1/12 részben) határozza meg, a maradék kb. 3/12 részben megtalálható számos más fajta is (Ádám 2005). Ezek közül számos nemzetközileg is elismert. A magyar kajszi fajták előnye, hogy különleges, harmonikus íz- és aromavilággal rendelkeznek valamint, hogy a dél- és dél-nyugat európai országok kajszi fajtái korai érésűek, ezáltal a piacokon a későbbi érésű magyar fajták is megjelenhetnek.

2012 óta Gönc vidéke a „Gönci kajszi barack” oltalom alatt álló földrajzi jelzés (OFJ) használatára is jogosult. Különlegességét, országos és nemzetközi hírnevét klimatikus adottságai, a gyümölcs-kertészeti hagyományok őrzése, valamint a termesztési – szüretelési – tárolási – szállítási technológia szigorú betartása együttesen biztosítják. Az OFJ alá az alábbi fajták sorolhatóak: ‘Gönci magyar kajszi’, ‘Magyar kajszi C 235’, valamint ‘Mandulakajszi’, ‘Bergeron’, ‘Ceglédi Piroska’, ‘Ceglédi bíborkajszi’, ‘Ceglédi arany’, ‘Ceglédi óriás’ és ‘Pannónia’ (Szövetkezet 2010).

2.1.3 Beltartalmi értékei

A kajszi gyümölcse gömb alakú, amely kissé lapított és közepén barázdált. Alapszíne a sárgásfehér és a mély narancssárga között mozog, fedőszíne olykor teljesen vöröses-bíbor. Héja bársonyos, húsa fajtától függően éretten lágy és kellemes illatú, ízű és aromájú. Kellemes íze az egyszerű (glükóz, fruktóz) és összetett cukroknak (szacharóz), valamint a harmonikus arányban jelenlévő szerves savaknak (citrom-, borkő-, almasav) és aromaanyainak (terpének, észterek, γ - és δ -laktonok) köszönhető. Táplálkozási szempontból mérsékelt energia- és nagy élelmirost-tartalmú. Fontos vitamin és ásványi anyag forrás. Jelentős β -karotin (elő A-vitamin), C-vitamin és B-vitamin tartalommal rendelkezik (Durmaz et al., 2010). Kiemelkedő kálium, kalcium, foszfor, nátrium és magnézium tartalma, valamint mikroelemei közül a vas, a szelén és a kén érdemel megemlítést. Beltartalmi értékei és aroma tulajdonságai szoros összefüggésben állnak az érési állapottal és igen jelentős a fajták közötti variabilitása is (Hegedüs et al. 2010; Hegedüs et al. 2011; Botondi et al. 2003).

A kajszi barack átlagos beltartalmi jellemzőit (155 g gyümölcsre vetítve) az alábbi táblázat szemlélteti (**1. ábra**):

NUTRITION INFORMATION

Amounts per 1 cup, halves (155g)

Calorie Information

| Amounts Per Selected Serving | | %DV |
|------------------------------|---------------|-----|
| Calories | 74.4 (311 kJ) | 4% |
| From Carbohydrate | 62.1 (260 kJ) | |
| From Fat | 5.1 (21.4 kJ) | |
| From Protein | 7.3 (30.6 kJ) | |
| From Alcohol | 0.0 (0.0 kJ) | |

Carbohydrates

| Amounts Per Selected Serving | | %DV |
|------------------------------|--------|-----|
| Total Carbohydrate | 17.4 g | 6% |
| Dietary Fiber | 3.1 g | 12% |
| Starch | 0.0 g | |
| Sugars | 14.3 g | |

Fats & Fatty Acids

| Amounts Per Selected Serving | | %DV |
|-----------------------------------|--------|-----|
| Total Fat | 0.6 g | 1% |
| Saturated Fat | 0.0 g | 0% |
| Monounsaturated Fat | 0.3 g | |
| Polyunsaturated Fat | 0.1 g | |
| Total trans fatty acids | ~ | |
| Total trans-monoenoic fatty acids | ~ | |
| Total trans-polyenoic fatty acids | ~ | |
| Total Omega-3 fatty acids | ~ | |
| Total Omega-6 fatty acids | 119 mg | |

[Learn more about these fatty acids and their equivalent names](#)

Protein & Amino Acids

| Amounts Per Selected Serving | | %DV |
|------------------------------|-------|-----|
| Protein | 2.2 g | 4% |

Vitamins

| Amounts Per Selected Serving | | %DV |
|------------------------------|----------|-----|
| Vitamin A | 2985 IU | 60% |
| Vitamin C | 15.5 mg | 26% |
| Vitamin D | ~ | ~ |
| Vitamin E (Alpha Tocopherol) | 1.4 mg | 7% |
| Vitamin K | 5.1 mcg | 6% |
| Thiamin | 0.0 mg | 3% |
| Riboflavin | 0.1 mg | 4% |
| Niacin | 0.9 mg | 5% |
| Vitamin B6 | 0.1 mg | 4% |
| Folate | 13.9 mcg | 3% |
| Vitamin B12 | 0.0 mcg | 0% |
| Pantothenic Acid | 0.4 mg | 4% |
| Choline | 4.3 mg | |
| Betaine | ~ | |

Minerals

| Amounts Per Selected Serving | | %DV |
|------------------------------|---------|-----|
| Calcium | 20.2 mg | 2% |
| Iron | 0.6 mg | 3% |
| Magnesium | 15.5 mg | 4% |
| Phosphorus | 35.7 mg | 4% |
| Potassium | 401 mg | 11% |
| Sodium | 1.6 mg | 0% |
| Zinc | 0.3 mg | 2% |
| Copper | 0.1 mg | 6% |
| Manganese | 0.1 mg | 6% |
| Selenium | 0.2 mcg | 0% |
| Fluoride | ~ | |

Sterols

| Amounts Per Selected Serving | | %DV |
|------------------------------|---------|-----|
| Cholesterol | 0.0 mg | 0% |
| Phytosterols | 27.9 mg | |

Other

| Amounts Per Selected Serving | | %DV |
|------------------------------|--------|-----|
| Alcohol | 0.0 g | |
| Water | 134 g | |
| Ash | 1.2 g | |
| Caffeine | 0.0 mg | |
| Theobromine | 0.0 mg | |

1. **ábra:** Kajszi beltartalmi összetevői 155 gram gyümölcsre számítva (forrás: NutritionData.com, 2014).

Beltartalmi értékek jellemzése alapján a zsírban oldódó karotinoidok, a vízoldható C-vitamin és a zsírban illetve vízben oldódó vegyületeket is felölelő polifenolok szintén jelentősek (Betu et al. 2008).. A kajszi különböző polifenolos vegyületeket tartalmaz, melyek főként a flavonoidok és a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek közé sorolhatóak (Herrmann 1973; Radi et al. 1997). A flavonoidok főként glükozid formájában fordulnak elő a gyümölcsben (Dragovic-Uzelac et al. 2005a; Dragovic-Uzelac et al. 2007, Dragovic-Uzelac et al. 2005b; Durmaz et al. 2010; Ruiz et al. 2005a).

2.1.4 Felhasználása

Frissen történő fogyasztásának ideje rövid idejű, ezért a termés nagy része ipari feldolgozásra kerül. Lekvárt, aszalványt és kisebb tételben gyümölcslevet készítenek belőle, melyek egész évben elérhetőek az élelmiszerboltok polcain. Gazdag aromaanyag tartalmának köszönhetően jelentős mennyiségben készül belőle pálinka, melyek közül kettő már elnyerte a hungarikum minősítést (Gönci és a Kecskeméti barackpálinka). A Gönc vidékről származó kajsziából készült termékek pedig a „Gönci kajsziarack” OFJ-vel láthatóak el, melyek prémium terméknek számítanak. A hazai aszalvány készítésének nincs nagy jelentősége, részben mivel a hazai fajták magas polifenol-tartalmúak és nem is kedveznek az aszalási technológiának. Ebből kifolyólag nehéz versenyezni a Közel-Keleti aszalványokkal.

Napjainkban egyre nagyobb teret hódítanak a funkcionális élelmiszerek, melyek igen gyakran gyümölcsalapú készítmények. A kiváló beltartalmi értékekkel rendelkező kajszi gyümölcs tudatosabb feldolgozásával a jövőben akár a funkcionális élelmiszerek tárháza is bővíthető volna. Mivel maga a kajszi is hungarikumnak számít, ezért szükséges lenne a hazai kajszi beltartalmának átfogó feltérképezése.

2.2 Polifenolok / Fenolos komponensek

2.2.1 Definíciója

A polifenolok a növényvilág olyan másodlagos anyagcsere-termékei, amelyek fenilalaninból és bizonyos növények esetén tirozinból képződnek. Kémiaiilag olyan vegyületek összessége, melyek legalább egy aromás gyűrűvel rendelkeznek, amihez egy vagy több hidroxilcsoport is kapcsolódik. Idesoroljuk származékaikat is, a polifenolok elsősorban cukrokkal

(jellemzően mono-, di- vagy triszacharid), szerves savakkal, aminokkal és lipidekkel konjugált formában fordulnak elő (Naczk and Shahidi 2004, Shahidi and Naczk 2004). Ez leggyakrabban a hidroxilcsoportjukon keresztülvalósul meg (*O*-konjugátum), azonban közvetlenül a fenolos gyűrű egyik szén atomjával is kapcsolódhatnak (*C*-konjugátum). Napjainkban már több mint 8000 polifenolos vegyületet azonosítottak különféle növényekből, melyek szerkezete, élettani hatása, kémiai tulajdonságai nagymértékben eltérőek lehetnek (Manach et al. 2005). A polifenolok a fenol gyűrűik számának és a hozzájuk kapcsolódó funkciós csoportok függvényében az alábbi csoportokba sorolhatóak: fenolos savak, kalkonok, flavonoidok, sztilbénok, kumarinok, lignánok és ligninek, szuberinek és kutinok tanninok, valamint a tokotrienolok és tokoferolok (Manach et al. 2005; Shahidi and Naczk, 2004).

A polifenol elnevezés napjainkra már egyébként nem igazán helytálló. Ide sorolunk olyan molekulákat is, amelyek aromás gyűrűjén csak egyetlen egy hidroxilcsoportot tartalmaznak (például a *p*-kumársav). Kémiailag ezek a vegyületeket monofenolnak vagy egyszerű fenolnak tekinthetők. Néhány irodalom megpróbálta ezt a gordiuszi csomót átvágni általános megnevezésként a polifenol helyett az angol „phenolics vagy phenolic compounds” szót alkalmazzák, melynek magyar megfelelője a „fenolos komponensek” lehetne. E kifejezés egyértelműen és logikusan is magában foglalná azokat a komponenseket is, ahol az aromás gyűrűn csak egy hidroxilcsoport található (Beecher 1999; Shahidi and Naczk 2004; Stalmach 2014).

A disszertáció további részében az egyszerűség kedvéért a hidroxilcsoportok számától függetlenül a polifenol, illetve ennek szinonimájaként a fenolos komponens kifejezést fogom használni, mivel jelenleg is ez az uralkodó és ismert megnevezés.

A polifenolok sokrétű szerepet töltenek be a növényéletben, nélkülözhetetlenek a növekedéséhez és a reprodukcióhoz, valamint a növényeket érő stressz hatások kivédésében (Butler 1992). Az állati és ez által az emberi szervezetbe az elfogyasztott növényi táplálék útján kerülnek be. A növényi eredetű élelmiszerekben a polifenolok hozzájárulhatnak továbbá azok szín, aroma, kesernyés vagy savanyú ízének, illatának kialakításához és a káros oxidációs folyamatok megakadályozásához (Abad-García et al. 2007; Shahidi and Naczk 2004; Robbins 2003). Elsősorban a gyümölcs-, a zöldség- és a gabonafélékben, illetve a növények magjaiban és virágaiban találhatóak meg nagy mennyiségben. A gyümölcsök, mint például a szőlő, alma, körte, meggy és a bogyós gyümölcsök számolva több mint 200-300 mg/100 g friss tömeg polifenolt tartalmaznak. Ezen gyümölcsökből készült termékek polifenol tartalma szintén szignifikáns mennyiségű. E növényi eredetű étrendi komponensek, bár nem jelentenek tápértéket az emberi szervezet számára, azonban rendkívül fontos szerepet játszanak a betegségek megelőzésében és az egészség megőrzésében.

Az utolsó évtizedekben egyre nagyobb tudományos és élelmiszeripari érdeklődés veszi körül az étrendünkben származó növényi eredetű polifenolokat. Legfőképpen potenciális egészségi hatásuk miatt. Epidemiológiai vizsgálatok, valamint az ezekhez kapcsolódó meta-analízisek erősen azt sugallják, hogy a polifenolban gazdag étrend hosszútávon mérsékelheti a civilizációs betegségek (diabétesz, csontritkulás, valamint neurodegeneratív, daganatos, szív- és érrendszeri betegség) kialakulásának esélyét (Feliciano et al. 2015; Williamson 2013; Yang and Kortseniemi 2015; Dauchet et al. 2006; Balasundram et al. 2006; Dauchet and Dallongeville 2008). Kémiai szerkezetük sokféleségéből adódóan humánéletteni hatásuk is rendkívül nagy változatosságot mutat (Robards and Antolovich 1997).

2.2.2 *Osztályaik és előfordulásuk*

Fenolos savak

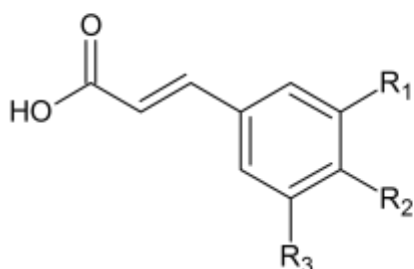
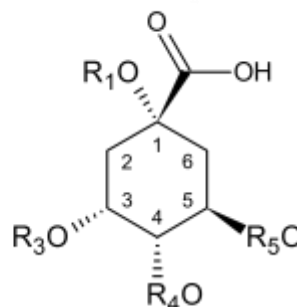
A fenolos savak közé tartoznak a fenilpropanoidok (hidroxi-fahéjsav és származékai), a benzoésav és származékai, valamint az egyszerű fenolok. E vegyületeket a növényi szervezetek a fenilpropanoid anyagcsere-útvonalon keresztül képesek előállítani. Természetes körülmények között a növényekben szabad és származékok formájában is megtalálhatók (Shahidi and Naczki, 2004).

A fahéjsavak alapvázának a felépítése C_6-C_3 (**2. ábra**) a benzoésavaké C_6-C_1 (Shahidi and Naczki, 2004, Abad-García et al., 2009). A fenol gyűrűhöz hidroxilcsoport kapcsolódásával alakulnak ki a hidroxi-fahéjsavak, és főleg *p*-kumársav, kávéssav, ferulasav és szinapinsav alkotja (Shahidi and Naczki, 2004). A különbség a fenol gyűrűn elhelyezkedő hidroxilcsoportok számában és pozíciójában van.

Kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek

Számos fenolos sav, különösképpen a hidroxi-fahéjsavak (HFah) - mint például a kávé-, *p*-kumár-, és a ferulasav – kinasavval alkotott észter formájában található meg a növényvilágban (**2. ábra**). Az angol nyelvű irodalom (Clifford, 1999) klorogénsav családként (chlorogenic acid family, CGA) említi ezt a vegyület csoportot. A klorogénsav a kinasav-5-*O*-kávéssav észtert tradicionális elnevezése. Mivel ebbe a vegyületbe családba sorolható a többi hidroxi-fahéjsav kinassavval alkotott mono-, di-, tri-, tetra- és kevert-észtere is az irodalomban (Mahesh et al., 2007) található „hydroxycinnmoilquinic acids” (HCQA) kifejezés volna a pontosabb, melyet a magyar nyelvbe a „kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek” (Kin-HFah) kifejezéssel lehetne átültetni. A doktori értekezésem során e kifejezést alkalmazom.

| Név | | Rövidítés | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|--------------------|--|-------------|------------------|----------------|------------------|
| fahéjsav | | Fah | H | H | H |
| <i>p</i> -kumársav | <i>4-hidroxi-fahéjsav</i> | pKum | H | OH | H |
| kávésav | <i>3,4-dihidroxi-fahéjsav</i> | Kav | OH | OH | H |
| ferulasav | <i>4-hidroxi-3-metoxi-fahéjsav</i> | Fer | OCH ₃ | OH | H |
| hidroxi-ferulasav | <i>4,5-hidroxi-3-metoxi-fahéjsav</i> | HFer | OCH ₃ | OH | OH |
| szinapinsav | <i>4-hidroxi-3,5-dimetoxi-fahéjsav</i> | Szi | OCH ₃ | OH | OCH ₃ |

**Hidroxi-fahéjsavak****Kinasav**((1*S*,3*R*,4*S*,5*R*)-tetrahidroxi-ciklohexán-karboxilsav)

| Név | | Rövidítés | R ₁ | R ₃ | R ₄ | R ₅ |
|---|---------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | kinasav | Kin | H | H | H | H |
| monoészter | | | | | | |
| kinasav-1- <i>O</i> -hidroxi-fahéjsav észter | | Kin-1-HFah | HFah | H | H | H |
| kinasav-3- <i>O</i> -hidroxi-fahéjsav észter | | Kin-3-HFah | H | HFah | H | H |
| kinasav-4- <i>O</i> -hidroxi-fahéjsav észter | | Kin-4-HFah | H | H | HFah | H |
| kinasav-5- <i>O</i> -hidroxi-fahéjsav észter | | Kin-5-HFah | H | H | H | HFah |
| diészter | | | | | | |
| kinasav-1,3- <i>O</i> -dihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-1,3-diHFah | HFah | HFah | H | H |
| kinasav-1,4- <i>O</i> -dihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-1,4-diHFah | HFah | H | HFah | H |
| kinasav-1,5- <i>O</i> -dihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-1,5-diHFah | HFah | H | H | HFah |
| kinasav-3,4- <i>O</i> -dihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-3,4-diHFah | H | HFah | HFah | H |
| kinasav-3,5- <i>O</i> -dihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-3,5-diHFah | H | HFah | H | HFah |
| kinasav-4,5- <i>O</i> -dihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-4,5-diHFah | H | H | HFah | HFah |
| triészter | | | | | | |
| kinasav-1,3,4- <i>O</i> -trihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-1,3,4-triHFah | HFah | HFah | HFah | H |
| kinasav-1,3,5- <i>O</i> -trihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-1,3,5-triHFah | HFah | HFah | H | HFah |
| kinasav-1,4,5- <i>O</i> -trihidroxi-fahéjsav észter | | Kin-1,4,5-triHFah | HFah | H | HFah | HFah |
| tetraészter | | | | | | |
| kinasav-1,3,4,5- <i>O</i> -tetrahidroxi-fahéjsav észter | | Kin-1,3,4,5-tetraHFah | HFah | HFah | HFah | HFah |

2. ábra: A kinasav, a hidroxi-fahéjsavak és a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek szerkezete.

A Kin-HFah észterek a növényekben (főként azok gyümölcsében) elsősorban a kinasav 3-, 4- és 5-OH csoportján észterezett formájában fordulnak elő. A legismertebb és legszélesebb körben vizsgált Kin-HFah észter a klorogénsav, mely nagy mennyiségben a Rubiaceae, az Asteraceae és a Solanaceae (Clifford, 1999) családban fordul elő. Azonban számos publikáció jelent meg arról, hogy sikeresen azonosítottak kinasav-1-O-hidroxi-fahéjsav észtereket is különféle növényekből, mint például az Asteraceae családba tartozó articsókából (*Cynara* sp.) és árnikából (*Arnica* sp.) (Clifford, 1999, Clifford et al., 2005).

Az étrendünkbe a Kin-HFah észterek legnagyobb mennyiségben a kávébabból (*Coffea* sp. termése), pontosabban abból pörkölését készített forró italából, a kávéból származik.

Flavonoidok

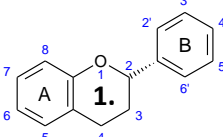
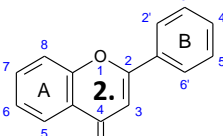
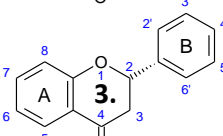
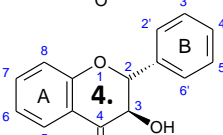
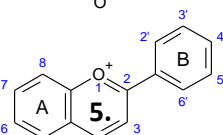
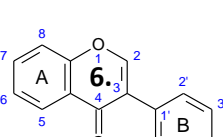
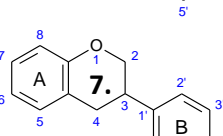
A flavonoidok alapváza egy különféle mértékben oxidált centrális pirán gyűrűs difenilpropánból áll (**3. ábra**), melynek pirán gyűrűje különféle mértékben lehet oxidált (Shahidi and Naczk, 2004). A flavonoidok és izoflavonoidok esetén a szubsztitúciós és telítetlenségi sajátosságaiktól függően keletkezhetnek a flavonok (apigenin, luteolin), flavononok, flavonolok (kvercetin, kempferol) és flavononolok, a flavan-3-olok és származékaik. Mindegyik csoporton belül a hidroxilcsoportok száma és eloszlása illetve ezek alkilezettségi vagy glikoziláltsági foka egyedi flavonoid vegyületek kialakítását biztosítja (Shahidi and Naczk, 2004).

A flavonok és flavonolok aglikonok formájában találhatóak meg az élelmiszerekben. A növényekben eddig körülbelül 200 flavonolt és néhány száz flavont azonosítottak. Mindkét vegyület típus egy kettős kötést tartalmaz a C₂-C₃ atomok között (Shahidi and Naczk, 2004).

A flavonol és flavon-glikozidok kialakulása a fény mennyiségétől függ, ezért főleg a levelekben és gyümölcshéjban találhatóak meg nagy mennyiségben. Csak kis mennyiségben fordulnak elő olyan más növényi részeken, melyek a föld alatt helyezkednek el. A flavonoidok az 5, 7, 3-as és ritkán a 4-es szénatom hidroxilcsoportjain keresztül glikolizálódnak. Ezek a glikozidok gyümölcsök és zöldségek alkotóelemei és mono-, di- és triglikozidok formájában fordulnak elő. A monoglikozidok főleg 3-O-glikozidok, míg a diglikozidok esetében a két cukorgyök vagy ugyanahhoz, vagy két különböző szénatomhoz kapcsolódik. Ezek közül a 3-O-diglikozidok és a 3,7-di-O-glikozidok fordulnak elő leggyakrabban. A legszélesebb körben elterjedt flavonol-diglikozidok a 3-rutinozidok, melyek egy 1-6 kötéssel összekapcsolódott ramnóz és glükóz molekulát tartalmaznak. A rutin egy jó példa a diglikozidra, mert számos gyümölcsből és zöldségből kimutatható (Shahidi and Naczk, 2004).

Számos flavonol-glikozid acileződik fenolos savakkal, mint például a *p*-kumársavval, ferulasavval, kávéssavval, *p*-hidroxi-benzoésavval és galluszsavval. Leggyakrabban kempferol-3-

O-glikozidokként találhatóak meg a növényekben, főleg a gyümölcsökben (Shahidi and Naczk, 2004).

| Flavonoid | Osztály | Jellemző képviselő | Szubsztitúciós mintázat | |
|--|-------------------------|--------------------------------|---|--|
|        | 1. Flavanok | Flavan-3-ol | (+)-katechin (+)-gallokatechin | 3, 5, 7, 3', 4'-OH 3, 5, 7, 3', 4', 5'-OH |
| | <i>epi</i> -Flavan-3-ol | (-)-epikatechin | 3, 5, 7, 4', 5'-OH | |
| | Flavan-4-ol | apiferol | 3, 5, 7, 4'-OH | |
| | Flavan-3,4-diol | luteoferol | 3, 5, 7, 3', 4'-OH | |
| | | leukocianidin | 3, 5, 7, 4', 5'-OH | |
| | | leukodelfinidin | 3, 5, 7, 3', 4', 5'-OH | |
| | | leukopelargonidin | 3, 5, 7, 4'-OH | |
| 2. Antoxantinek | Proantocianidinek | di-, tri-, oligo- és polimerek | | |
| | Flavonok | apigenin | 5, 7, 4'-OH | |
| | | luteolin | 5, 7, 3', 4'-OH | |
| | Flavonolok | kempferol | 3, 5, 7, 4'-OH | |
| | | kvercetin | 3, 5, 7, 3', 4'-OH | |
| | | miricetin | 3, 5, 7, 3', 4', 5'-OH | |
| 3. Flavanonok | | eridiktol | 5, 7, 3', 4'-OH | |
| | | hesperitin | 3, 5, 3'-OH; 4'-OCH ₃ | |
| | | naringenin | 5, 7, 4'-OH | |
| | | izozakuranetin | 5, 7-OH; 4'-OCH ₃ | |
| 4. Flavanonolok | | dihidromiricetin | 3, 5, 7, 3', 4', 5'-OH | |
| | | taxifolin | 3, 5, 7, 3', 4'-OH | |
| 5. Antocianidinek | | cianidin | 3, 5, 7, 4', 5'-OH | |
| | | delfidin | 3, 5, 7, 3', 4', 5'-OH | |
| | | malvidin | 3, 5, 7, 4'-OH; 3', 5'-OCH ₃ | |
| | | pelargonidin | 3, 5, 7, 4'-OH | |
| | | peonidin | 3, 5, 7, 4'-OH; 5'-OCH ₃ | |
| | | petunidin | 3, 5, 7, 3', 4'-OH; 5'-OCH ₃ | |
| 6. Izoflavonoidok | Izoflavonok | daidzein | 7, 4'-OH | |
| | | genisztein | 5, 7, 4'-OH | |
| | Izoflavanok | ekvol (equol) | 7,4'-OH | |

3. ábra: Flavonoidok osztályai és természetbeli előfordulásuk.

A flavononok és flavononolok kettős kötésükkel (C₂-C₃) és karbonil csoportjukkal (a C₄-hez kapcsolódó oxigénnel) jellemezhetőek. A flavononolok a flavononoktól egy hidroxilcsoportban különböznek, amely a 3-as szénatomon helyezkedik el. Míg a flavononok csak egy asszimetria centrumot (C₂) tartalmaznak, addig a flavononolok két asszimetria centrummal rendelkeznek, méghozzá a 2-es és 3-as szénatomon is (Shahidi and Naczk, 2004).

A növényekben a flavononok gyakran glikozilálódnak a 7-es szénatomon diszacharidokkal: rutinózzal és neoheszperoziddal. Mindkét diszacharid egy ramnózból és egy glükózból áll, és csak az összekapcsolódásukban különböznek: 1-6 rutinóz és 1-2 neoheszperozid. Fontos megemlíteni azt is, hogy a flavononol-glikozidok nagyon jó fungisztikus (gátolják a

gombák növekedését) és gombaölő vegyületek. Éppen ezért találhatók meg valószínűleg a flavonolok bizonyos gyümölcsök héjában (Shahidi and Naczk, 2004).

A legszélesebb körben elterjedt flavonol-diglikozidok a 3-rutinozidok, melyek egy ramnóz és glükóz 1-6 kötással összekapcsolódott molekuláját tartalmazzák (Machiex et al. 2003). A diglikozidra kiváló példa a rutin, mert számos gyümölcsből és zöldségből kimutatható. A trigliceridek a legritkábban előforduló flavanol-glikozidok. Számos flavonol-glikozid acileződik a gyümölcsökben megtalálható fenolos savakkal, mint például a *p*-kumársavval, a ferulasavval, a kávéssavval, a *p*-hidroxibenzoesavval és a galluszsavval. Ezek közül, a növényekben a kempferol-3-*O*-(*p*-kumaroil)-glikozidok a legelterjedtebbek.

Azokat a vegyületeket, melyek fenil gyűrűje nem a 2-es szénatomhoz kapcsolódik, hanem a 3-as szénatomhoz, nevezzük izoflavonoidoknak. Legfőbb izoflavonoidok a daidzein és a genisztein. Elsősorban hüvelyes növényekben fordulnak elő, pl. szójában, babban és borsóban (Manach et al. 2004, Lugasi 2000).

A flavonoidok általában glikozid formában fordulnak elő, mely úgy jön létre, hogy a flavonoid aglikon egyik -OH csoportján (*O*-glikozilflavonoid) vagy egy szén-szén kötésén (*C*-glikozilflavonoid) keresztül összekapcsolódik egy cukormolekulával (Shahidi and Naczk, 2004).

Az antocianinek az antocianidinek glikozidjai, melyek rengeteg virágban és gyümölcsben megtalálhatóak. Amíg a kalkonok és a flavonok sárga színű vegyületek, addig az antocianinek olyan vízben oldható pigmentek, melyek a legtöbb növény gyümölcsének és termésének világos piros, kék, lila és az ibolyaszínért felelősek. A fenil gyűrű 3-as és 5-ös szénatomján egy vagy több hidroxilcsoport kialakulásával és sikeres metileződéssel jön létre a színeiben eltérő öt antocianidin. A legtöbb antocianidin a pelargonidin, a cianidin, a peonidin, a delphinidin, a petunidin és a malvidin mono- és diglikozidjaként jelenik meg. Emellett az oldatokban az antocianinek színe függ az oldat pH-jától (Shahidi and Naczk, 2004).

A (+)-katechinek és az (-)-epikatechinek különböző növényekben fordulnak elő. Kémiai szerkezeti képletük hasonlóan tűnik az antocianidinekéhez, azonban molekuláris tér- és elektronszerkezeteikben (elektron-konjugáció) jelentős az eltérés. Például az elektron-konjugáció az antocianidineknél az egész molekulára kiterjed, aminek köszönhető vegyületeiknek a látható-tartományú fényelnyelése. A (+)-katechin és az (-)-epikatechin molekulákban a két részleges, egymástól elkülönülő elektron-konjugáció csak UV tartományú fényelnyelést tesz lehetővé cukormolekulával (Shahidi and Naczk, 2004).

További polifenolos vegyületek

Előzőek mellett előfordulnak még egyszerű és polimer polifenolok is. A sztilbének 1,2-difenil-etilén funkciós csoporttal rendelkező bioaktív szerves anyagok. Előfordulásuk az emberi táplálkozásban meglehetősen alacsony. Az egyik legjobban tanulmányozott, természetben előforduló sztilbén a rezveratrol (3,4',5-trihidroxi-sztilbén). Rezveratrol nagy mennyiségben, a szőlőgyümölcsben, illetve szőlőből készült termékekben, mint például a vörösborban fordul elő (Shahidi and Naczk, 2004). A sztilbének hasonló felépítésűek a kalkonokhoz, csak annyiban különböznek, hogy a fenilpropánból hiányzik egy szénatom. Gombaölő hatású vegyületek, mint például a borszőlők viniferinje (Shahidi and Naczk, 2004)

A lignánok és ligninek olyan difenolos vegyületek, melyek két fenilpropanoid egység összekapcsolódásából jönnek létre. Kutatások eredményeiből kitűnik, hogy a lignánok jelentős szerepet töltenek be a növényi védekezésben antibakteriális, antivirális, antifungális, antioxidáns, valamint rovarölő hatásuk miatt.

A polimer fenilpropanoidok egy másik csoportja a szuberinek. Hosszú szénláncú, 18-30 szénatom számú zsírsavak és zsíralkoholok alkotják őket (Davin és Lewis 1992). Ebbe a csoportba tartozhatnak a 14-30 szénatom számú hidroxizsírsavak és a dikarboxil zsírsavak is. Mint ahogy a ligninek esetében, úgy a szuberineknél is részben a fenilpropanoidok kapcsolódnak egymással (Shahidi and Naczk, 2004).

A természetben azonban számos esetben találkozunk összetett fenolokkal, melyek több fenolos komponensből épülnek fel. Ezeket gyűjtőnéven tanninoknak hívjuk (Beecher, 1999).

2.2.3 Növényekben betöltött szerepük

A fenolos komponensek sokrétű szerepet töltenek be a növények életében, azonban szerepük és hatásmechanizmusuk nem egységes. Néhány esetben elmondható, hogy hatásuk szoros kapcsolatban áll az elsődleges anyagcserével. Bizonyos esetekben közvetetten, alkalmanként pedig közvetlenül hatnak a növények fejlődésére (Robards and Antolovich, 1997).

A fenolos komponensek a növényeken belül elsősorban azok terméseiben (főként gyümölcsökben és magvakban), leveleikben (főként zöldegekben) és virágaikban találhatóak meg. A polifenolok elsősorban válasz reakcióként képződnek a gazdaszervezetet (növény) ért különböző külső vagy belső környezeti stressz hatások kivédésére (Shahidi and Naczk, 2004). Ilyen stressz hatás lehet az UV sugárzás, növényi kártevők támadása: patogén mikroorganizmusok, rovarok, rágcsálók, egyéb ragadozók és gombák által okozott stressz, különféle sérülések, valamint oxidatív folyamatok (Antolovich et al., 2002, de Rijke et al., 2006, Valls et al., 2009,

Mazza and Miniati, 1993, Duthie et al., 2000, Robbins, 2003). Ezek kivédésére lehetnek antibiotikus, természetes peszticid, antioxidáns és UV és kártevő elleni hatásúak (kiváló UV elnyelő tulajdonságaik, illetve fanyarságuk révén).

Nélkülözhetetlenek továbbá a növekedéséhez és a reprodukcióhoz is (Butler 1992). Részt vesznek számos enzim aktivitásának szabályozásában (Lugasi 2000; Myhrstad et al. 2002), a nitrogénmegkötő baktériumok számára szignálfunkcióval is rendelkezhetnek (Siqueira et.al. 1991; Schijlen et.al. 2004) és elősegíthetik a pollentömlő fejlesztését, ezáltal közvetetten a bibe csírázásához is hozzájárulhatnak.

A növényi eredetű élelmiszerekben található polifenolok felelnek sok esetben azok szín, aroma - kesernyés vagy savanyú íz és illat - kialakításáért (Shahidi 2004; Naczk és Shahidi 2004; Robbins 2003; Abad-Garcia et.al. 2007). Különböző növényi szövetek színének kialakításában (virág, gyümölcs és mag pigmentáció) is fontos szerepük van, főként az antocianidineknek (Shahidi and Naczk 2004; de Rijke et.al. 2006 Beecher 1999; Harnly et al. 2007). Ezek a polifenolok felelősek a ragyogó kék, vörös színekért (Bruillard and Cheminat 1988). A flavonok, flavonolok és antocianidinek, színüknek köszönhetően, csalogató jelként szolgálnak a beporzó rovarok számára is. Egyes polifenolok mindezekén kívül a növények szerkezeti stabilitásában is részt vehetnek: például szigetelőanyagként, így a sejtfalat átjárhatatlanná teszik a víz és gázok számára (Shahidi and Naczk 2004).

A fenolos komponensek megoszlása a növényi szövetekben, celluláris és szubcelluláris szinten sem egységes, ráadásul, amíg a sejtek falában oldhatatlan, addig a sejtek vakuólumaiban oldható formában fordulnak elő (Wink 1997). Jellemzően a polifenolok mennyisége a növények külső rétegeiben nagyobb, mint a belső részeiben (Simon et al. 1992). Vannak olyan polifenolok, mint például a kvercetin, melyek előfordulása rendkívül gyakori a növényvilágban. Azonban bizonyos fenolos komponensek, mint például a flavanonok és izoflavonoidok csak bizonyos növényekre jellemzőek.

A növényekben előforduló polifenolok arányát és koncentrációját számos tényező befolyásolja. Ilyen például számos környezeti tényező, mint a napsugárzás, a csapadék és a talaj típusa, illetve a növény vagy növényi rész feldolgozása, tárolás, valamint betakarításkor az érettségének foka. Általánosságban megfigyelhető, hogy amíg a fenolos savak mennyisége csökken, addig az antocianinek mennyisége nő az érés során (Manach et al. 2004).

2.2.4 Bioszintézisük (Forrás KEGG pathway)

A polifenolok bioszintézise az általános fenilpropanoid anyagcsere úton keresztül valósul meg, méghozzá az endoplazmatikus retikulum citoplazma felőli oldalához lazán kötődő

citoplazmás multienzim komplex hatására (Braidot et al. 2008). Bioszintézisük közös intermedierre a fenilalanin, vagy egy közeli prekursora a sikiminsav. Azonban meg kell jegyezni, hogy a bioszintézis néhány növény esetén tirozinból indul ki (Manach et al. 2005; Naczk and Shahidi 2004).

A fenilpropanoid-bioszintézis út első lépése, hogy a fenilalanin-ammónia-liáz (PAL; EC 4.3.1.24) enzim a fenilalanin dezaminálásával létrehozza a *transz*-fahéjsavat. A következő lépés során pedig a fahéjsav-4-hidroxiláz (C4H; EC 1.14.13.11) enzim segítségével átalakul *p*-kumársavvá (4-hidroxi-fahéjsav). Néhány növényben (fűfélék) a *p*-kumársav közvetlenül a tirozinból képződhet, melyet a tirozin-ammónia-liáz (PTAL, EC 4.3.1.25 vagy TAL; EC 4.3.1.23) enzim katalizál (**4. ábra**)

A keletkezett *p*-kumársav tovább hidroxileződik és metileződik a 3'-as és 5'-ös szénatomján hidroxilázok és *O*-metil-transzferáz (OMT) segítségével, így kialakítva a kávé-, a ferula- és a mustársavat (3,4-dihidroxi-; 4-hidroxi-3-metoxi- és 4-hidroxi-3,5-dimetoxifahéjsav). Ezeket hívjuk összességében hidroxifahéjsavaknak. A hidroxibenzoésavak a hidroxifahéjsavakból két szénatom leadásával keletkeznek. Az egyszerű fenolok pedig a benzoésav- és fahéjsav-származékok dekarboxileződésével szintetizálódnak.

A *p*-kumársavra következő szintézislépésben a 4-kumaroil-KoA-ligáz (4CL; EC 6.2.1.12) enzim segítségével egy KoA-csoport kapcsolódik, melynek következtében *p*-kumaroil-KoA képződik. E molekula számos fenolos komponens (pl. lignánok és ligninek, szuberinek és kutinok, valamint kumarinok és sztilbének) prekursora is szolgálhat.

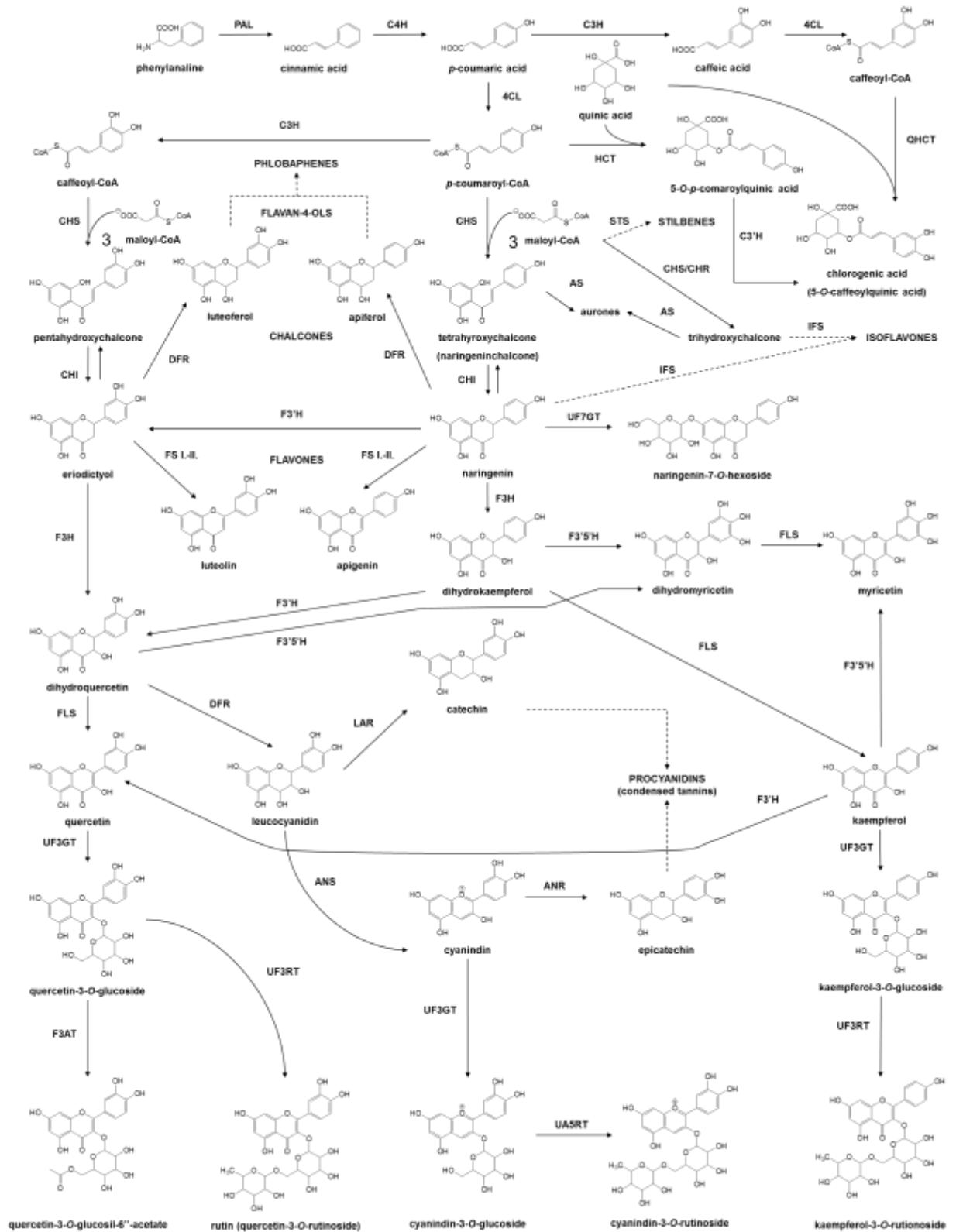
A kinasav-*O*-hidroxifahéjsav észterek bioszintézise is a *p*-kumaroil-KoA indul ki. Például a klorogénsav (kinasav-5-*O*-kávésav észter) többféle képpen is bioszintetizálódhat. Egyik útvonal során a *p*-kumaroil-KoA kinasav először konjugálja a kinasavat a hidroxifahéjsav-transzferáz (HCT; EC 2.3.1.133) enzim segítségével és kinasav-5-*O*-*p*-kumársav észtert képez, amit ezek után a *p*-kumarát-3-hidroxiláz (C3'H; EC 1.14.13.36) enzim hidroxilál klorogénsavvá. Másik lehetőség, hogy a *p*-kumaroil-KoA-ból először kaffeoil-KoA képződik, melyet a *p*-kumaroil-KoA: kaffeoil-KoA-3-hidroxiláz (EC 1.14.13.-) enzim végez el és a klorogénsav a kaffeoil-KoA és a kinasav kinát-*O*-hidroxifahéjsav-transzferáz (QHT, EC. 2.3.1.99) enzim által katalizált kondenzációja révén alakul ki (Manach et al. 2004). Ennek analógiáján keletkezhet a többi észter is.

A sztilbének és flavonoidok bioszintézise is hasonlóan a *p*-kumaroil-KoA-ból indul ki. Sztilbének esetén egy *p*-kumaroil-KoA, valamint három malonil-KoA molekulából a sztilbén-szintetáz (ST, EC 2.3.1.95) hozza létre a sztilbéneket. Flavonoidok esetén pedig a kalkon-szintáz (CHS; EC 2.3.1.74) katalizálja ezt a folyamatot, ahol a kalkonok egy *p*-kumaroil-KoA, vagy annak valamelyik hidroxil-, metil-származékából (kaffeoil-, feruloil- és szinapoil-KoA), és három

malonil-KoA molekula kondenzációjából keletkeznek. Az auronok a kalkonokból keletkezhetnek az aureuzidin-szintetáz (AS, EC 1.21.3.6) enzim hatására.

A flavanonok a kalkonok izomerizációja útján a kalkon-izomeráz (CHI, EC 5.5.1.6) enzim segítségével keletkeznek. E központi intermedierekből a flavonoid-bioszintézis útvonal több felé ágazik el, melyek mindegyike különböző osztályok kialakulásához vezet. Az izoflavonoid-szintáz (IFS, EC 1.14.13.136) az izoflavonoidok, a flavanon-4-reduktáz (FNR, EC 1.1.1.234) a flavan-4-olok, a flavon-szintáz I és II. (FNSI és FNSII, EC 1.14.11.22 és 1.14.11.) a flavonok irányába viszi a bioszintézist. A flavanon-3-hidroxiláz (F3H; EC 1.14.11.9) a flavanonok C-3 pozíciójú hidroxilációja révén flavanonolokat hoz létre. Az F3H enzim által keletkezett dihidrokempferol C-3' pozícióban való hidroxilációját a flavonoid-3'-hidroxiláz (F3'H; EC 1.14.13.21) enzim végzi, melynek következtében taxifolin (dihidrovercetin) keletkezik. A dihidrokempferol C-3' és C-5' pozícióban való kétszeres hidroxilációját a flavonoid-3'5'-hidroxiláz (F3'5'H; EC 1.14.13.88) enzim végzi, melynek során dihidromiricetin keletkezik. A flavonolok a flavanonolokból képződnek a flavonol-szintáz (FLS, EC 1.14.11.23) enzim működése hatására. A flavanonolokból szintetizálódnak a dihidroflavonol-4-reduktáz (DFR, EC 1.1.1.219) hatására a leukoantocianidinek, melyek két fontos flavonoid csoport közös intermedierei is: az antocianidineknek és a flavan-3-oloknak. Az első kialakulását az antocianidin-szintáz (ANS, EC 1.14.11.19) a másikat pedig a leukoantocianidin-reduktáz (LAR, EC 1.17.1.3) enzim katalizálja. E két flavonoid osztály oda-vissza alakulhat az antocianidin-reduktáz (ANR, EC 1.3.1.77) enzim segítségével. Az antocianidinek képződése az antocianidinek glikozilálásával végződik, melyet az UDP glükóz: flavonoid-3-O-glükozil-transzferáz (UFGT, EC 2.4.1.91) enzim katalizál. E folyamat mellel jelentős mértékben stabilizálja szerkezetüket is.

A polifenolok legjellemzőbb előfordulásuk, hogy glikoziláltak, ezért hasonló glikoziláció valósulhat meg a többi flavonoid osztály esetében is. Ezek nagy részét ugyanazok a cukor (például glükóz, ramnóz, stb.) transzferáz enzimek végzik. De mindezek mellett más származékok keletkezése is előfordulhat, mint a metileződés (OMT katalizált) vagy szerves savak, lipidek és aminosavak szubsztitúciója.



4. ábra: Polifenolok bioszintézis útvonala. (forrás: KEGG Pathway)

2.2.5 *Élettani hatásai és metabolizmusuk:*

Több epidemiológiai tanulmány bizonyítja, hogy hosszútávon sok gyümölcs- és zöldségféle, valamint az azokból készült italok fogyasztása jelentős mértékben csökkenheti a jelenlegi életformánkból fakadó úgynevezett degeneratív „civilizációs” betegségek - mint például a szív- és érrendszeri betegségek vagy a különféle daganatos megbetegedések - kialakulását (Dauchet et al. 2006; Dauchet and Dagollongeville 2008; Balasundram et al. 2006). A növényi eredetű táplálékok jótékony hatásai nemcsak élelmi rost, vitamin és ásványi anyag tartalmuknak köszönhető, hanem olyan másodlagos növényi anyagcsere-termékeiknek, mint például a fenolos komponenseknek, közülük is legfőképpen a flavonoidoknak. A polifenolok rendkívül sokféle biológiai hatást fejtenek ki az emberi szervezetben: antibakteriális, antioxidáns, allergia- és rákellenes, gyulladáscsökkentő, valamint hipoglikémiás és hipolipidémiás hatások rendelkeznek (Balasundram et al. 2006).

A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek például jelentős szerepet játszanak a glükóz és lipid metabolizmusban is. Meng és mtsai (2013) szerint szabályozzák a glükóz felszívódását, az inzulin termelődést, növelik a glükóz toleranciát és az inzulin rezisztenciát, aktiválják a májban a zsírok metabolizmusát, csökkentik a vérszérum és a máj lipid szintjét (főként az LDL szintet). Mindemelett gátolják a lipidek, zsírok felszívódását, különös képpen a koleszterinét és annak májban történő bioszintézisét, illetve a glikogenezist. Mindezekon túl serkentik az emberi szervezet nagymolekulás antioxidáns mechanizmusát.

Számos epidemiológiai tanulmány kimutatta (IRODALOM), hogy szoros összefüggés van a II-es típusú diabétesz (II type diabetes mellitus T2DM) csökkenése és a Kin-HFah észterek rendszeres fogyasztása között. Cano-Marquina et. al. (2013) számos a kávéhoz köthető élettani hatásról tesznek említést áttekintő tanulmányukban, melyek közül azonban kevés az, ami egyértelműen a Kin-HFah észterekkel hozható kapcsolatba és nem a koffeinnel. Az egyik ilyen például az érfal tónusromlást ellensúlyozó hatás (*epithelium dysfunctio*).

Habár a polifenolokat már több mint 50 éve kutatják, az emberi sejteken belüli pontos mechanizmusuk, beleértve biológiai aktivitásukat is, nagyrészt még mindig ismeretlen. Az utolsó évtizedben a polifenolok aktivitásáról szóló tanulmányok túlnyomó többségben enzim gátlással vagy serkentéssel és sejtburjánzást gátló hatásukkal kapcsolatosan jelentek meg.

A polifenolok sokféle emlős enzim rendszert képesek befolyásolni. Ezen enzimek közül néhány rendkívül fontos folyamatban vesznek részt, mint például sejtosztódás és -proliferáció, vérlemezkék aggregációja, méregtelenítés, gyulladáscsökkentés és bizonyos immunválaszok. Főként az enzimek működését gátolják, például a β -glükuronidáz, a lipoxigenáz, a ciklooxygenáz, az indukálható nitrogén-oxid-szintáz, a monooxygenáz, a pajzsmirigy-peroxidáz, a xantin-oxidáz,

a mitokondriális szukcinil-oxidáz és a NADH-oxidáz, a foszfodiészteráz, a foszfolipáz-A2 és a protein-kináz működését, azonban néhány enzimrendszer esetén serkentő a hatásuk (Moon et al. 2006). Daganat ellenes hatásukat is főleg az enzim működések befolyásolása révén fejtik ki, mivel csökkenthetik a xenobiotikumok karcinogenitását, méregtelenítik a rákkeltő anyagokat, illetve képesek gátolni a tumor promoterek által indukált transzkripció faktor aktivátor protein-1 (AP-1) aktivitását is.

A fentebb tárgyalt tulajdonságaik összességének köszönhetően járulhatnak hozzá a szív- és érrendszeri, a daganatos betegségek, a diabétesz, az elhízás és a krónikus gyulladások kialakulása elleni védekezéséhez (Hollman 1999, Moon et al. 2006). Érdeemes megjegyezni azt is, hogy a fenolos komponensek rendkívül biztonságosnak és alacsony toxicitásúnak bizonyultak, melyek kiváló kemopreveció vegyület jelölteké teszi őket. Továbbá a jövőben egyre fontosabb lehet a humán egészség szempontjából az is, hogy a polifenolok pontosan miként befolyásolhatják a gyógyszerek metabolizációjában részvevő enzimeket. Ezek az enzimek inaktíválhatják a karcinogén vegyületeket, amellyel a fenolos vegyületek közvetve hozzájárulhatnak a daganatos megbetegedések megelőzéséhez. Mindezekon túlmenően a polifenolok kölcsönhatásba is léphetnek a rákos daganatok kezelésére alkalmazott kemoterápiás gyógyszerekkel azok metabolizmusának serkentése vagy gátlása révén (Moon et al. 2006).

Az emberi szervezetben történő tényleges hasznosulásuk és hatásosságuk, azaz az egészségre kifejtett jótékony hatásaik mértéke azonban nagymértékben függnek a (biológiai) hozzáférhetőségüktől (bioaccessibility) és felszívódásuktól (abszorpció). A hozzáférhetőséget elsősorban a polifenolokat hordozó élelmiszer szerkezete (például, hogy a növény melyik részéből készült az élelmiszer) és feldolgozásának módja, mennyisége, az adott egyén gyomor és bélrendszeri emésztése (mikrobiológiai összetétele és állapota), továbbá az élelmiszerben előforduló fitokemikáliák és tápanyagok kémiai formája és tulajdonságai szabják meg (Crosier 2010). A felszívódást az adott polifenol molekula szerkezet általi felvehetősége határozza meg. A felvehetőséget elsősorban a felszabadult (tehát hozzáférhető) molekula mérete, oldhatósága és szerkezete – például a komponensek glikoziláltságának, metilezettségének és/vagy acilezettségének mértéke – határozza meg, vagyis az, hogy a felszabadult polifenol forma mennyire kompatibilis a szervezet tápanyagtranszport rendszerével. Másodsorban pedig az, hogy milyen egyéb (pl. könnyebben) felvehető „versenytársak” vannak jelen az adott időpillanatban. A (biológiai) hozzáférhetőség alatt tehát az elfogyasztott táplálék útján emésztőrendszerünkbe bejutó és onnan elvileg felszívható adott komponens minőségét és mennyiségét értjük. A hozzáférhetőség jelentősen befolyásolja a felszívódást, tulajdonképpen annak előfeltétele. A hasznosulás felé vezető folyamat következő állomása a (biológiai) rendelkezésre állás (bioavailability).

Egy polifenolról akkor mondhatjuk, hogy biológiailag rendelkezésre áll, ha az az emésztőrendszerből felszívódott és a központi keringési rendszerben megjelenik. Mennyiségi értelemben biológiailag rendelkezésre álló mennyiség alatt tehát adott molekula azon mennyiségét vagy arányát értjük, amely valójában képes a bélből a keringési rendszerbe felszívódni. Eredetileg ez egy „klasszikus”, farmakológiai definíció, mely kiterjed számos összefüggő folyamatra. Magában foglalja a felszabadulást (liberáció), a felszívódást (abszorpció), a szétterjedést/célba jutást (disztribúció), az e folyamatok során végbemenő anyagcserét (metabolizmus) és a kiválasztást (exkréció), melyet általában a LADME mozaikszóval rövidítenek (Holst et al. 2008). Számos tényező befolyásolja a komponensek biológiai rendelkezésre állását, melyeket külső (exogén) és belső eredetű (endogén) tényezőkre oszthatunk fel. Exogénnek számít az élelmiszerek mátrixának bonyolultsága, adott komponens kémiai formája, szerkezete és a táplálkozás során együttesen elfogyasztott többi komponens mennyisége. Endogén tényezők közé soroljuk az egyén nyálkahártya tömegének mennyiségét, a komponens belekben eltöltött úgynevezett tranzit idejének hosszát, konjugáltságának mértékét és metabolizmusának útvonalát, valamint a fehérjékhez való kötődését a vérben és a szövetekben is (Crosier 2010).

Végül, a polifenolok szervezetre gyakorolt hatásai kapcsán megemlíthető fogalmak a biológiai aktivitás és biológiai hatásosság. Hatásosság alatt a felszívódott (vagyis rendelkezésre álló) metabolitoknak a biológiai szabályozórendszer adott pontjain kifejtett közvetlen hatás mértékét értjük. Egy polifenol biológiai hatásosságának feltétele, hogy hozzáférhető és felvehető legyen, azaz a felvehető forma felszívódott része – esetleges metabolikus átalakításokon keresztül – eljusson a biológiai szabályozó rendszer kívánt célpontjához és ott hatását kifejtse. A biológiai aktivitás pedig azonos hatást kifejtő különféle komponensek egymáshoz viszonyított koncentrációfüggését fejezi ki. Vagyis az számít biológiailag aktívabbnak (potensebbnek), amelyik kisebb koncentrációban képes ugyanazon hatást kifejteni. A fenolos komponensek általában rosszul felszívódó vegyületek (kivéve például a (+)-katechin). A növényi eredetű táplálékokból származó polifenolok emésztésüket követően kis részük (5-10%) a gyomorból és a vékonybélből, valamint nagyobb részük a vastagbélből szívódik fel. Néhány polifenol könnyen, aktív transzporttal képes bejutni a szervezetünkbe, például gyomor falán a fenolos savak egy része, illetve a vékonybél falán az aglikonok.

A flavonoidok esetében kezdetekben azt hitték, hogy a glikozidokat lehasító enzimek hiánya esetén, csak az aglikonok képesek átjutni a bélsejtek falán. Később aztán pontosabb vizsgálatok bebizonyították, hogy a polifenol-glikozidok is képesek felszívódni. Sőt mi több, számos fenolos komponens esetén azt találták, hogy bizonyos glikozidjaik jobb felszívódási rátával rendelkeznek, mint az aglikonok: például a kvercetin-glükózid felszívódásának aránya sülthagymából duplája a szájon beadott kvercetin aglikonhoz képest. Feltehetően bizonyos cukor

konjugátumok növelik a biológiai hozzáférhetőséget is. A vékonybél hámsejtek kefeszegélyében található hidrolízist katalizáló enzimekről, mint például a laktáz-florizin-hidrolázzról (LPH) és a citoplazmatikus β -glükozidázzról (CBG) már bizonyították, hogy képesek bizonyos flavonoid-glikokonjugátumokból az aglikonokat felszabadítani, amelyek passzív (LPH esetén) vagy aktív transzport - CBG esetén a Na^+ -függő glükóz-transzporter (SGLT1) - útján már könnyen átjutnak a bélfalon. Innen a májba kerülnek, ahol metabolizmusuk következtében katabolitjaiknak egy része visszakerül az epe kiválasztás során a vékonybélbe. Ebben a folyamatban ABC (adenozin-trifoszfát (ATP)-kötő kazetta) transzporterek játszanak jelentős szerepet, mint például a multidrog rezisztencia protein (MRP) és a P-glikoprotein (P-gp). Crozier cikk

Ileosztómás (vékonybél sipolyos) betegektől, különféle élelmiszerek emésztését követően gyűjtött bélsár minták vizsgálata azt mutatta, hogy az étrendi fenolos komponensek jelentős mennyisége, melyek nem voltak képesek felszívódni a vékonybélből, illetve a polifenol katabolitok tovább haladnak a vékonybélből a vastagbélbe. A falvan-3-olok és a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsavak felszívódása is főként itt valósul meg. A vastagbélben megtalálható baktériumok közössége (mikrobiom) által kiválasztott enzimek képesek a korábban fel nem szívódott polifenol-konjugátumokat hidrolizálni, szubsztituenseiket leszakítani, valamint a komplexebb fenolos vegyületeket egyszerűbb molekulákká - akár az oxigéntartalmú heterociklikus gyűrű felhasítása révén -, mint például fenolos savakká darabolni (Balasundram et al. 2006). Ezek a komponensek már képesek felszívódni a vastagbél falán keresztül is, melyek innen a májba kerülnek, ahol metabolizálódnak és később a vizelettel kiválasztódnak. A vastagbélből származó polifenol katabolitok magas vizelet szintje arra enged következtetni, hogy a polifenolok vastagbélben létrejövő metabolitjainak jelentős mértéke felszívódik a májkapu vénába és a keringési rendszeren keresztül végig haladnak az egész testen mielőtt kiválasztódnak.

A fenolos komponensek anyagcseréje a vékonybél, a máj és a vese sejtjeiben megtalálható citokróm P450 enzimrendszer I. fázisú (oxidálás, redukálás, hidrolízis) és II. fázisú – metileződés (katechol-*O*-metil-transzferáz, COMT), szulfatálódás (szulfo-transzferáz, SULT), glükuronidálódás (uridin-difoszfát (UDP)-glükuronil-transzferáz, UGT) - metabolikus folyamatai vagy ezek kombinálása révén valósul meg. Az így keletkezett polifenol metabolitok csak átmenetileg jelennek meg a vérplazmában, a szervezet látszólag xenobiotikumként (idegen anyag) kezeli és ezért a véráramból gyorsan ki is üríti őket.

Mindezek alapján elmondható az, hogy valóban szükség van a fenolos komponensek átfogó vizsgálatára, hiszen azok egészségünkre kifejtett hatását számtalan dolog befolyásolja. Nem mindegy, hogy táplálkozásunk során adott polifenol pontosan milyen formában kerül be szervezetünkbe. A különböző formáknak más és más a biológiai hasznosulása és hatékonysága is. Sőt mi több, akár egy adott fenolos komponens másként hasznosul eltérő élelmiszer mátrix esetén

is. Nemcsak a fenolos komponensek élelmiszereinkben megtalálható formáját, hanem azok hasznosulását is fontos kivizsgálni, bár ennek első lépése az, hogy felderítsük, melyik élelmiszerben melyik forma és milyen mennyiségben is található meg.

2.2.6 A kajsziiban előforduló fenolos komponensek

A kajszi fajták számos fenolos komponenst tartalmaznak, melyek főként a hidroxifahéjsav és flavonoid-származékok közé sorolható vegyületek.

Az irodalom és eddig megjelent publikációk alapján a kajszi gyümölcsökben előforduló fenolos komponensek nagy része a flavonoid- és a kinasav-*O*-hidroxifahéjsav-származékok családjába tartozó vegyületek (Dragovic-Uzelac et al. 2005a; Dragovic-Uzelac et al. 2007; Dragovic-Uzelac et al. 2005b; Hegedűs et al. 2010; Ruiz et al. 2005a; Ruiz et al. 2005b; Sochor et al. 2010). Legnagyobb mennyiségben klorogénsavat tartalmaz a kajszi gyümölcs, de egyéb polifenolos vegyület is jelentős mennyiségben található meg benne: például neoklorogénsav, (+)-katechin és (-)-epikatechin. A kajszi gyümölcsben a flavonolok többnyire kvercetin, kempferol-glikozidok és rutinozidok formájában fordulnak elő, melyek közül a rutin tekinthető domináns flavonol-glikozidnak (Garcia-Viguera et al. 1994; Henning and Herrmann 1980; Dragovic-Uzelac et al. 2007). A procianidinnek is képviselik magukat a kajszi gyümölcében számos dimer és trimer formájában (Ruiz et al. 2005a). A kajszi gyümölcs napsütötte részeinek pirosságáért két féle antocianin felelős (Ruiz et al. 2005a): a keracianin és a kuromanin (cianidin-glikozidok). Kisebb mennyiségben kumarint, eszkuletint és szkopoletint is azonosítottak már kajszi gyümölcsökben (Fernandez de Simon et al. 1992; Macheix et al. 1990; Resche and Hermann, 1981).

A kajszi gyümölcs flavonoid- és hidroxifahéjsav-származék tartalmára vonatkozó adatait a **1. táblázat** mutatja be.

1. táblázat: A kajszi gyümölcsben előforduló jelentősebb fenolos komponensek mennyisége (mg/kg friss tömeg, forrás: Phenol-Explorer adatbázis).

| Fenolos komponensek | | Átlag (mg/kg) | Min. (mg/kg) | Max. (mg/kg) |
|--|---------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| FLAVONOIDOK | | | | |
| Flavonolok | (+)-katechin | 35,20 | 3,10 | 66,20 |
| | (-)-epikatechin | 41,90 | 0,20 | 82,80 |
| | procianidin dimer B1 | 0,90 | 0,90 | 0,90 |
| | procianidin dimer B7 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| | procianidin dimer B3 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| | procianidin trimer EEC | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| Flavonolok | rutin | 11,90 | 2,40 | 2,63 |
| | kempferol-3-O-rutinozid | 5,20 | 0,10 | 28,10 |
| FENOLOS SAVAK | | | | |
| | <i>p</i> -kumársav | 6,90 | 0,00 | 21,80 |
| | kávésav | 6,60 | 0,00 | 27,20 |
| | ferulasav | 2,00 | 0,00 | 7,00 |
| Hidroxi-fahéjsav- származékok | neoklorogénsav | 53,80 | 26,00 | 78,00 |
| | klorogénsav | 33,60 | 3,00 | 103,00 |
| | kinasav-3-O- <i>p</i> -kumársav | 3,80 | 2,00 | 7,00 |
| | kinasav-5-O- <i>p</i> -kumársav | 0,60 | 0,00 | 3,00 |
| | kinasav-3-O-ferulasav | 6,00 | 4,00 | 12,00 |
| | kinasav-5-O-ferulasav | 0,40 | 0,00 | 2,00 |

2.2.7 Minőségi és mennyiségi meghatározási technikák:

Napjainkra a polifenolok analitikai meghatározására az analízis célja szerint alapvetően három féle metodika alakult ki (de Rijke et al. 2006):

- összes polifenol-tartalom meghatározó,
- célkomponens,
- nem célkomponens, feltérképező módszerek.

Az összes polifenol tartalom meghatározási metodika esetén a mérés célja a mintában jelenlévő összes fenolos komponens együttes meghatározása. A mérés eredményét általában egyetlen, vonatkoztatott mértékegységben kifejezve adjuk meg. Ide sorolható a leggyakrabban alkalmazott módszer az összes polifenol-tartalom meghatározás Folin-Ciocalteu reagenssel (FCR). Az FCR egy spektrofotometriás úton történő polifenol meghatározási módszer (abszorbancia vizsgálat $\lambda = 765$ nm-en), mely során az eredményeket mg galluszsav/g

mértékegységben adjuk meg (Robbins 2003; Robards and Antolovich, 1997; Naczk and Shahidi, 2004; Bilbao et al. 2007).

Analitikai szempontból rendkívül nehéz feladat növényi kivonatokból az egyedi polifenolok minőségi és mennyiségi meghatározása, mivel a fenolos komponensek rendkívül nagy csoportot alkotnak, melyek tulajdonságaikban rendkívül változatosak. Ugyanakkor sok esetben az összes polifenol-tartalmat mérő módszerek nem adnak kielégítő információt, ezért ezek a módszerek táplálkozástudományi kutatások során kezdenek háttérbe szorulni. Molekuláris szintű információkat csak a másik két megközelítés képes adni, ezért ezeket részletesebben fogom bemutatni.

A másik két metodika sokkal szelektívebb, alkalmas egyidejű minőségi és mennyiségi meghatározásra is. Fő különbség e két metodika között az, hogy a célkomponens módszerek esetén előre kiválasztott komponensek azonosítása és mennyiségi meghatározása a cél, melyet referencia anyagok (preparált, szintetizált, kémiaiilag tiszta anyag) segítségével valósítunk meg. Ezzel szemben a feltérképező módszerek esetén minél több a mintában előforduló polifenol egyidejű azonosítása, vagyis a minta fenolos komponenseinek teljes körű feltérképezése a cél. A feltérképező módszerek előnyeként említhető meg, hogy nem igényelnek referencia anyagokat. A meghatározandó komponensek köre nincs előre kiválasztva, ezáltal az azonosítás sem referencia anyagokhoz történő viszonyítás alapján (retenciós idő, spektrum képek stb.), hanem a keresett molekulák valamilyen jellemző, mérhető tulajdonsága alapján zajlik. A polifenol kutatás területén egyébként is ritka, hogy a mintában megtalált ismeretlen komponens referencia anyagként a kereskedelemből beszerezhető (Chen et al. 2007; Ding et al. 2008; Chen and Zou 2007; Lin and Harnly 2007). További különbség még a két megközelítés között, hogy a célkomponens analízisek során a minta-előkészítési és analitikai eljárások is a meghatározandó komponensek tulajdonságaihoz, jellegzetességeihez igazodnak - vagyis optimáltak, de csak az adott mérendő vegyület csoportra - (Naczk and Shahidi 2004). Mindezekkel ellentétben a feltérképező módszerek esetén az alkalmazott minta-előkészítésnek minél egyszerűbbnek és általánosságban kíméletesnek kell lennie, mely bár egyik vizsgálandó vegyület csoportra sem optimális, mégis megőrizze a mintára jellemző polifenol-összetételt.

A feltérképező módszerek további jellemzője, hogy alkalmasnak kell lenniük olyan korábban ismeretlen komponensek kimutatására is, melyek létezéséről nem rendelkezünk előzetes információval. E módszerek lényege, hogy több komponenst tudunk egyidejűleg (egy méréssel) elválasztani és azonosítani már egyetlen mintából is. Az ideális feltérképező módszer olyan egyszerű és robusztus, amennyire csak lehetséges, az összes jelenlévő komponenst képes detektálni, a lehető legtöbb információt szolgáltatja az adott kromatográfiás csúcsról (azonosítás, szerkezeti felépítés, félkvantitatív meghatározás, stb.). Mindezeket egy kromatográfiás futtatáson

belül legyen képes produkálni és lehessen standardizálni. Természetesen a valóságban ilyen módszer nem létezik, egy kromatográfiás futtatáson belül csak egyik vagy másik kritérium teljesülhet (Harnly et al. 2007; Lin and Harnly 2007).

A feltérképező módszerek hátránya, hogy mennyiségi meghatározásra nem alkalmasak és a feltételesen azonosított alkotók kétséget kizáró igazolását is célkomponens analízissel lehet megvalósítani. Ugyanakkor ezen feladatok egyike sem része általában már a feltérképezésnek. A feltérképező módszerek között többféle megközelítés is kialakult, melyek jellemzőinek pontos definiálása egyelőre nem egyértelmű, nem letisztult. Példaként említhető az egyik ilyen jellemző megközelítés a teljességre törekvő, ún. holisztikus megközelítés, melynek során minden olyan alkotót rögzítünk, és elemzés alá vetünk, amely tömegspektrometriás jelet hoz létre a mérőrendszerben. Az ilyen megközelítésen alapuló analitikai módszereket szokás divatos és elterjedt angol „-omics” toldalékkal illetni. Például a minta lipidjeinek teljes körű feltérképezését megcélzó módszereket „lipidomics”, míg a teljes fehérjekészletre összpontosító hasonló módszereket „proteomics” kifejezéssel illetni. E módszerek közös jellemzője, hogy elsőként a teljességre törekedve igyekeznek minden információt rögzíteni, majd a rögzített információra hagyatkozva, a következő lépcsőben történik meg a komponensek azonosítása. A módszer annál sikeresebbnek tekinthető, minél nagyobb arányban vagyunk képesek azonosítani a felvett spektrumok alapján a komponenseket. A módszer annál sikeresebbnek tekinthető, minél nagyobb a komponensek mintabeli előfordulásának feltételezési valószínűsége a felvett spektrumok alapján. A legkülönbözőbb „omikai” módszerek mellett a nem célkomponens módszerek egy szintén jellemző csoportjának tekinthetjük az ún. profilozó módszereket. Ezek közös fő jellemzője talán az lehet, hogy a szintén teljességre törekvő adatrögzítést követően nem törekszünk minden alkotó azonosítására, hanem adatbázisok segítségével az adatok szűrését végezzük el és azt vizsgáljuk, hogy az adatbázisban megtalálható alkotókból vajon melyek azok, melyek jelen lehetnek a vizsgált mintában. A profilozó módszerek tehát jellemzően szintén egy adott vegyületcsoportra fókuszálnak, de az esetek legnagyobb részében pontos információink vannak a lehetséges alkotókról és a rögzített adatokra támaszkodva ezek jelenlétét kívánjuk igazolni, nem pedig a teljességre törekedve az összes detektált alkotót azonosítani.

Napjainkban a fenolos komponensek elválasztására fordított fázisú nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (high-performance liquid-chromatography, HPLC) elválasztást alkalmaznak (de Rijke et al. 2006; Mattaa et al. 2003), azonban léteznek egyéb, ritkábban használt módszerek is, mint például a kapilláris elektroforézis vagy a gázkromatográfia (de Rijke et al. 2006; Crego et al. 2004). A folyadékkromatográfiás elválasztáshoz leggyakrabban az irodalomban fordított fázisú C8-as és C18-as oszlopot és gradiens elúciót használnak (Naczk and Shahidi, 2004; Lin and Harnly, 2007; Justensen et al. 1998; Hughes et al. 2001; Harnly et al. 2007; Robbins, 2003;

de Rijke et al 2006). Szerves módosítóként leggyakrabban acetonitrilt vagy metanolt alkalmaznak, de egyéb szerves oldószer is számításba jöhet, mint például a butanol, a propanol és az etil-acetát. Az eluensek, pH-juk beállítása és/vagy az ionizáció elősegítése érdekében gyakran tartalmaznak valamilyen puffert vagy szerves savat is (Truchado et al 2009; Naczk and Shahidi, 2004; Maul et al 2008; Zhang et al. 2007; Herrera and de Castro, 2005)

A folyadékkromatográfiás elválasztási technikában számos detektor félélet alkalmaznak, azonban leggyakrabban és legszélesebb körben UV detektorokat használnak, mivel minden fenolos komponens legalább egy aromás gyűrűvel rendelkezik, ezáltal elnyelési maximummal jellemezhetőek az UV fény bizonyos tartományában (de Rijke et al. 2006). Például a flavonoidok két aromás gyűrűvel rendelkeznek, így legalább két helyen van elnyelésük az UV tartományban (de Rijke et al. 2006). Az első maximum az „A” gyűrűnek köszönhetően a 240-285 nm-es tartományba esik, a második maximum pedig a 300-550 nm tartományban található (Nystrom et al. 1954). Manapság a polifenolok rutin analitikai (célkomponens) mennyiségi és minőségi meghatározására a legjobb eszköz a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával kombinált diódasoros detektálás (diode array detection, DAD) (Mattaa et al. 2003). A mintákban előforduló polifenolok feltérképezéséhez azonban ennél szelektívebb technikára van szükség. Ezt napjaink egyik legkorszerűbb és legtöbb célra alkalmazható detektálási technikája a tömegspektrometria (mass spectrometry, MS) képes megadni.

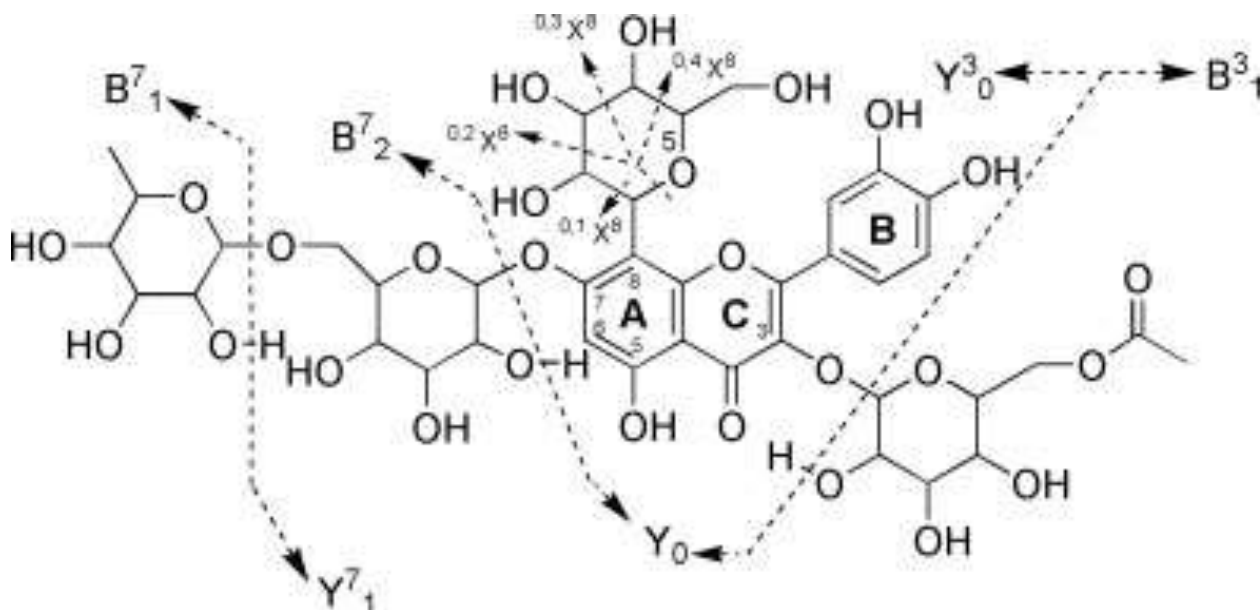
Az MS detektálás alapja, hogy ionizációs technikákkal - ilyen a légköri nyomáson történő ionizáció (API): légköri nyomású kémiai ionizáció (APCI), a légköri nyomású foto-ionizáció (APPI), elektroporlasztásos ionizáció (ESI); a kémiai ionizációs (CI); az elektronütközéses ionizációs (EI); a gyors atom bombázás (FAB) és a mátrix-segített lézer ionizáció (MALDI) - molekulaionokat hozunk létre és azok tömeg per töltését (m/z) detektáljuk. A tömegspektrométerek két nagy csoportra oszthatók fel: egyszeres tömegspektrométerekre (single-stage mass spectrometers, MS) és az úgynevezett tandem készülékekre (MS/MS vagy MS^n). Az egyszerű (kisfelbontású) MS-ek viszonylag olcsók, viszont szelektivitásuk elmarad a tandem MS-ektől, vagy a nagyfelbontású MS készülékektől (ToF, Orbitrap), ezért leginkább ismert komponensek vizsgálatára alkalmazhatók. Amennyiben mennyiségi meghatározás mellett szerkezeti azonosítást is akarunk végezni, akkor mindenképpen valamilyen nagyfelbontású és/vagy tandem MS készülékre van szükség. A tandem MS készülékek különféle tömeganalizátorral rendelkeznek, mint például az ioncsapdás (IT), a hármas kvadrupól (TQ), analizátorok és a hibrid készülékek, mint a qTRAP. A legnagyobb potenciált a nagyfelbontású tandem MS készülékek, a qToF és a qOrbitrap jelentik. A tandem MS készülékek egymást követő konzekutív fragmentációs képességgel rendelkeznek és így válnak alkalmassá összetettebb feladatok elvégzésére (de Rijke et al. 2006; March et al. 2006; Lin and Harnly, 2007; Kumar et al. 2009; Vukics and Guttman,

2010). Nagyfelbontású MS spektrumok készítésére alkalmas tandem MS berendezések a szelektivitást tovább fokozzák.

Manapság minden kétséget kizáróan ez az egyik legjelentősebb technika a kiválasztott komponensek szerkezeti azonosítására vagy az ismeretlen komponensek feltérképezésére. A tandem MS rendszerek közül például a hármas kvadrupól készülékek több eltérő célú pásztázási mód használatát teszik lehetővé, így számos feladatra alkalmasak. Sőt mi több mennyiségi meghatározásokhoz is egyre szélesebb körben alkalmazzák, mivel az egyszeres MS-hez képest nagyobb linearitási tartománnyal, jobb kimutatási képességgel, valamint nagyobb szelektivitással és érzékenységgel rendelkezik (Prasain et al. 2004; de Rijke et al. 2006). Napjainkra a tandem MS technikák nagyrészt teljesen kiszorították a kislebontású egyszeres MS készülékeket (de Rijke et al. 2006)

A fenolos komponensek meghatározásához leggyakrabban a lágy ionizációs technikák közé sorolható elekroporlasztásos ionizáció (electrospray ionisation, ESI) elvén alapuló ionforrást használják (de Rijke et al. 2006). A detektálás során a tömegspektrométereket pedig mind pozitív, mind negatív ionizációs módban is alkalmazzák. Az egyes molekulák a különféle ionizációs módokban más és más fragmenseket képeznek, ezért egy molekula szerkezetének meghatározásához mindkét ionizációs mód értékes információkat nyújthat (de Rijke et al. 2006). A legtöbb tanulmány alapján a polifenolok (kivéve az antocianidinek) vizsgálatához a negatív ionizációs mód bizonyult érzékenyebbnek, ezzel szemben a pozitív ionizáció bár nem olyan érzékeny, azonban cserében információban sokkal gazdagabb spektrumokat szolgál (Harnly et al. 2007; Cuyckens and Claeys 2004; Abrankó et al. 2011, 2012). A polifenol-konjugátumok további jellemzője, hogy tipikusan az alegységeik kötése mentén hasadnak el nagyobb fragmentációs energia hatására, ezáltal adott molekulára jellemző diagnosztikus ionok képződnek. E diagnosztikus fragmens ionok megfelelnek azon önálló molekuláknak, amelyekből egyébként az összetett polifenol felépül, ezáltal ezek monitorozása alapján opcionálisan azonosítható eredeti intakt szerkezetük is. A polifenol-konjugátumok jellegzetes fragmentációja specifikus információt nyújt a konjugátumokban megtalálható cukor, szerves sav, amin vagy lipid részről is (Lin and Harnly, 2007; de Rijke et al. 2006).

A flavonoid-konjugátumok esetén ezekre a jellegzetes fragmensekre az irodalomban (Domon and Costello 1988; Li and Claeys 1994; March et al. 2004) már kialakult egy egységes, általánosan használható és jól definiált nevezéktan. Doktori munkám során is ezt a nevezéktan használom, melyet egy elméleti kvercetin származékon keresztül mutatom be az **5. ábrán**. E fiktív komponens, a kvercetin A-gyűrűjének 7-OH csoportján egy diglikoziddal (hexóz 1→6 dezoxihexóz), 8-C atomján egy monoglikoziddal (hexóz), valamint a C-gyűrűjén a 3-OH csoporton pedig egy acilezett cukorral (acetyl-hexóz) szubsztituált.



5. ábra: Egy fiktív komplex flavonoid-konjugátum (kvercetin-3-O-hexozil-6''-O-acetát; -7-O-diglikozid [hexóz 1 →6 dezoxihexóz]; -8-C-hexozid) szubtitúciós számozása és fragmentációs nevezéktana (Abrankó et al. 2011).

Az irodalomban számos olyan tanulmány található, melyek eltérő kondíciók és készülékek használata mellett vizsgálták a polifenolok fragmentációját. Ezek alapján arra lehet következtetni, hogy a fragmentációs utak döntő része független az alkalmazott ionforrásoktól (ESI, APCI, MALDI stb.) vagy tömeganalizátoroktól (TQ, IT, ToF stb.). Azonban a különböző készülékkialakítások miatt természetesen jelentős eltérés figyelhető meg az egyes fragmensek relatív intenzitásaiban (de Rijke et al. 2006, Vukics and Guttman 2010).

Az esetek döntő többségében a polifenolok HPLC-MS vizsgálata során a HPLC UV detektorát sorba szokták kötni az MS készülékkel, ezáltal még több információ nyerhető egy kromatográfiás csúcsról egyazon mérésen belül (Bilbao et al. 2007; Yoshida and Majors 2006; de Rijke et al. 2006; Jin et al. 2008; Li et al. 2007; Harnly et al. 2007; Robards and Antolovich 1997; Ding et al. 2008; Robbins 2003; Herrera and de Castro 2005).

Az MS alapú feltérképező módszerek analitikai stratégiájában a polifenol-konjugátumok szerkezeti azonosításához is a fentebb tárgyalt, jellegzetes fragmentációs tulajdonságokat alkalmazzák. Az azonosítás főként a fragmentálás hatására keletkező diagnosztikus ionok tömegei közötti különbség számításokra támaszkodik, ahol is e különbségek megfeleltethetőek a komplex polifenol-konjugátum tipikus építőegységeinek (pl. különféle cukor egységek) lehasadásával.

Napjainkban két féle azonosítási megközelítés terjedt el: a „felülről-lefelé” (top-down) és az „alulról-felfelé” (bottom-up). Az első a szélesebb körben elterjedt megközelítés, melynek alapja, hogy előre meghatározzuk a vizsgálandó kiindulási molekulát, majd fragmentálás után molekulatöredék ionjait vizsgáljuk. Ilyenfajta vizsgálatok kivitelezéséhez MSⁿ

tömegspektrométerek, mint például ioncsapdás a legalkalmasabbak. Nagyon pontos és szelektív szerkezetazonosítás végezhető ezzel a megközelítéssel, azonban fő hátránya - függetlenül az alkalmazott tandem MS készülékektől -, hogy előre kell meghatározni a vizsgálandó molekulaionokat, melyek száma véges, valamint ebből fakadóan az előre kiválasztott ionok izolációja és többszörös fragmentációja rendkívül idő igényes, melynek következtében számos információ veszhet el.

A másik megközelítés a jellegzetes, diagnosztikus molekulatöredékek keresésén alapszik. Ezen fragegmentek detektálásával és együttes értékelésével, retenciós idő egyezés esetén virtuálisan alulról felépíthető a keresett intakt molekula. Ennél a megközelítésnél a forrásban történő ütközés által indukált fragmentáció jelenségét használják ki, melyhez főként ESI ionforrást használnak. Ennél a technikánál a gyorsító feszültséggel - melyet a forrástérben keletkező ionok nagy vákuumba történő bejuttatására alkalmazunk az ionoptikán keresztül - létrehozható olyan mértékű energia, melynek hatására a molekulaionok elhasadnak. E forrásban történő fragmentáció általánosságban az ütközési cellában megvalósított, klasszikus ütközés indukálta disszociációs (CID) fragmentációval - a prekursor ion a kiválasztását és izolálását követő segéd ütközési gázzal (általában N_2 vagy Ar) történő fragmentáció - azonos fragmentációs ujjlenyomatot produkál. Előnye, hogy korlátlan mennyiségű komponens fragmentációjáról szimultán nyerhetünk információt anélkül, hogy az analízis idejének tekintetében bármilyen kompromisszumot kellene kötnünk. Forrásban történő fragmentáció segítségével úgy képezhetünk termékionokat, hogy nem kell előre meghatároznunk az izolálni és fragmentálni kívánt molekulaionokat. Vagyis válogatás nélkül minden molekulaiont fragmentálhatunk, így korlátlan számú komponens vizsgálható egy időben. E képessége kiválóan igazodik a nem célzott, profilozó módszerek általános kívánalmaihoz. Meg kell azért azt is említeni, hogy e technikával nyert specifikusság nem egyezik meg klasszikus MS/MS vizsgálattal, de a kérdéses ionok nagy felbontású és pontos tömegmérésével áthidalható ez a probléma. Erre a célra olyan tömeganalizátorral felszerelt MS rendszerek alkalmazhatóak, mint például a ToF, Orbitrap vagy a Fourier-transzformációs ionciklotron-rezonanciás (FT-ICR) készülékek (Abrankó et al. 2011, 2012).

3 CÉLKITŰZÉSEK

A kajszi jelentős szerepet tölt be a hazai gyümölcsstermesztésben. Nemcsak a gyümölcse, hanem az abból készült élelmiszeripari termékek is igen kedveltek. Ezek közül számos termék már kiérdemelte a hungarikum védjegyet is. Az utóbbi évtizedben megszorodtak az egészségre jótékony hatású vegyületek vizsgálatai is, nem csak a nyers, hanem a késztermékekben is. A kajszi ilyenfajta vizsgálatai jelenleg még igen hiányosak összehasonlítva például a borszőlőhöz képest.

Doktori munkám célja, hogy a hazánkban termesztett kajszi gyümölcsökben előforduló polifenolos vegyületek átfogó vizsgálatát végezzem el, mellyel nem csak a hazai, hanem a nemzetközi polifenol kutatás jelenlegi eredményeinek bővítéséhez is hozzájárulhatok. Ennek érdekében az alábbiakban részletezett kutatási program megvalósítását tűztem ki célul:

- Kajszi gyümölcsben előforduló flavonoid és kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav származékok átfogó feltérképezése olyan reprezentatív genotípus készlet alapján, amely lefedi a hazánkban termesztett kajszi genotípusok meghatározó részét.
 - A kajszi gyümölcs polifenol készletében tapasztalható változások megismerése az érés, illetve egymást követő évjáratok során.
1. Évjáráthatás vizsgálat: azonos termőhelyen és művelés móddal termesztett kajszi gyümölcsök polifenoljainak minőségi és mennyiségi vizsgálata egymást követő évjáratokban.
 2. Polifenolok változásának vizsgálata az érés során (térben és időben): két kajszi genotípus gyümölcshéjában és -húsában előforduló polifenolok minőségi és mennyiségi meghatározása.
 3. Egy a növényi kivonatok kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterének profilozására alkalmas HPLC-ESI-qToF-MS módszer kifejlesztése.
 4. A polifenol feltérképezést követően a kajszi gyümölcsökben előforduló és a feltérképezés eredményei alapján kiválasztott fő polifenolok mennyiségi meghatározása. A kapott eredményekre alapozott gyors, szelektív és hatékony HPLC-ESI-QqQ-MS/M módszer kidolgozása.

4 ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1 Növényanyag

4.1.1 Kajszi genotípus készlet

A hazai termesztésű kajszi átfogó polifenol készletének vizsgálatát az alábbi hét, különböző genotípusú kajszi gyümölcssein végeztem el: *Prunus armeniaca* ‘Ananasnij cjurpinszkij’, ‘Banaesa 4/11’, ‘Goldrich’, ‘Gönci magyarkajsi’ valamint 1/15-ös, 7/1-es és Preventa hibrid (**1. táblázat**). A mirobalán alanyra oltott fák a BCE Genetika és Növénynevelés Tanszék soroksári génbanki ültetvényében található (Közép-Magyarország, északi szélesség 47°, hosszúsági 18°, tengerszint feletti magasság 95 m), az ültetvényt szabványos művelésmód alapján kezelik. A kajszi gyümölcsökből színméréssel (CIELab) megállapított teljes érettségi állapotukban, kb. 1 kg mennyiséget szüreteltem.

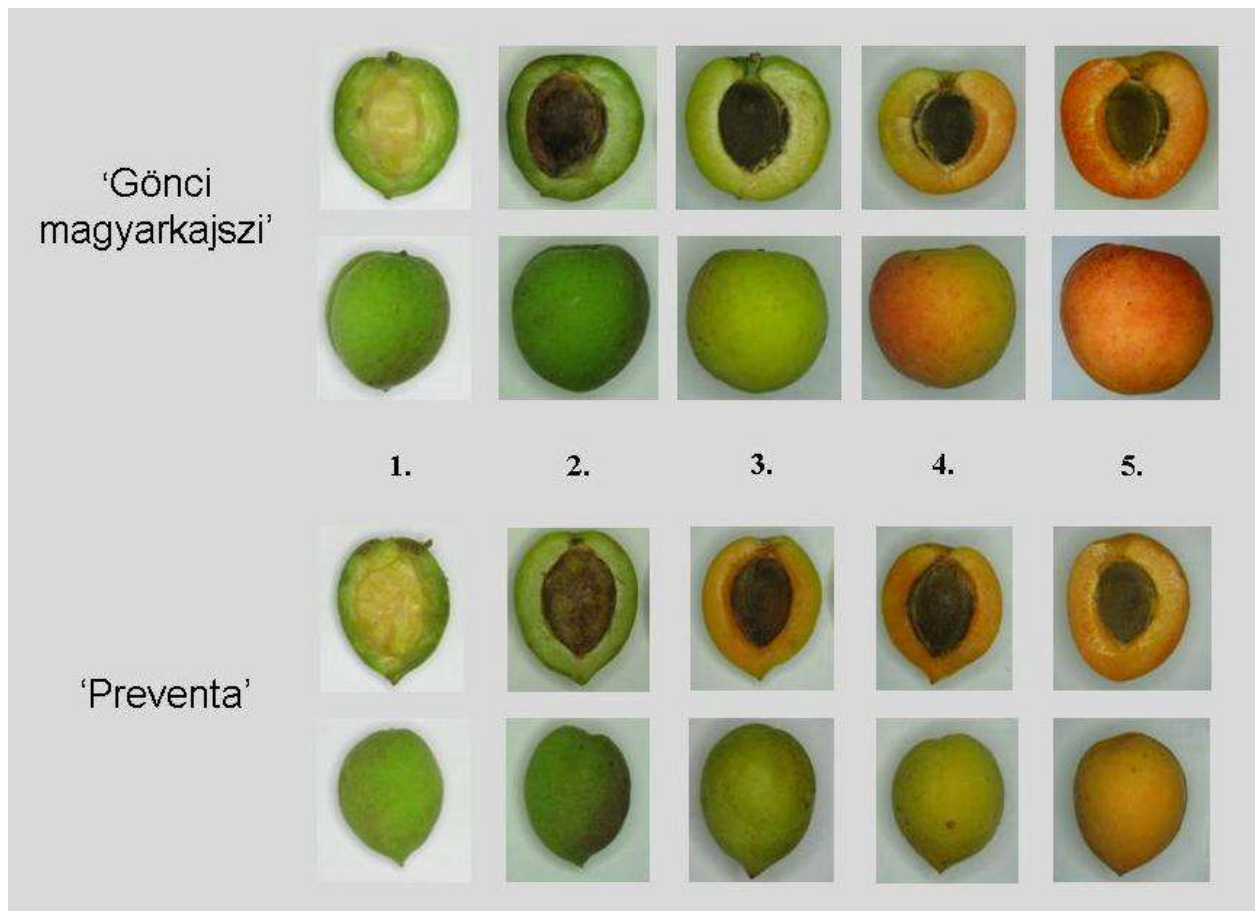
2. táblázat: A kajszi ökoföldrajzi genotípus csoportja, származási országa és pedigréje.

| Genotípus | Származás | Pedigré | Genotípus |
|--------------------------|---------------|---------------------------|-------------------------|
| 1/15 hibrid | Közép-Európa | Magyarország | Ismeretlen |
| 7/1 hibrid | Közép-Európa | Magyarország | Mamaia × 20/79/1 |
| ‘Ananasnij cjurpinszkij’ | Kelet-Európa | Ukrajna | Ismeretlen |
| ‘Banaesa 4/11’ | Kelet-Európa | Románia | Ismeretlen |
| ‘Goldrich’ | Észak-Amerika | Amerikai Egyesült Államok | Sunglo × Perfection |
| ‘Gönci magyarkajsi’ | Közép-Európa | Magyarország | Magyarkajsi klón (1960) |
| Preventa | Ázsia | Magyarország | Ismeretlen |

4.1.2 Kajszi érési sor

A kajszi gyümölcsökben előforduló polifenolok érés során bekövetkező változásának vizsgálatát a Kertészettudományi Kar, Genetika és Növénynevelési Tanszékkel közös együttműködésével végeztem el. Két kajszi genotípust választottunk ki a mérésekhez: egy tipikus, átlagos polifenol-tartalmú hazai kajszi (‘Gönci magyarkajsi’) és egy rendkívül magas polifenol-tartalommal rendelkező hibridet (Preventa). A gyümölcsöket öt különböző érési állapotban szüreteltem (**6. ábra**).

Az egyes érési állapotokra az alábbi fenotípusos jegyek voltak jellemzőek: 1: éretlen, kisméretű, zöld színű gyümölcs, 2: nagyobb méretű, zöld gyümölcs, 3: közel kifejlett méretű, zöld gyümölcs, 4: kifejlett méretű, színeződő gyümölcs, 5: teljesen érett, a fajtára jellemző méretű és színű gyümölcs (Pfeiffer, 2012).



6. ábra: 'Gönci magyarkajszi' és *Preventa* kajszigenetípus gyümölcsei az öt érési állapotban (forrás: Pfeiffer, 2012)

4.2 Vegyszerek, referencia anyagok, oldószerek

A mérések során felhasznált referencia anyagok közül a (+)-katechin, az (-)-epikatechin, a kinasav-3-*O*-kávésav, a kinasav-4-*O*-kávésav, a kinasav-5-*O*-kávésav és a kinasav-1,5-*O*-dikávésav észter a Sigma-Aldrich (Budapest, Magyarország) cégtől, míg a cinarin (kinasav-1,3-*O*-dikávésav észter), a kvercetin-3-*O*-glükózid, a kvercetin-3-*O*-rutinozid (1,6-glükóz-ramnóz), a kvercetin-3-*O*-gükozid-6'-*O*-acetát, a kempferol-3-*O*-glükózid, a kempferol-3-*O*-rutinozid és a daidzein az Extrasynthese (Genay, Franciaország) cégtől szereztem be. A minta-előkészítés és kromatográfiai mérések során alkalmazott acetonitrilt (HPLC Gradient Grade), metanolt (HPLC Gradient Grade) és hangyasavat a Fisher Scientific (Loughborough, Egyesült Királyság) cégtől és

a Sigma-Aldrich (Budapest, Magyarország) cégtől vásároltam. A vizsgálatok során felhasznált nagy tisztaságú vizet ($18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) egy Millipore (Milford, MA, Egyesült Amerikai Államok) által gyártott Milli-Q Plus ultrapure víztisztító rendszer szolgáltatta.

A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav származékok feltérképezésére alkalmas HPLC-ESI-qToF-MS módszer fejlesztéséhez és kajszi gyümölcsökben előforduló kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek referenciaanyagjaként pedig kereskedelemben kapható arabica (*Coffea arabica*) és robusta (*Coffea canephora* var. *robusta*) kávébabját szereztem be a Semiramis Kft.-től (1115 Budapest, Csóka u. 9).

4.3 Minta-előkészítés

Minta feldolgozás

A zöld kávébab szemeket folyékony nitrogénnel megfagyasztottam és egy Bosch MKM6000 típusú kávédarálóval (Bosch, Gerlinger, Németország) megőröltem, majd az őrleményt liofilizáltam, hogy csökkentsem a mérendő komponensek növényi sejtek sérülése során beinduló enzimátikus degradációját.

A kajszi gyümölcsök fenolos komponenseik enzimátikus bomlását úgy csökkentettem a legkisebb mértékűre, hogy a szüretelésüket követően félbe vágtam és kimagoztam őket majd a félbevágott darabokat liofilizálásukig (fagyasztva szárítás) -80°C -on tároltam. A liofilizált kajsziakat végül kézi mozsárban elporítottam és homogenizáltam, majd légmentesen lezárható edénybe tettem és tároltam a minta-előkészítésig.

Az polifenolok érés során bekövetkező változásainak vizsgálatához a kajszi gyümölcsöket begyűjtésüket követően, félbe vágtam, kimagoztam és óvatosan meghámoztam. Ezután a gyümölcshéjakat és a -húsokat külön-külön folyékony nitrogénben lefagyasztottam és a liofilizálásig -80°C -on tároltam. Annak érdekében választottam külön a kajszi gyümölcs húsát és héját, hogy azt is megvizsgálhassam, miként oszlanak meg a polifenolok a gyümölcs különböző részein.

Extrakció

A minta-előkészítés során Harnly és Lin (2007) által leírt eljárását alkalmaztam kisebb módosításokkal. A homogenizált liofilizált növényi (kajszi gyümölcs és zöld kávébab) mintákból analitikai mérlegen (Explorer E1RR80, Ohaus Corporation, Parsippany, NJ, Egyesült Amerikai Államok) 200 mg-ot mértem be 15 ml-es falkon csövekbe. Hozzáadtam automata pipettával kb. 5,0 ml metanol-víz-hangyasav 60:39:1 térfogat arányú extraháló oldatot és 50 µl kíséző sztenderd (1000 µg/ml koncentrációjú daidzein) oldatot, majd az extraháló oldattal 10,0 ml-re töltöttem a falkon csöveket. Az oldatokat szobahőmérsékletű ultrahangos fürdőbe helyeztem (VWR International, West Chester, PE, Egyesült Amerikai Államok) 40 percre. A vízfürdő hőmérsékletét jégakkuk használatával szabályoztam, hogy az ultrahangozás végéig se haladja meg a 35°C-ot. Az ultrahangos feltárást követően az oldatot centrifugáltam (6000 rpm, 10 perc) és a tiszta felülúszóból 2,5 ml pipettáztam át egy üres 10,0 ml térfogatú borostyán színű lombikba, majd tisztított vízzel jelre töltöttem. Végül a kivonatot 0,22 µm PTFE szűrőn (SMI-LabHut Ltd, Gloucester, Egyesült Királyság) szűrtem át borostyán színű mintatartó edényekbe. A kivonatok analitikai vizsgálatát a minta-előkészítéshez viszonyítva kevesebb, mint 24 órán belül elvégeztem, hogy elkerüljem a mérendő komponensek degradációját.

A hazai termesztésű kajszi genotípus készlet átfogó polifenoljainak minőségi és mennyiségi vizsgálataihoz a kajszi gyümölcs mintákból két párhuzamos bemérést alkalmaztam és bemérésenként két injektáltam.

Az kajszi gyümölcs érési sor vizsgálatai esetén a flavonoidok feltérképezése során minden mintából három párhuzamos minta-előkészítést alkalmaztam 100 mg liofilizált gyümölcspor bemérésével és 100 µl 50 ppm-es daidzein oldat hozzáadásával, valamint minden bemérésből háromszor injektáltam. A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek feltérképezése és a fő polifenoltartalom meghatározása során a 200 mg mintabemérés helyett 100 mg bemérést alkalmaztam, mivel már nagyon kevés minta állt csak rendelkezésemre. Mintánként két párhuzamos minta bemérést és bemérésenként két injektálást alkalmaztam.

4.4 Feltérképező folyadékkromatográfiás-tömegspektrometriás módszerek

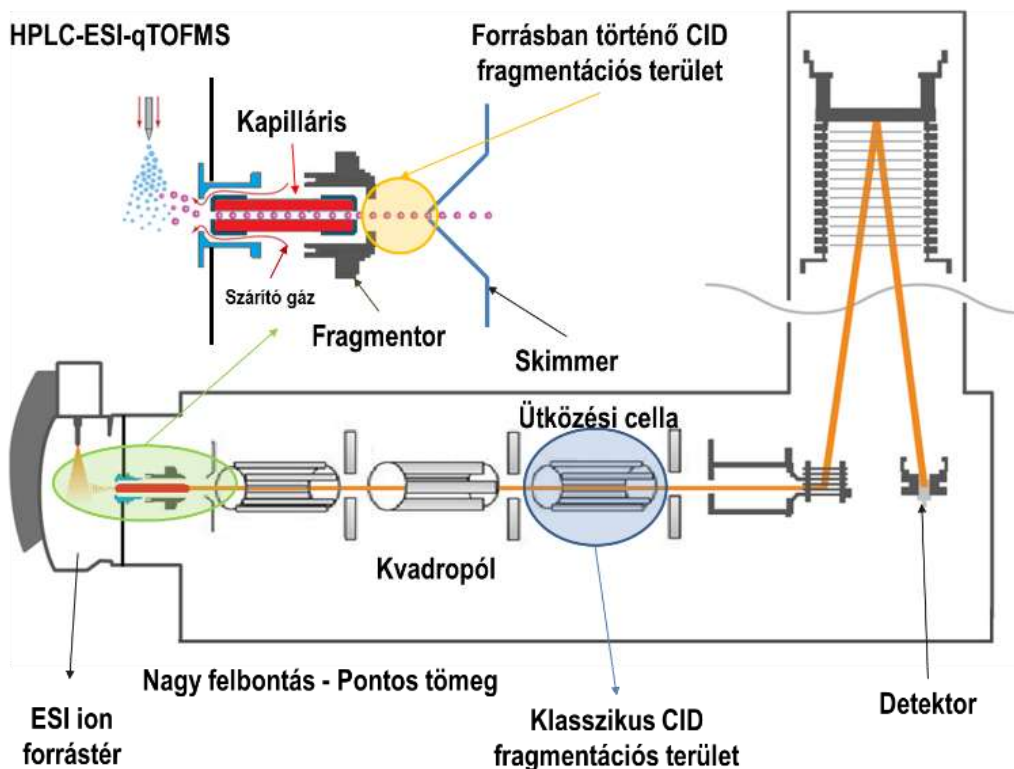
A kajszi gyümölcs polifenoljainak feltérképezés során két különböző módszert alkalmaztam. A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav-származékok profilozására az általam fejlesztett, e dolgozatban későbbiekben részletesen bemutatott módszert, a flavonoid-származékok profilozására pedig egy átvett, Abrankó és mtsai (2011, 2012) által kidolgozott módszerrel végzem

el. Mindkét profilozó módszer alapja a forrásban történő (CID) fragmentáció és a pontos tömegmérés. A fenolos komponensek méréséhez a negatív ion mód az érzékenyebb, ellenben a flavonoidok esetén a pozitív ion mód sokkal gazdagabb spektrumot szolgáltat, mely jobban segíti az azonosítást. Ezenkívül a pozitív ion módban megjelenő Na^+ addukt egyértelműen jelöli az intakt molekulákat. Ez alól csak az antocianidinek és származékaik képeznek kivételt, mivel e komponensek kationos vegyületek, melyek negatív ionizációs módban nem igazán mérhetőek.

A vizsgálatok során a kinasav-O-hidroxi-fahéjsavak feltérképezése során negatív, a flavonoidok esetén pedig pozitív ion módot alkalmaztam.

4.4.1 Forrásban történő fragmentáció

A forrásban történő ütközés-indukálta disszociáció (CID) fragmentáció kulcsfontosságú paramétere a fragmentor feszültség (FV). E paraméter fő funkciója, hogy biztosítsa az ionok kapilláristól az ionoptikáig történő áramlását, valamint csökkentse az oldószer klaszter ionjainak mennyiségét. A tömegspektrométer forrásterében általában kb. 2,0-3,5 torr nyomás szokott uralkodni és működése során 50 és 400 V fragmentor feszültség érték között üzemel (7. **ábra**). Kismolekulák rutinszerű vizsgálata során, az általam alkalmazott készüléktípuson alkalmazott tartomány a 60-150 V közötti érték. 350 V feletti értéket már csak nagyméretű molekulák fragmentálásához alkalmazzunk.



7. **ábra:** A forrásban történő CID fragmentáció sematikus ábrája qToF készüléken.

4.4.2 Kromatográfias elválasztás

A fenolos komponensek nagyhatékonyságú folyadékkromatográfias elválasztását egy Agilent 1200 HPLC rendszeren (Agilent Technologies, Waldbronn, Németország) valósítottam meg, amely vákuumos légtelenítóból, bináris pumpából, szabályozható mintaterű automata mintaadagolóból, oszloptermosztátból és egy diódasoros detektorból (DAD) állt.

A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek elválasztáshoz egy 4,6 mm átmérőjű, 150 mm hosszú, 2,6 µm szemcseméretű Phenomenex Kinetex Phenyl-hexyl RP oszlopot (Phenomenex, Macclesfield, Egyesült Királyság) használtam. Az alkalmazott elúciós program, áramlási sebesség és oszlop hőmérséklet a **3. táblázat**ban található.

3. táblázat: *Kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észter profilozási HPLC-ESI-qToF-MS módszer gradiens elúciós programja.*

| Idő | Áramlási sebesség | A eluens | B eluens |
|----------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|
| [perc] | [µl/perc] | [%] | [%] |
| 0 | 500 | 95 | 5 |
| 5 | 500 | 95 | 5 |
| 70 | 500 | 74,1 | 25,9 |
| 75 | 500 | 0 | 100 |
| 80 | 500 | 0 | 100 |
| Post run: | | | |
| 10 | 500 | 95 | 5 |
| Oszlop hőmérséklet: | | 40 °C | |

A flavonoidok elválasztáshoz egy 4,6 mm átmérőjű, 150 mm hosszú, 2,6 µm szemcseméretű Phenomenex Kinetex Phenyl-hexyl RP oszlopon (Phenomenex, Macclesfield, Egyesült Királyság) alkalmaztam. Az alkalmazott elúciós program, áramlási sebesség és oszlop hőmérséklet a **4. táblázat**ban található.

4. táblázat: *Flavonoid profilozási HPLC-ESI-qToF-MS módszer gradiens elúciós programja.*

| Idő [perc] | Áramlási sebesség [μl/perc] | A eluens [%] | B eluens [%] |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 500 | 92 | 8 |
| 5 | 500 | 92 | 8 |
| 35 | 500 | 55 | 45 |
| 40 | 500 | 0 | 100 |
| 45 | 500 | 0 | 100 |
| Post run | | | |
| 10 | 500 | 92 | 8 |
| Oszlop hőmérséklete: | | 40 °C | |

A kromatográfiai vizsgálatok során e szűrt oldatokból a kajszigyümölcs kivonatok esetén 20 μl-t, kávébab kivonatok esetén pedig 5 μl-t injektáltam az analitikai oszlopokra.

4.4.3 Detektálás

Diódasoros detektálás

A DAD detektáláshoz 4 csatornát alkalmaztam. A flavan-3-olok elnyelési maximuma 280 nm, a többi flavonoidé és a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észtereké 330 nm. A kísérő sztenderd, a daidzein elnyelési maximuma 303 nm található, de 330 nm is van egy kisebb intenzitású elnyelési maximuma. Az antocianidinek és az antocianinek elnyelési maximuma a flavillumion váz miatt 520 nm, amely már a látható fény tartományában található. A négy rögzített hullámhosszon kívül felvettem a minták teljes spektrumát is 2 nm-enként 190-800 nm tartományban.

5. táblázat: *HPLC-ESI-qToF-MS profilozó módszerek DAD beállításai.*

| Csatorna [nm] | Szélesség [nm] |
|--------------------------|-----------------------|
| A: | 280 16 |
| B: | 330 16 |
| C: | 520 16 |
| D: | 303 16 |
| Spektrum felvétel | |
| Tartomány: 190-800 nm | |
| Lépés: 2 nm | |

Tömegspektrometriás detektálás

A tömegspektrometriás detektálást mindkét módszer esetén egy Dual-Spray ESI ionforrással felszerelt Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (hibrid kvadrupól - repülési idő tandem) tömegspektrométeren (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, Egyesült Amerikai Államok) végeztem el. A mérések során alkalmazott működési paramétereket a - .táblázatban foglaltam össze.

A műszer a tömegkorrekcióját automatikusan végzi el a folyamatosan bejuttatott kalibráló oldat segítségével. A dupla porlasztófejes ESI forrás egyik kapillárisán a minta, másikon pedig a kalibráló oldat áramlik folyamatosan kis térfogatárammal (kb. 10 $\mu\text{l}/\text{perc}$). A kalibráló oldat purin és HP-0921 (hexakis-(1H,1H,3H-tetrafluoro-pentoxo)-phosphazene) acetonitriles oldatát tartalmazta:

- Negatív ionizációs módban referenciatömegként a deprotonálódott purin ($[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4]^-$; 119,03632 m/z) és a HP-0921 hangyasav adduktjának ($[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_{24}]^-$; 966,000725 m/z) tömegeit alkalmaztuk.
- Pozitív ionizációs módban referenciatömegként a protonálódott purin ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4]^+$; 121,050900 m/z) és a HP-0921-et ($[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_{24}]^+$; 922,009800 m/z) tömegeit alkalmaztuk.

A vizsgálatok során nagy felbontású (966 m/z , illetve 922 m/z -nél magasabb, mint 20.000 FWHM) és pontos tömegmérésű spektrumokat készítettünk 50-1100 m/z tartományban. A tömegspektrumok felvételét és az adatok feldolgozását az Agilent MassHunter Software B.04.00 Build 4.0.497.0 számú verziójával végeztük el.



8. ábra: HPLC-ESI-qToF-MS kapcsolt rendszer.

6. táblázat: *HPLC-ESI-qToF-MS* profilozó módszer MS paraméterei negatív ion módban.

| Ionforrás paraméterek | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Ionforrás hőmérséklet: | 325 °C |
| Szárítógáz térfogatáram: | 13 L/perc |
| Porlasztógáz nyomás: | 40 psi |
| Kapilláris feszültség: | -4000 V |
| Fragmentor feszültség: | -140 V |
| (forrásban történő CID fragmentáció) | -240 V |
| Szkimmer feszültség: | -65 V |
| Oktapól feszültség: | -750 V |
| Teljes letapogatás tartománya: | 50-1100 <i>m/z</i> |
| Spektrumok | |
| Felvétel gyakorisága: | 1,4 spektrum/perc |
| Felvétel ideje: | 716 mp/spektrum |
| Tranziens ion/spektrum: | 9652 |
| Referencia tömegek: | 119,036320 966,000725 |

7. táblázat: *HPLC-ESI-qToF-MS* profilozási módszer MS paraméterei pozitív ion módban.

| Ionforrás paraméterek | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Ionforrás hőmérséklet: | 325 °C |
| Szárítógáz térfogatáram: | 13 L/perc |
| Porlasztógáz nyomás: | 40 psi |
| Kapilláris feszültség: | 4000 V |
| Fragmentor feszültség: | 160 V |
| (forrásban történő CID fragmentáció) | 210 V |
| Szkimmer feszültség: | 65 V |
| Oktapól feszültség: | 750 V |
| Teljes letapogatás tartománya: | 50-1100 <i>m/z</i> |
| Spektrumok | |
| Felvétel gyakorisága: | 1,4 spektrum/perc |
| Felvétel ideje: | 716 mp/spektrum |
| Tranziens ion/spektrum: | 9652 |
| Referencia tömegek: | 121,050900 922,009800 |

4.4.4 Adatkiértékelés

Az ionforrás fragmentáció eredményeként egy időben keletkezett összes ion felvételét a teljes letapogatású pásztázást végző ToF-MS készülék, a kromatográfiás elválasztás teljes ideje alatt, ~ 1 másodperc ciklusidővel folyamatosan végzi. Az azonosítási folyamat során a felvett teljes letapogatású spektrumokból egy házilag összeállított pontos tömeg adatbázis alapján, előre meghatározott diagnosztikus ionokat vizsgáltam. Az adatbázis tartalmazza a kinasav és az öt féle hidroxi-fahéjsav mono-, di-, tri-, tetra- és keverék észterének összes elméletileg előforduló kombinációját.

A mérési eredmények kiértékeléséhez a MassHunter Qualitative Analysis (B.06.00) szoftver alkalmaztam. A MassHunter Workstation (B.02.01) mérőszoftver által rögzített ToF mérési adatok elemzéséhez az MFE (Molecular Feature Extraction) algoritmust alkalmaztam ± 5 mDa tömegpontossággal, amely egy házilag fejlesztett adatbázissal dolgozott. Az adatbázis a flavonoidok monoizotóp összegképletét és pontos tömegét tartalmazta. Az MFE algoritmus nagy segítséget nyújtott a kiértékelés során. Az MFE algoritmus a BPC (base peak chromatogram) algoritmus továbbfejlesztése, amely az ionok molekuláris tulajdonságai alapján (molecular feature) értékeli. Az algoritmus figyelembe veszi az ionok pontos tömegét, gyakoriságát, izotóp eloszlását és retenciós idejét. Tulajdonképpen átvizsgálja a ToF spektrumokat és az együtt mozgó ionokat összepárosítja. A FbF (Find by Formula) algoritmushoz képest nemcsak a monoizotópos kiemelt kromatogramot jeleníti meg, hanem elérhetővé válik a kromatográfiás csúcsok nyers spektruma, az MFE spektruma és egy MFE kiemelt ionkromatogram is. Az MFE algoritmushoz dimer, és különböző addukt is hozzáadható. Azonban az algoritmus nem tökéletes, rengeteg téves eredményt is kiadhat. Ezért az MFE által kiadott eredményeket manuálisan is ellenőriztem, hogy fennáll-e a retenciós idő és kromatográfiás profil egyezés. Minden ion kromatográfiás csúcs esetén leellenőriztem a nyers ToF spektrumot, hogy található-e az algoritmus által intakt molekulának azonosított ionnál nagyobb tömegű ion, amelyet az adatbázisunk nem tartalmazott.

Az adatbázis segítségével történő keresés eredményeképpen, egy kromatográfiás csúcsban megjelenő ionok hierarchikus sorba rendezését követően, virtuálisan felépíthető és beazonosítható a talált konjugátum anélkül, hogy előre meghatározott módon arra célzott keresést hajtottam volna végre. A protokoll alapja, hogy az azonosítást minden esetben alulról felfelé végezzük el, melynek alapfeltétele, hogy az anyaion mellett legalább két diagnosztikus ion is tapasztalható legyen, máskülönben nem igazolható az intakt molekula (Abrankó et al., 2012).

A feltételesen megtalált intakt molekulák azonosságának további megerősítésére jól használhatóak a spektrumban megjelenő addukt ionok is. Mivel fragmens ionok esetén nem keletkeznek az adott ionhoz tartozó adduktok, ezért ha egy megtalált ionhoz kapcsolódóan

adduktokat is detektálunk, megbizonyosodtunk arról, hogy az nem egy még összetettebb konjugátum egyik fragmense, hanem maga a keresett intakt konjugátum. A kinasav-*O*-hidroxifahéjsav észterek esetén, negatív ion módban detektált Na^+ és K^+ adduktok pozitív megerősítést adhatnak arra vonatkozóan, hogy a keresett legkomplexebb konjugátumot találtuk meg.

A kajszigyümölcs mintákban előforduló flavonoidok kiértékelését és azonosítását az Abrankó és mtsai (2012) által kidolgozott protokoll alapján végeztem (**M4. ábra**).

4.5 Polifenol-tartalom meghatározási módszer

A kajszigyümölcsök fő polifenoljainak mennyiségi meghatározást egy Agilent 1100 HPLC rendszer (Agilent Technologies, Waldbronn, Németország) és hozzá csatlakoztatott Turbo-V IonSpray ESI ionforrással felszerelt Applied BioSystems 3200 Q TRAP LC/MS/MS (hibrid hármas kvadrupól - lineáris ioncsapdás tandem) tömegspektrométer (Applied Biosystems, Framingham, MA, Egyesült Államok) segítségével végeztem el. A HPLC vákuumos légtelenítóből, kvaterner pumpából, automata mintaadagolóból és oszloptermostátból állt. Az ionforrásban, illetve az ütközési cellában inert nitrogén gázt alkalmaztam.

4.5.1 Kromatográfias elválasztás

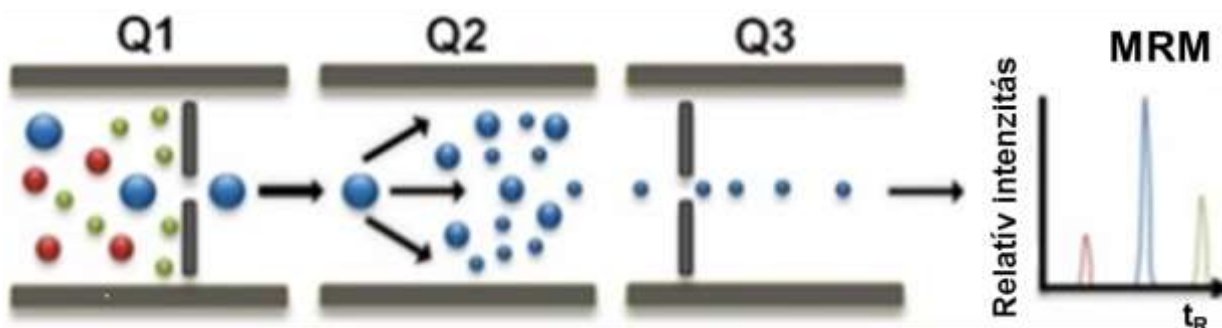
A kromatográfias elválasztást egy 2,1 mm átmérőjű, 50 mm hosszú, 1,8 μm szemcseméretű Agilent Zorbax Rapid Resolution Eclipse XDB-C18 oszlopon (Agilent Technologies, Waldbronn, Németország) végeztem el. A mozgófázist 0,1% (v/v) hangyasavas tisztított víz („A” mozgó fázis) és 0,1% (v/v) hangyasavas acetonitril („B” mozgó fázis) alkotta. Az elválasztáshoz alkalmazott elúciós gradiens program a **8. táblázat**ban található, melyhez 300 μl /perc térfogat áramlási sebességet és 40°C oszlop hőmérsékletet alkalmaztam, illetve a mintaoldatokból 10 μl mennyiséget injektáltam.

8. táblázat: *Kajszi fő polifenol HPLC-ESI-TQ gradiens program.*

| Idő [perc] | Áramlási sebesség [μl/perc] | A eluens [%] | B eluens [%] |
|---------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| 0,0 | 300 | 95 | 5 |
| 1,0 | 300 | 95 | 5 |
| 7,0 | 300 | 70 | 30 |
| 7,1 | 300 | 0 | 100 |
| 10,0 | 300 | 0 | 100 |
| 10,1 | 300 | 95 | 5 |
| 15,0 | 300 | 95 | 5 |

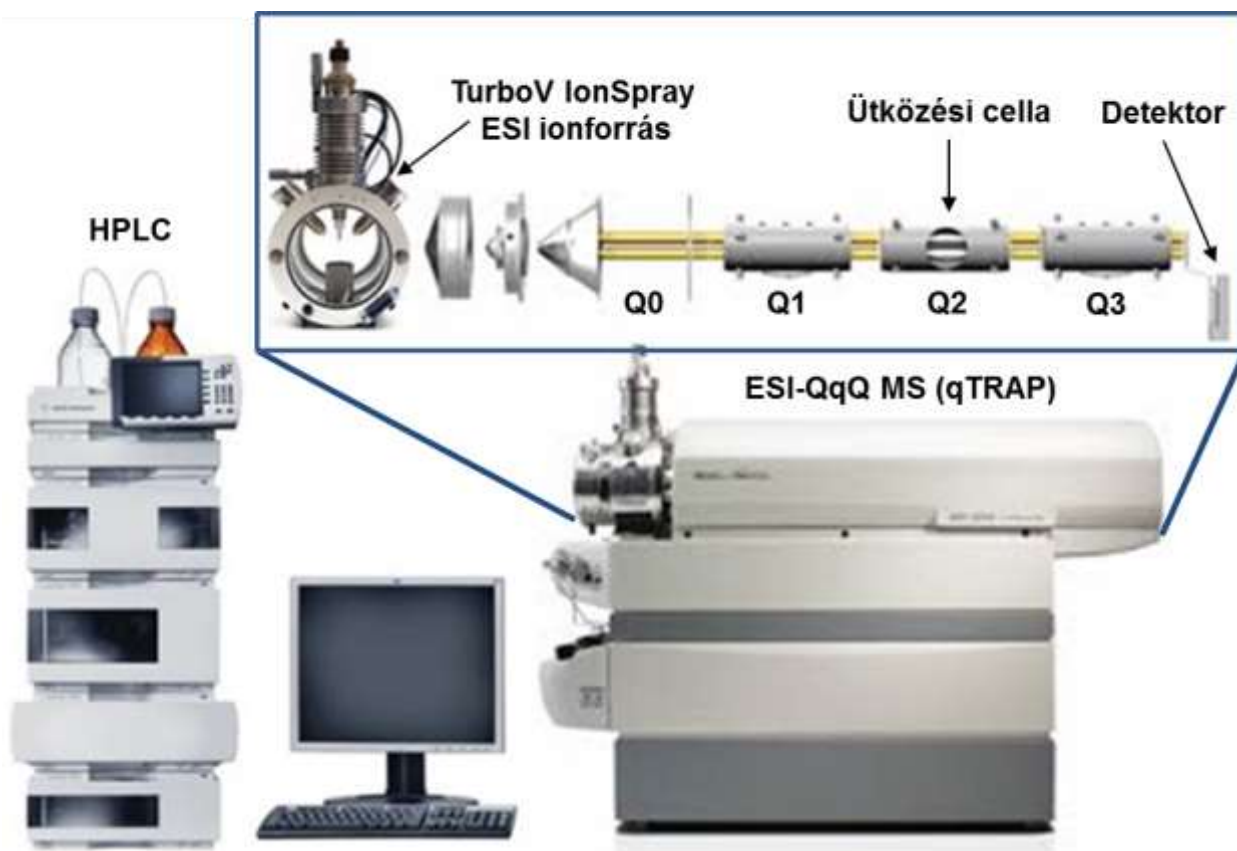
4.5.2 Detektálás

A tömegspektrometriás detektáláshoz a qTRAP többszörös termékion-figyelési (MRM) üzemmódot használtam, amely a hármaskvadrupól tandem-MS készülékeknél leggyakrabban alkalmazott üzemmódok közül. Ebben az esetben az első kvadrupól (Q1) csak az előre meghatározott tömeg/töltés értékű ionokat engedi tovább, mely ionok a második kvadrupólban (Q2, ütközési cellában) nagy mozgási energiájú nitrogén molekulákkal ütközve darabjaira esnek (fragmentálódnak), majd az így keletkező termékionok (fragmensek) ezután a harmadik kvadrupólba (Q3) jutnak, ahol szintén csak az előre meghatározott tömeg/töltés értékű ionok jutnak tovább a detektor felé (9-10. ábra). Egy ilyen prekursor ion-termékion átmenetet nevezünk MRM átmenetnek (9. ábra). Mivel egy adott molekula műszerben történő fragmentációja meglehetősen egyedi, a módszer szelektív analízist tesz lehetővé a különböző MRM átmenetek monitorozása révén.



9. ábra: *MRM üzemmód sematikus ábrája.*

Az MRM módszer egy rendkívül szelektív, nem feltétlenül tökéletes kromatográfiás elválasztást igénylő módszer, amely képes rövid idő alatt (~1 mp) akár több száz célkomponens szelektív, mennyiségi meghatározására. Az MRM pásztázás további előnye, hogy a gyorsaság mellé rendkívüli kimutatási képesség is társul.



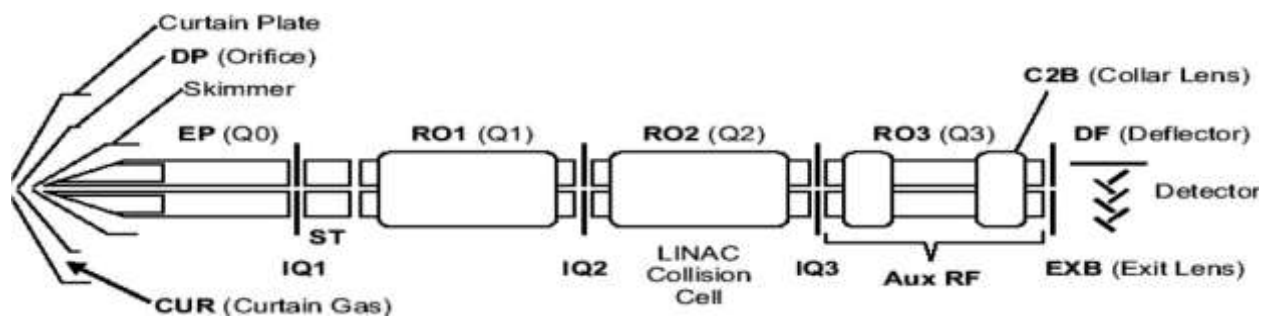
10. ábra: HPLC-ESI-QqQ-MS/MS kapcsolt rendszer és egy qTRAP-MS készülék felépítésének sematikus ábrája.

Vizsgálatokhoz alkalmazott ionforrás paraméterek és MRM beállítások a **9-10. táblázat**ban találhatóak. A mérési adatok rögzítését és feldolgozását az Analyst szoftver 1.4.2. számú verziójával végeztem.

9. táblázat: Kajszi fő polifenol mennyiségi meghatározási HPLC-ESI-QqQ-MS/MS módszer MS paraméterei.

| Ionforrás paraméterek | | Optimált érték |
|-----------------------|-------------|----------------|
| Függöny gáz | - CUR [psi] | 10 |
| Porlasztó gáz | - GS1 [psi] | 50 |
| Szárító gáz | - GS2 [psi] | 50 |
| Hőmérséklet | - TEMP [°C] | 400 |

10. táblázat: Kajszi fő polifenol mennyiségi meghatározási HPLC-ESI-QqQ-MS/MS módszer MRM átmenetei és MS paramétereit.



| Komponensek | Kiválasztott átmenetek | | Idő [mmp] | DP [V] | EP [V] | CEP [V] | CE [V] | CXP [V] |
|------------------------------------|------------------------|-----|--------------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| | Q1 | Q3 | | | | | | |
| Neoklorogénsav | 353 | 191 | 25 | -40 | -12 | -14 | -28 | 0 |
| | 353 | 135 | 25 | -40 | -7 | -20 | -48 | 0 |
| | 353 | 85 | 25 | -50 | -6 | -18 | -50 | -2 |
| Klorogénsav | 353 | 191 | 25 | -45 | -45 | -4 | -26 | 0 |
| | 353 | 135 | 25 | -40 | -65 | -24 | -24 | 0 |
| | 353 | 85 | 25 | -56 | -49 | -24 | -66 | -2 |
| (+) -katechin | 289 | 109 | 25 | -65 | -5 | -14 | -34 | 0 |
| | 289 | 123 | 25 | -60 | -6 | -14 | -42 | 0 |
| (-) -epikatechin | 289 | 109 | 25 | -70 | -5 | -10 | -34 | -2 |
| | 289 | 123 | 25 | -70 | -3 | -24 | -36 | 0 |
| Rutin | 609 | 301 | 25 | -105 | -10 | -24 | -40 | -4 |
| | 609 | 271 | 25 | -95 | -10 | -14 | -70 | -2 |
| Kaempferol-3-O-rutinozid | 523 | 285 | 25 | -95 | -12 | -20 | -42 | -4 |
| | 523 | 255 | 25 | -75 | -10 | -20 | -74 | 0 |
| Kvercetin-3-O-glükozid | 463 | 301 | 25 | -115 | -5 | -42 | -30 | -4 |
| | 463 | 271 | 25 | -90 | -8 | -16 | -56 | -4 |
| Kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-acetát | 505 | 301 | 25 | -105 | -7 | -22 | -30 | -4 |
| | 505 | 271 | 25 | -105 | -4.5 | -34 | -62 | -4 |
| Daidzein | 253 | 223 | 25 | -90 | -3 | -20 | -42 | -2 |
| | 253 | 208 | 25 | -75 | -4 | 0 | -42 | -2 |

4.5.3 Kalibráció

A kiválasztott polifenolok pontos mennyiségi meghatározását négy pontos sztenderd addíciós kalibrációval végeztem el (**11. táblázat**), melyhez egy polifenolban szegény kajszi genotípust, a 22-es hibridet használtam fel („vak” kajsziminta).

A 2010 és 2011-ben szüretelt „egész” gyümölcsökhöz és az érési sor gyümölcshúsokhoz azonos kalibráló oldatot alkalmaztam (hús törzsoldat). A gyümölcshéjak polifenol tartalmának meghatározásához egy másik törzsoldatot használtam, mivel előzetes méréseim alapján a két mátrix (hús-héj) között nagyon nagy mennyiségi különbségeket tapasztaltam (**12. táblázat**).

A pontos koncentrációk megállapításához az előkészített mintákat négyszeres és negyvenszeres hígítást fogom alkalmazni a vizsgálandó minták polifenol tartalmának mennyiségi meghatározásához.

A kalibrációs és a mintaoldatokat több hígításban (négyszeres, 40-szeres és 100-szoros) is injektáltam a kajszi gyümölcs kivonatok igen eltérő polifenol koncentrációi és az ESI ionforrásból fakadó szűk linearitási tartomány miatt.

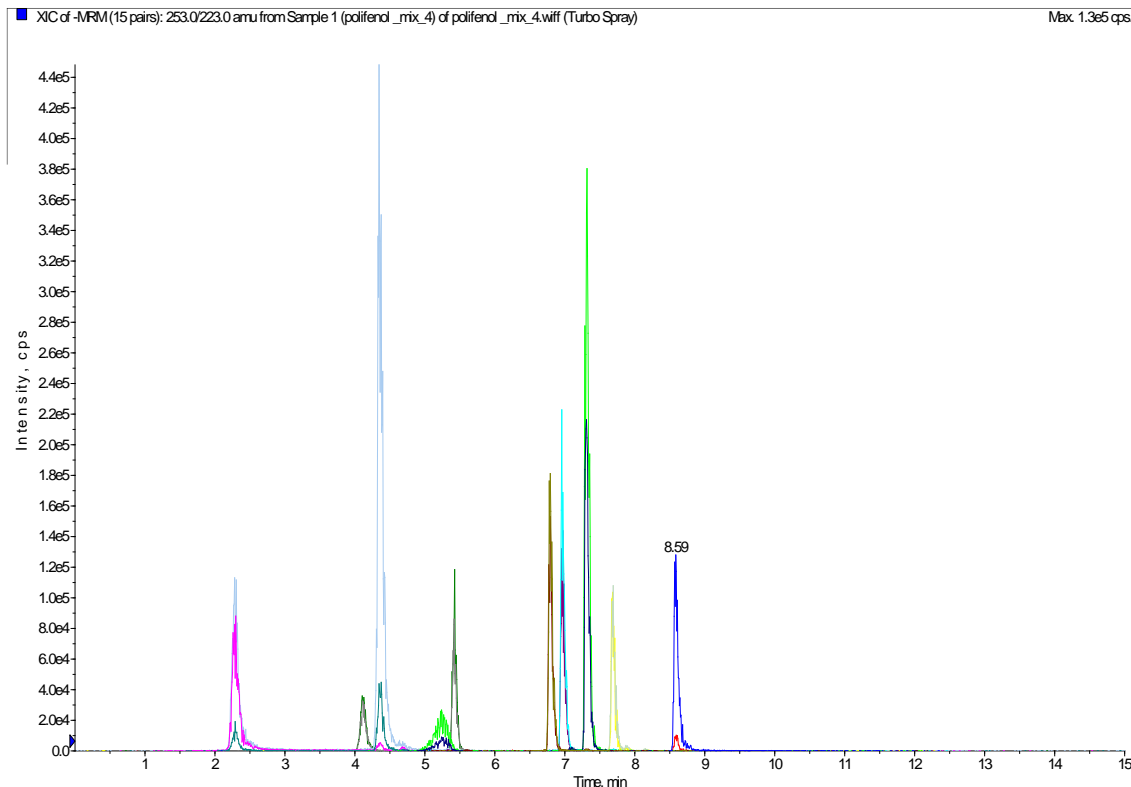
11. táblázat: Sztenderd addíciós kalibráció.

| | Minta [μl] | 15% MeOH MilliQ [μl] | Sztenderd mix oldat [μl] |
|------------|---------------|-------------------------|-----------------------------|
| Vak | 700 | 300 | 0 |
| 1× | 700 | 200 | 100 |
| 2× | 700 | 100 | 200 |
| 3× | 700 | 0 | 300 |

12. táblázat: Fő polifenol referencia törzsoldatok koncentrációja.

| | Sztenderdek tényleges koncentrációja [μg/g] | Héj törzsoldatban koncentráció [μg/ml] | Hús törzsoldatban koncentráció [μg/ml] |
|------------------------------------|--|---|---|
| Neoklorogénsav | 995,1 | 11,8 | 23,6 |
| Klorogénsav | 987,5 | 7,8 | 11,7 |
| (+)-katechin | 995,3 | 3,9 | 23,6 |
| (-)-epikatechin | 1000,2 | 3,2 | 1,9 |
| Rutin | 991,5 | 2,3 | 3,9 |
| Kvercetin-3-O-glükozid | 982,5 | 3,8 | 0,3 |
| Kempferol-3-O-rutinozid | 1003,9 | 3,9 | 0,4 |
| Kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-acetát | 994,5 | 9,4 | 0,9 |

A kifejlesztett módszerrel megmért referencia anyagok oldatának kromatogramja és a mérendő komponensek retenciós sorrendje a 11 ábrán és a 13. táblázatban található.



11. ábra: Kajszi fő polifenol referencia anyagok egymásra lapot MRM kromatogramja.

13. táblázat: Tájékoztató retenciós idők.

| Komponensek | Retenciós idő [perc] |
|-----------------------------------|----------------------|
| Neoklorogénsav | 2,3 |
| (+)-katechin | 4,1 |
| Klorogénsav | 4,3 |
| (-)-epikatechin | 5,4 |
| Rutin | 6,8 |
| Kvercetin-3- O-glükózid | 6,9 |
| Kempferol-3- O-rutinozid | 7,3 |
| Kvercetin-3- O-glükózil-6"-acetát | 7,7 |
| Daidzein | 8,6 |

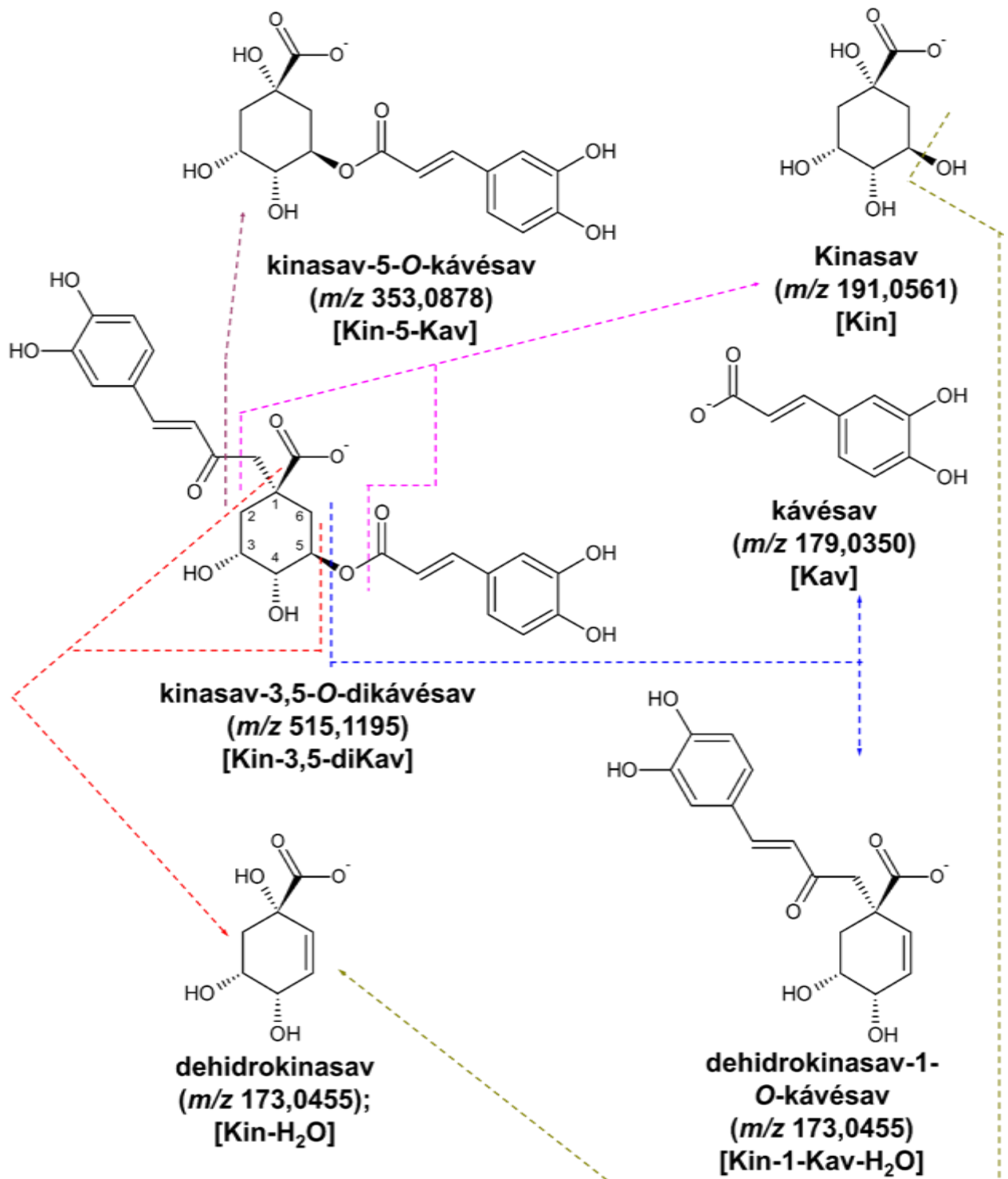
5 EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

5.1 Módszerfejlesztés kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek átfogó tömegspektrometriás feltérképezésére

A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek és azok származékainak növényvilágban előforduló formái kizárólag C, H, O elemeket tartalmazó kismolekulás (< 1000 Da) alkotók. Ilyen molekulák feltérképezése esetében még nagy tömegfelbontású és pontos tömegmérésre képes tömegspektrométer (pl.: ToF-MS) alkalmazása esetén is számos téves pozitív találatot eredményezhet egy olyasfajta keresés, ahol kizárólag a molekulák iontömegére és izotópmintázatára alapozzuk az azonosítást és nem vesszük figyelembe a fragmentációs sajátosságait. Olyan alkotók esetében, amelyekre nem rendelkezünk referencia anyaggal, a megbízható azonosításhoz MS/MS felvételekre van szükség. Átfogó profilozó módszerek esetében azonban – ahol egy időben akár több száz lehetséges célmolekula („suspect”) monitorozását kellene elvégeznünk - a klasszikus tandem tömegspektrometriás megközelítés nem minden esetben célra vezető, mert a kiválasztott „suspect” molekula izolációja, majd ezt követő fragmentációja nagyszámú molekula esetében elfogadhatatlanul hosszú ciklusidőt eredményezne és a keletkezett nagyszámú - nem polifenol molekulák által produkált - MS/MS spektrumok feleslegesen tennék összetettebbé az eredmények kiértékelését. Ráadásul az ilyen nagyszámú célkomponens vizsgálatán alapuló módszerek megírása és szükség esetén a módosítása is rendkívül munkaigényes folyamat.

Munkám során egy olyan folyadékkromatográfiás repülési idő tömegspektrometriás (HPLC-ESI-qToF-MS) módszer fejlesztését tűztem ki célul, amely képes átfogó képet nyújtani a növényi kivonatokban előforduló kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsavakról. A módszer a pontos tömegmérés és a forrásban történő fragmentáció kombinációján alapszik, amellyel nem célzott feltérképező módszer valósítható meg. A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsavak és általában a polifenol-konjugátumok az őket felépítő egységek kötési mentén hasadnak, így a fragmentáció során keletkezett fragmensek megfelelnek azon önálló molekuláknak, amelyekből egyébként az összetett polifenol felépül. A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek felépítése logikailag hasonló a flavonoid glikozidok felépítéséhez, ahol a magmolekula az aglikon és ehhez éter-, és/vagy észterkötésekkel kapcsolódnak a különböző szénhidrátok. Ugyanezen logika alapján a kinasav a mag molekulának, míg a hidroxi-fahéjsavak az ehhez kapcsolódó molekularészleteknek feleltethetőek meg. A kereső módszer a jellegzetes molekulatöredékek (fragmensek) keresésén alapszik. Ezen fragmensek detektálásával és együttes értékelésével, retenciós idő egyezés esetén virtuálisan felépíthető a keresett intakt molekula. Ilyenfajta keresés kivitelezéséhez első lépésben

a molekulacsalád esetén jellegzetes fragmenseket, úgy nevezett diagnosztikus ionokat kell kiválasztani. Az irodalmi adatok és saját vizsgálataink alapján a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek a **12. ábrán**, egy kinasav-*O*-dikávésav észter példáján bemutatott séma szerint hasadnak.



12. ábra: Kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek elméleti fragmentációs útvonala
(Forrás: Clifford és mtsai (2005, 2008). Jaiswal és mtsai (2014) alapján).

5.1.1 *Diagnosztikus ionok kiválasztása*

Az elméleti fragmentációs útvonalak vizsgálatát és a diagnosztikus ionok kiválasztását öt, kereskedelemben kapható referencia anyag segítségével végeztem el: kinasav-3-*O*-kávésav észter (Kin-3-Kav), kinasav-4-*O*-kávésav észter (Kin-4-Kav), kinasav-5-*O*-kávésav észter (Kin-5-Kav), kinasav-1,3-*O*-dikávésav észter (Kin-1,3-diKav), kinasav-1,5-*O*-dikávésav észter (Kin-1,5-Kav). A sztenderdeket úgy válogattam össze, hogy azok minél jobban lefedjék a Kin-HFah észterek családját. A vizsgálatok első lépésében ezen öt komponens kromatográfiás szétválasztását kívántam elvégezni. A vizsgálatok elvégzéséhez a flavonoidokra alkalmazott módszert vettem alapul (Abrankó et al., 2011, Abrankó et al., 2012). Az elválasztást egy Phenomenex Kinetex C18 állófázisú 150 mm × 4,6 mm × 2,6 µm oszloppal kezdtem. „A” eluensként tisztított vizet, „B” eluensként acetonitrilt használtam, amelyek 0,1% hangyasavast tartalmaztak. A hangyasavval az eluensek is savas pH-júvá váltak, mint a minta-előkészítés során alkalmazott oldatok. A savas pH-nak kromatográfiás előnye van, mivel a mérendő komponensek disszociációja jelentősen visszaszorul, így azok apolárosabb formában lesznek jelen. Ezáltal növekszik a komponensek visszatartása a fordított fázison történő elválasztás során.

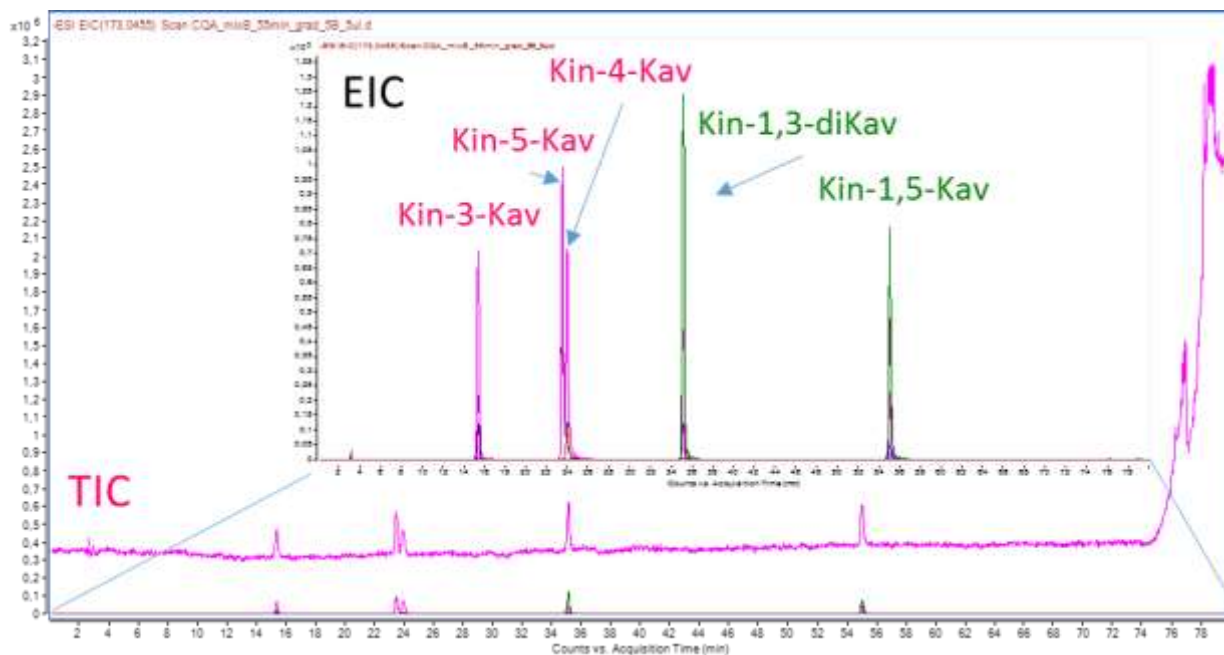
A mérések során 500 µl/perc áramlási sebességet és 40°C-os oszlop hőmérsékletet alkalmaztam, valamint a sztenderd keverék oldatból 5 µl injektáltam. A kromatográfiás elválasztást gradiens programmal kiviteleztem (**M1. táblázat**), mely 5% B eluensről indult. Öt perces izokratikus szakasz következett, majd a B eluens a 35. percre lineárisan emelkedni kezdett 45%-ig. A B eluens aránya tovább emelkedett 100%-ra, melyet a 40. percnél ért el. Végül egy újabb izokratikus szakasz következett, amelyen 100% B eluens alkalmaztunk 5 percre (45. percre), hogy lemostam mindent az oszlopról. Ezután egy 10 perces kondicionálási szakasz következett (5% B eluens), amely során már adatrögzítés nem történt. A tömegspektrometriás detektáláshoz a flavonoidokhoz alkalmazott -160 V és -210 V érték kompromisszumaként - 180 V FV értéket, és teljes letapogatású ToF üzemmódot alkalmaztam.

A mérések során kiderült, hogy a C18-as állófázis nem képes elválasztani egymástól a kinasav-4- és kinasav-5-*O*-kávésav észtert. Az elválasztás hatékonyságának növelése érdekében áttértem egy szelektívebb állófázisú oszlopra, az úgynevezett fenil-hexil állófázisúra, amelynek minden fizikai paramétere (hossz, átmérő és szemcseméret) azonos volt az előzővel. A kromatográfiás elválasztás szelektivitásának érdekében optimaltam a gradiens elúciót, így végül a módszer 70 perces lett (**14. táblázat**).

14. táblázat: *Végő gradiens program.*

| Idő [perc] | Áramlási sebesség [μl/perc] | A eluens [%] | B eluens [%] |
|---------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 500 | 95 | 5 |
| 5 | 500 | 95 | 5 |
| 45 | 500 | 82 | 18 |
| 55 | 500 | 0 | 100 |
| 60 | 500 | 0 | 100 |
| Post run | | | |
| 10 | 500 | 95 | 5 |
| Oszlop hőmérséklet | | 40 °C | |

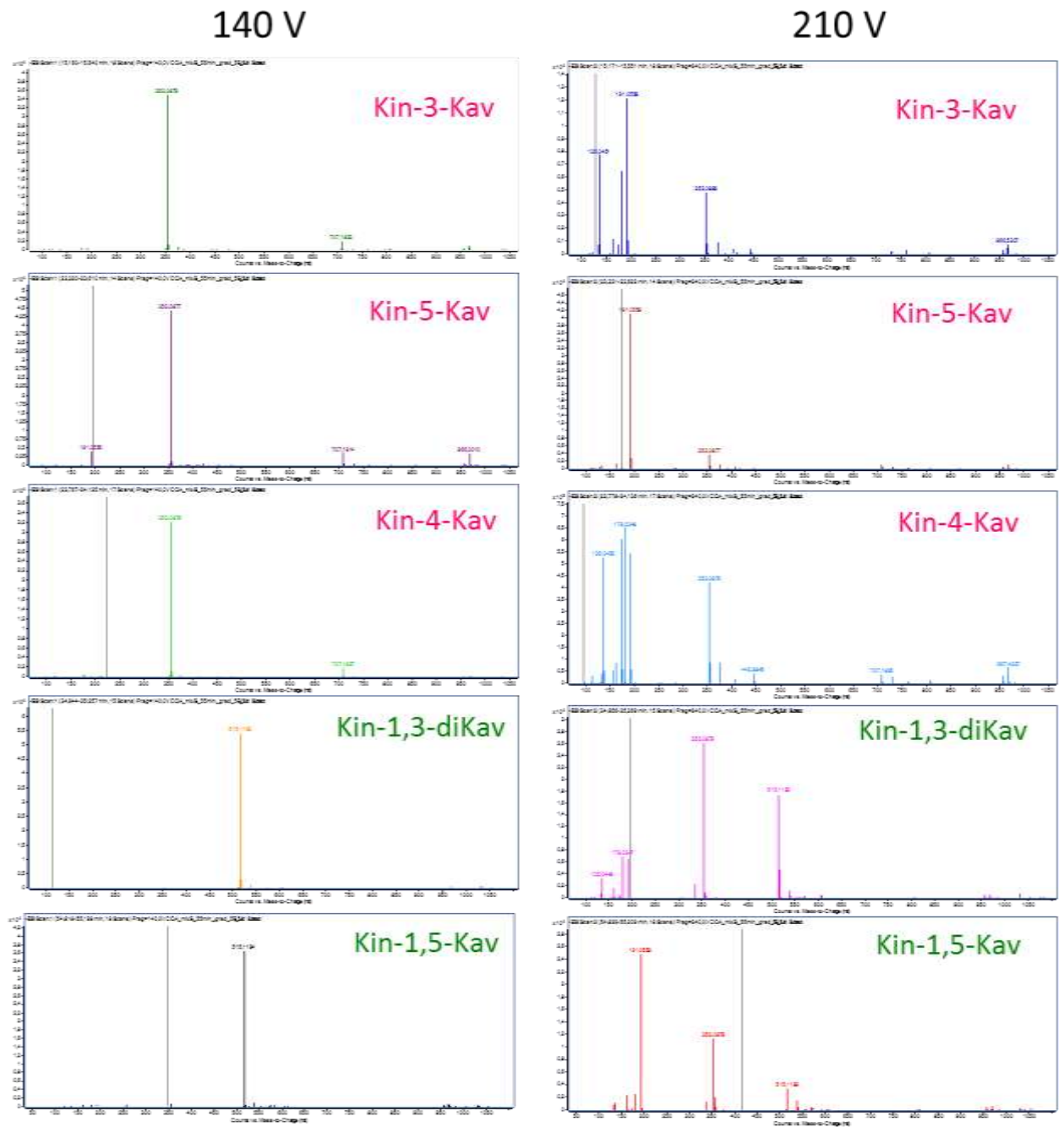
Tökéletes elválasztást alapvonalis elválasztást még így sem sikerült elérnem a Kin-4- és Kin-5-Kav között. A módszer teljesítményjellemzőit (rendszeralkalmassági paraméterek - SST) a **M2. táblázatban** tüntettem fel, melyek számításához a t_0 értékét a DAD alapján határoztam meg (3,16 perc). A **13. ábrán** e 70 perces módszerrel megmért öt Kin-HFah észter sztenderd kiemelt (EIC) anyai ion ($[M-H]^-$) kromatogramjai, valamint a teljes (TIC) ionkromatogramok láthatóak egymásra lapolva. A kromatográfiai csúcsokból átlagspektrumot emeltem ki (vagyis nem egy pontból származó spektrumokkal dolgoztam), melyek a **14. ábrán** láthatóak.



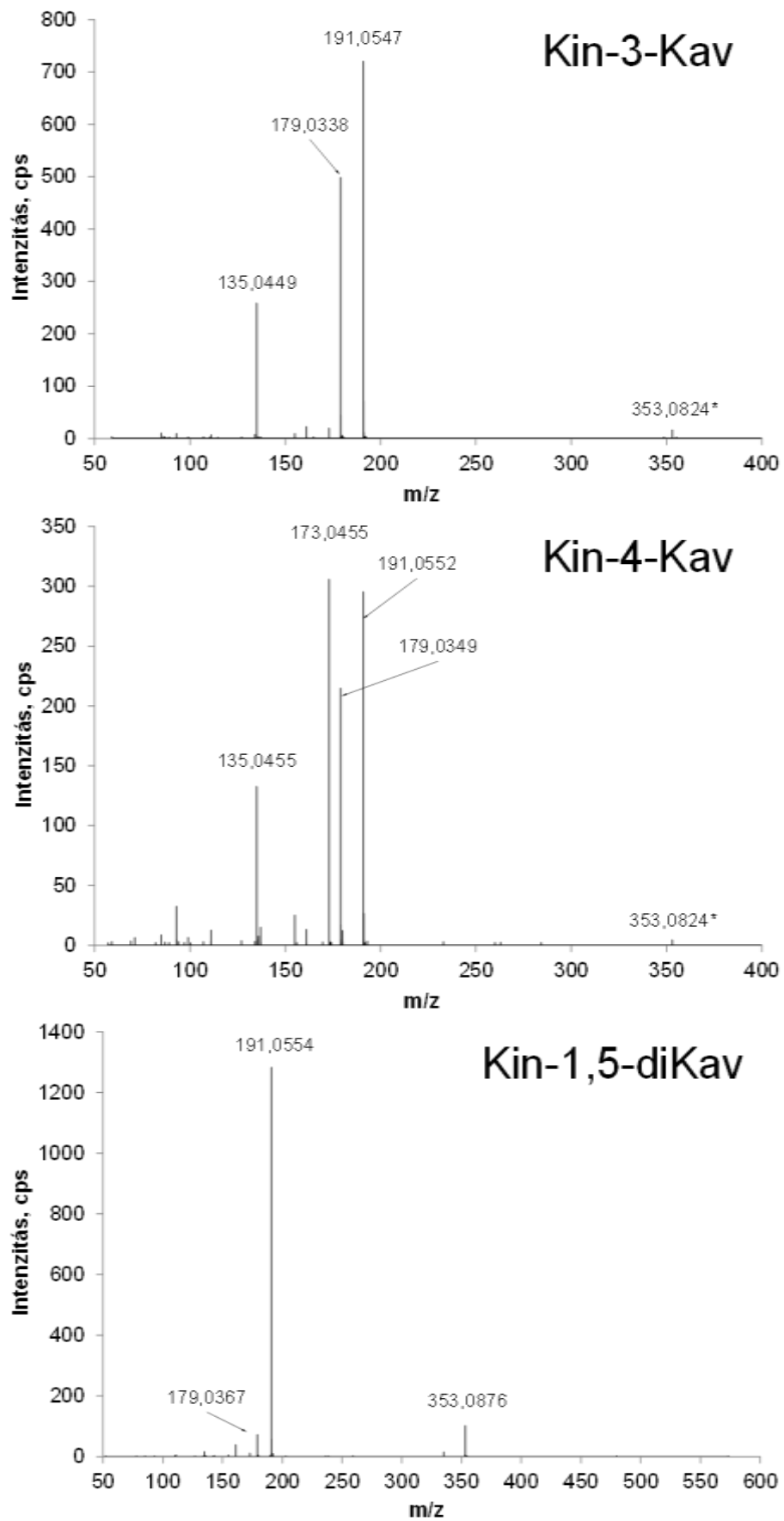
13. ábra: *Kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észter referencia oldat egymásra lapolt ionkromatogramjai.*

A kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek legjellemzőbb ionjai valóban az őket felépítő egységek, vagyis valóban e kötések mentén hasadnak. Ezáltal a felépítő kövek megfelelő diagnosztikus ionok lehetnek. Mindegyik Kin-HFah észter esetében megjelent a kinasav (Kin), emiatt tekinthető a Kin-HFah észterek magmolekulájának. Azonban Kin-4-Kav észter esetén nem a Kin ion, hanem annak vízvesztett ionja az intenzívebb, ezért a Kin-4-Kav észternél a dehidokinasavat (Kin-H₂O) választottam a jellemző magmolekulának. Mivel nem sikerült kromatográfiásan alapvonalig elválasztanom a Kin-4-Kav és a Kin-5-Kav észtert, azonban a Kin-4-Kav jellegzetes Kin-H₂O ionja miatt tömegspektrometriás detektálás során szelektíven megkülönböztethető a Kin-5-Kav észtertől (melynél nem keletkezik ez a fragmens). További diagnosztikus ionok pedig a hidroxi-fahéjsavak lettek, valamint a komplexebb Kin-HFah észterek esetén a kevesebb szubsztituenssel rendelkező molekularészek. Jól látható továbbá, hogy minden egyes Kin-HFah észter esetén azonos fragmensek keletkeznek a fragmentáció következtében, de ezek gyakorisága komponensenként igen eltérő is lehet.

A forrásban történő fragmentáció során keletkező diagnosztikus ionok megbízhatóságát későbbi MS/MS vizsgálatékkal is megerősítettem, melyek eredménye a **15. ábrán** látható. Az eredmények egyöntetűen igazolták korábbi méréseimet és feltételezéseimet, azonban az ionok arányában eltérések tapasztalhatóak, melyek a különböző hasadási energia következményei.



14. ábra: Kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észter referencia oldatok forrásban történő fragmentációs spektrumai -140 V (baloldal) és -210 V (jobboldal) fragmentációs feszültségértékeknél.



15. ábra: Kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek MS/MS fragmentációs spektruma.

5.1.2 Ionforrás fragmentáció optimalása

A forrásban történő (CID) fragmentáció optimalásának kulcsfontosságú paramétere a fragmentor feszültség (FV). Olyan fragmentor feszültséget kívántam alkalmazni a Kin-HFah észterek profilozásához, amely hatására nem csak a diagnosztikus ionok jelennek meg megfelelő gyakorisággal, de az intakt anyaionok is. A megfelelő FV érték megtalálásához szükség volt a Kin-HFah észterek mélyebb fragmentációs viselkedésének vizsgálatához.

A Kin-HFah származékok forrásban történő fragmentációjának vizsgálatát a fentebb említett öt - azonos HFah szubsztituenssel, azonban eltérő észterezettségi fokkal és kötési hellyel rendelkező - Kin-HFah észterrel végeztem el. A mérések során a jellemző diagnosztikus ionjaiknak (mag- és az alegység molekulák) fragmentációs sajátosságát és gyakoriságát vizsgáltam meg különböző FV értéken. A vizsgálatokat 60 V-tól 320 V-ig negatív és pozitív ion módban egyaránt kiviteleztem. Az adatok kiértékeléséhez a kiemelt ionkromatogramok integrált csúcs alatti területeinek értékeit használtam. A teljes ionkromatogramból ± 5 mDa pontosságú monoizotópos tömeg ablak alkalmazásával nyertem ki a számomra érdekes ionkromatogramokat.

A vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy e molekula csoport nagyobb érzékenységgel mérhető negatív ion módban, mely mintegy háromszor érzékenyebb, mint a pozitív ion mód. Ráadásul az azonosításban kulcsszerepet játszó Kin fragmenst, vagyis a kinasav molekulát, pozitív ion módban nem is tudtam detektálni. Feltehetően azért, mert szerkezetéből fakadóan képtelen protonálódni. Meg kell azonban említeni, hogy a hidroxifahéjsavak azonban pozitív ion módban is detektálhatóak, mivel molekulaszervezetüknek köszönhetően a kinasavval ellentétben képesek plusz egy proton felvételre is. Ezáltal a konjugált Kin-HFah észterek is detektálhatóvá válnak pozitív ion módban is. Ezek alapján a módszer véglegesítéséhez a negatív ionizációs üzemmódot választottam és a továbbiakban ezért csak ennek eredményeit tárgyalom részletesebben.

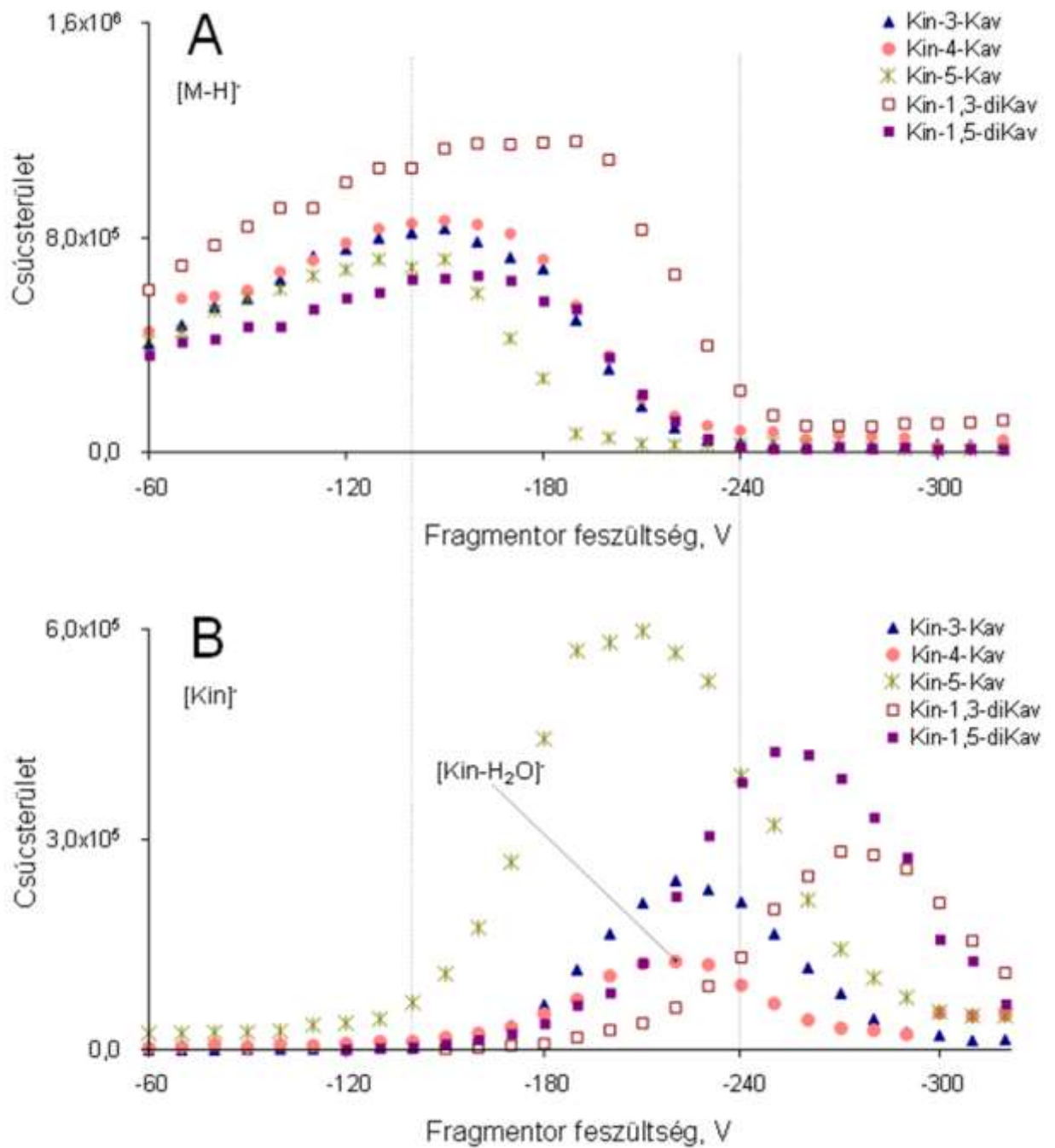
A fragmentációs tulajdonságok kiértékelésére negatív ion módban a következő jellemző ionokat alkalmaztam: az intakt anyaionokat ($[M-H]^-$), a magmolekulaként tekinthető Kin iont, valamint a szubsztituenseknek tekinthető hidroxifahéjsavakat. Ennek értelmében az FV értékét akkor tekinthettem kielégítőnek, ha a kiemelt ionkromatogramon (± 5 mDa) a legkisebb gyakoriságú fragmens ion (alacsony FV érték esetén a Kin, magas esetén az $[M-H]^-$) jelintenzitása eléri a jel per zaj tízszeresét. A vizsgálatból származó eredményeimet a **17. ábrán** szemléltetem, melyen külön ábrázoltam a fragmentor feszültség függvényében az egyes Kin-HFah észterek intakt molekuláik, valamint magmolekuláik csúcs alatti területeit (röviden csak csúcsterület). Az „A” az $[M-H]^-$ csúcsterületeket, míg „B” az adott komponens magmolekulájának, a Kin csúcsterületeit ábrázolja. A Kin-4-Kav esetében (rózsaszín) a Kin fragmens nem volt tapasztalható, ez egyébként összhangban áll az irodalommal (Clifford, 1986, Clifford and Jarvis, 1988, Clifford

et al., 2003, Clifford et al., 2007), ezért e komponens esetén diagnosztikus ionként Kin helyett a domináns Kin dehidrált ionját használtam. Az ábráról kiderül, hogy az Kin-5-Kav észter esetében (zöld csillag) mind az anyaion, mind a diagnosztikus Kin ion maximuma a többi komponenshez képest alacsonyabb FV értéknél található. A vizsgált molekulák közül a Kin-1,3-diKav (barna üres négyzet) észter igényli a legmagasabb fragmentor feszültséget a jellemző Kin fragmens maximumának eléréséhez. Vagyis, az 5-ös álláson található szubsztituens sokkal kisebb energia hatására hasad, mint a 3-as és a 4-es állású. Irodalmi adatok alapján (Clifford et al., 2003, Clifford et al., 2008, Clifford et al., 2005) elmondható, hogy az 1-es és 5-ös állású izomer adja le legkönnyebben a kávéssavat. Mindez a karboxil csoport közelségének köszönhető. A 3-as és 4-es állású izomerek fragmentációja ehhez képest teljesen eltérő. A 3-as állású nehezebben, míg a 4-es állású még nehezebben fragmentálható az 1-es és 5-ös állásúhoz képest. Ráadásul a 4-es állású izomer fragmentációja vízvesztéssel is együtt jár. (**16. ábra „B”**). Mindezen tények ismeretében egyértelműen magyarázható az, hogy a Kin-diKav észterek esetében a Kin-1,3-Kav észternek magasabb fragmentor feszültségre van szüksége, hiszen sokkal stabilabb a szerkezete, mint az Kin-1,5-Kav észternek. Elmondható továbbá az is, hogy a Kin-HFah észter anyaionok profilja hasonló lefutású és optimumuk közel azonosnak mondható. Ezzel ellentétben a keletkező diagnosztikus Kin ionok profilja teljesen más képet mutat. Minden Kin-HFah észtereknek máshol található az optima. Általánosságban kijelenthető, hogy az anyaionok keletkezési maximuma -120 és -200 V között, míg a Kin ionok maximuma -200 és -280 V között tapasztalható.

Az eredeti elképzelésem az volt, hogy találjak egy kompromisszumos FV értéket, mely alkalmazása során mind az intakt anyaionok, mind a jellemző diagnosztikus fragmens ionok megfelelő intenzitással képződnek. Azonban a mérések során kiderült, hogy ilyen FV nem található, ez a **16. ábrán** is jól látható. 180 V-nál nagyobb FV alkalmazása esetén a vizsgált ionok forrásban történő fragmentációja olyan mértékű, hogy az azonosításban kulcsszerepet játszó prekursor ionok jelintenzitásában drasztikus csökkenés tapasztalható. A keletkező Kin fragmensek tekintetében éppen ellentétes ez a folyamat. Alacsony FV mellett csak nagyon kis mennyiségben vagy egyáltalán nem is keletkeznek, míg magas FV esetén viszont megnő a mennyiségük. Látható továbbá, hogy mindegyik komponens esetén más FV értéknél található az egyedi komponensek forrásban történő fragmentáció során keletkező jellemző fragmensének maximuma. Vagyis az egyes Kin-HFah észterek eltérő FV optimummal rendelkeznek, ezért két kompromisszum FV érték alkalmazása mellett döntöttem, melyek bár nem lesznek specifikusak egyik komponensre sem, azonban általánosan használhatóak lesznek e molekula csoportok vizsgálatára.

A további vizsgálatok során kompromisszum értéként az anyaionok vizsgálatához a -140 V (minél több anyaion és minél kevesebb fragmens keletkezzen), míg a diagnosztikus fragmensek

vizsgálatához a -240 V értéket alkalmaztam. A -240 V az elsődleges minőségi vizsgálatban nyújt segítséget, míg a -140 V az eredeti intakt konjugátum pontos kiderítésére ad lehetőséget.

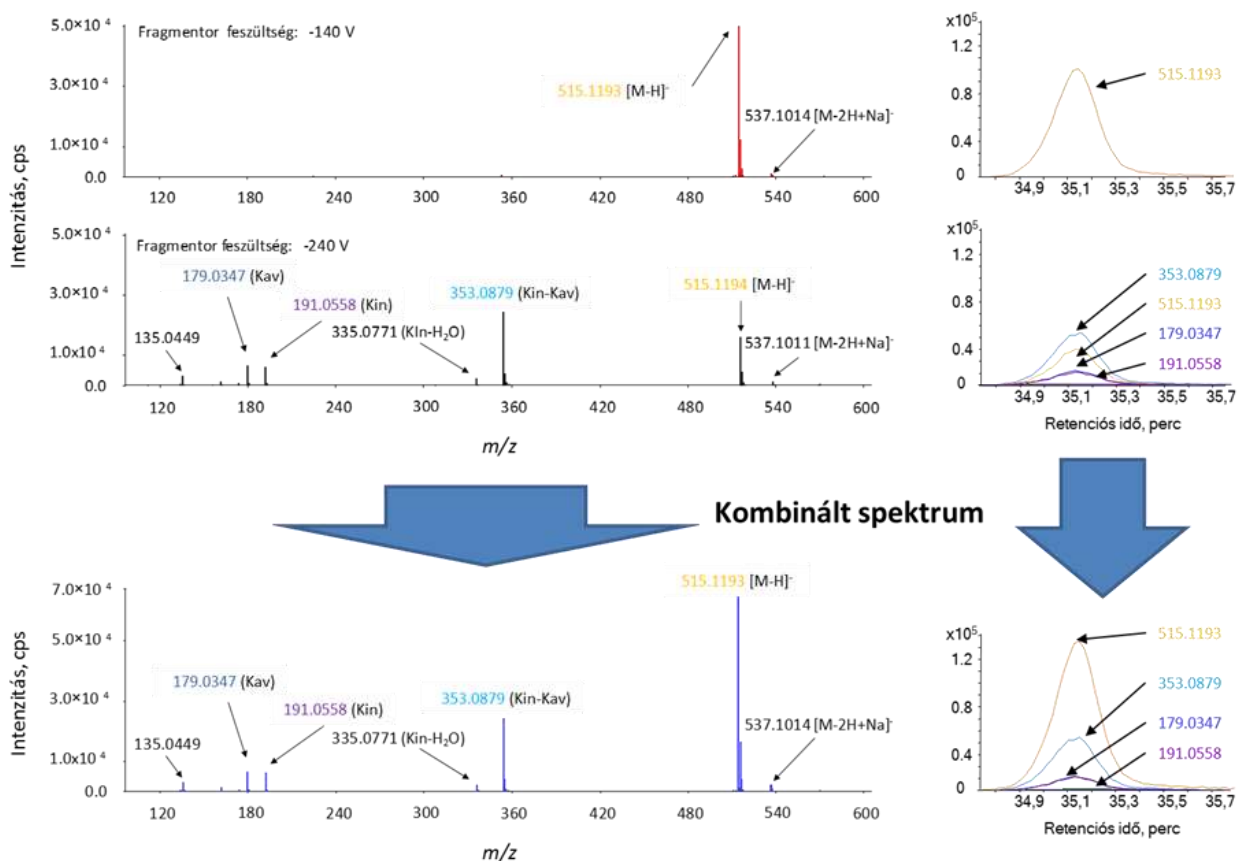


16. ábra: Forrásban történő CID fragmentáció optimalás fragmentor feszültség segítségével.

5.1.3 Erős és gyenge ionforrás fragmentáció kombinálása

Az általam alkalmazott qToF készülék képes arra, hogy egy kromatográfiás futtatás során több eltérő értékű fragmentor feszültséget használjon. Ilyen esetben nem állandó az FV értéke, hanem bizonyos idő intervallumokként változik. Megjegyzendő, hogy több FV érték alkalmazása esetén növekszik a ciklus idő, ezért csökken az adott kromatográfiás csúcsot meghatározó pontok száma, így romlik az érzékenység. Azonban két FV alkalmazása esetén ez az érzékenység romlás elhanyagolható mértékű.

A **17. ábrán** egy kiválasztott kromatográfiás csúcs (Kin-1,5-diKav észter) tömegspektrometriás spektruma (felül -140 V-on, alul -240 V-on kapott spektrum) látható. A spektrumokon a Kin-1,5-diKav észter sztenderd forrásban történő CID fragmentáció során keletkezett jellemző alegységeit láthatjuk. A két feszültség együttes használata rendkívül nagy segítséget nyújt az azonosításban. A **17. ábrán** is jól látható, hogy a -140 V az intakt molekuláról ad információt, mivel ezen FV érték mellett nem keletkeznek fragmensek. A -240 V magasabb feszültség esetén a -140 V mellett tapasztalható intakt molekula elhasad és megjelennek az anyaiionra jellemző alegységek, köztük a magmolekula fragmensei is. A szoftver a két fragmentor feszültségből származó adatokat összesíti, és így egy kombinált ionkromatogramot illetve spektrumot szolgáltat.



17. ábra: Erős, gyenge ionforrás fragmentációs spektrum és a kombinált spektrum.

Az adatokból, amennyiben szükséges, külön-külön is kinyerhetőek a kromatogramok és a spektrumok is. Mivel mindkét fragmentor feszültségen történő mérés gyakorlatilag egy időben zajlik, egy molekula sokkal könnyebben azonosítható. Ez annak köszönhető, hogy mind az anyai ion mind a termékionok egy kromatogramon, nagyobb intenzitással láthatóak.

5.1.4 Keresés adatbázis és kromatográfiás profil alapján

A keresés során figyelembe vettem, hogy az ionforrás fragmentáció során az összetettebb konjugátumokból – például egy tipikus HFah alegység leszakadásával – olyan fragmens ionok is keletkeztek, melyek összegképlete megfeleltethető a kevésbé összetett konjugátumok összegképletével. Más szavakkal, az adatbázisból történő keresés eredményeképpen egy kromatográfiás csúcshoz egyszerre több találat is adódott, azaz egy összetettebb konjugátum kromatográfiás csúcsában egyszerre több fragmens ion is jelen volt. Mint azt korábban bemutattam, például az összetett konjugátumok magját alkotó legegyszerűbb molekularészlet, a Kin ion, az esetek döntő részében mindig kimutatható volt. Emellett di-, tri-, tetraészterek esetén egy-egy építőegység leszakadásával keletkezett fragmens ionok szintén pozitív találatként jelentek meg. Ezáltal az adatbázis segítségével történő kereséssel egy kromatográfiás csúcsban megjelenő ionok hierarchikus sorba rendezését követően, virtuálisan felépíthetem és beazonosíthattam a talált konjugátum anélkül, hogy előre meghatározott módon arra célzott keresést hajtottam volna végre.

A feltételelesen megtalált intakt molekulák azonosítására a spektrumban megjelenő addukt ionokat is felhasználtam. Amennyiben egy ionhoz kapcsolódó adduktot detektáltam, megbizonyosodhattam arról, hogy az nem egy még összetettebb konjugátum egyik fragmense, hanem maga a keresett intakt konjugátum, mivel a fragmens ionok esetén nem keletkeznek az adott ionhoz tartozó adduktok. Mivel negatív ionizációs módot alkalmaztam első sorban Cl⁻ adduktra számítottam, azonban ilyen [M+Cl]⁻ addukt nem volt megfigyelhető a Kin-HFah észterek esetében. Érdekes, hogy a legtöbb alkotó esetében jellemző adduktként negatív ion módban is a Na⁺ és K⁺ adduktokat ([M-2H+Na]⁻ és [M-2H+K]⁻) tapasztaltam, melyek az intakt molekulát jelölik.

Az azonosítást nem csak egy-egy spektrum vizsgálata alapján, hanem a diagnosztikus ionok kiemelt ionkromatogramjainak együttes vizsgálatával azonosítottam az alkotókat. Így annak ellenére, hogy ionforrás fragmentációval hozunk létre a diagnosztikus ionokat, azok kromatográfiás lefutásainak (profiljainak) vizsgálatával könnyen kiszűrhetők azok az ionok, melyek más alkotók kromatográfiás átlapolódásából származnak. Ugyanakkor azt is meg kell

jegyezni a módszerrel kapcsolatban, hogy referencia anyagok hiányában a módszer természetszerűleg nem alkalmas a megtalált alkotók pontos szerkezeti azonosításra, mivel képtelen azonosítani a hidroxifahéjsav konjugátumok pontos kötési helyét (1-, 3-, 4-, 5-C). Más részről azonban azon Kin-HFah izomerek, melyek eltérő pozícióban tartalmaznak azonos hidroxifahéjsav konjugátumokat, bár azonos fragmenseket produkálnak, a keletkező fragmensek intenzitása izomereként a konjugátum elhelyezkedésétől függően eltérő. Ezáltal a keletkező fragmensek arányából lehetőség nyílik további szerkezeti információ kinyerésére.

5.1.5 Kinasav-O-hidroxifahéjsav észter referencia anyagok vizsgálatából levont következtetések

Méréseim alapján az alábbi jellegzetességeket tapasztaltam az egyes izomerek spektrumában, melyek teljesen összhangban állnak az irodalomban eddig publikált adatokkal (Abrankó et al., 2012, Clifford, 1986, Clifford and Jarvis, 1988, Clifford et al., 2003, Clifford et al., 2008, Clifford et al., 2006, Clifford et al., 2007). Az 1-es és 5-ös állású, azonos HFah szubsztituenssel rendelkező konjugátum izomerek fragmentációja egymástól megkülönböztethetetlen, azonban kromatográfiásan teljesen máskor eluálódnak, így könnyedén azonosíthatóak. Ezzel szemben a 3-as és 4-es állású izomerek teljesen eltérő fragmentációs képpel rendelkeznek. Az 1-es és 5-ös helyeken szubsztituált konjugátumokhoz viszonyítva a 3-as állású izomerek nehezebben, míg a 4-es állású izomerek még nehezebb fragmentálhatóak (vagyis nagyobb energia hatására). További különbség, hogy az 1 és 5-ös állású Kin-HFah észterek fragmentációja során, a 3-as és 4-es állású Kin-HFah észterekkel ellentétben, csak nyomnyi mennyiségben keletkeznek hidroxifahéjsavak. A 4-es állású Kin-HFah izomerek fragmentációja pedig vízvesztéssel is együtt jár, ráadásul a többi állású izomerrel ellentétben nem a Kin ion lesz a legjellemzőbb termék ionjuk, hanem annak vízvesztett ionja a dehidrokinasav (Kin-H₂O). Továbbá elmondható az is általánosságban, hogy a monoészterek elúciós sorrendje fenil-hexil típusú állófázison 3-C < 5-C < 4-C, melyet számos publikáció is alátámaszt (Clifford et al., 2003, Clifford et al., 2008, Clifford et al., 2005, Clifford et al., 2006, Clifford et al., 2007).

5.2 Feltérképező módszer tökéletesítése valódi minták vizsgálatával

A kifejlesztett kereső módszer alkalmazását valódi mintákon folytattam. A vizsgálandó minta tekintetében választásom a zöld kávébabra esett, valamint a kajszira, amely vizsgálataink fő

célja is egyben. A módszerem alkalmazhatóságának megítélése céljából azért választottam a zöld kávé, mivel az irodalom alapján a Kin-HFah észterek a legváltozatosabb formában és legnagyobb mennyiségben a kávébabban fordulnak elő (Clifford, 1986, Clifford, 1999, Clifford and Jarvis, 1988, Clifford et al., 2003, Clifford et al., 2008, Clifford et al., 2005, Clifford et al., 2006, Duarte et al., 2010, Farah et al., 2008, Farrell et al., 2011, Marmet et al., 2014, Monteiro and Farah, 2012, Perrone et al., 2008, Stalmach et al., 2009). A vizsgálatok során kétféle mintát vizsgáltam: egy arabica (aromásabb, de sok körültekintést és gondosságot igénylő) és egy robusta (kevésbé aromás, de igénytelenebb és ellenállóbb) fajtát. A kajszik esetén választásom egy magyar fajtára, a ‘Gönci magyarkajszi’-ra, és egy polifenol-tartalom tekintetében ígéretes hibridre, a Preventára esett. A ‘Gönci magyarkajszi’ egy régi, tipikus és közkedvelt hazai fajta, míg a Preventa egy kiemelkedő hazai hibrid, amelynek antioxidáns kapacitás és összes polifenol tartalma rendkívül magasnak bizonyult tanszéki méréseink során számos évjáraton keresztül (Hegedűs et al., 2010, Hegedűs et al., 2011).

A valódi minták méréséhez a módszerem kromatográfiás elválasztásán finomítani kellett. A kávéban található Kin-HFah észterek egy csoportja a 70 perces kromatográfiás elválasztás során nem vált el egymástól. Ezért a gradiens elúció meredekségét csökkentettem, hogy a megfelelő elválasztást elérjem, így végül a végső módszer 90 perces lett (**15. táblázat**).

15. táblázat: Valódi mintához igazított HPLC-ESI-qToF-MS gradiens program.

| Idő | Áramlási sebesség | A eluens | B eluens |
|---------------------------|-------------------|----------|----------|
| [perc] | [μ l/perc] | [%] | [%] |
| 0 | 500 | 95 | 5 |
| 5 | 500 | 95 | 5 |
| 70 | 500 | 74,1 | 25,9 |
| 75 | 500 | 0 | 100 |
| 80 | 500 | 0 | 100 |
| Post run | | | |
| 10 | 500 | 95 | 5 |
| Oszlop hőmérséklet | | 40 °C | |

A zöld kávébab és kajszi minták Kin-HFah észter profilozását ezzel a finomított módszerrel végeztem el. A méréssorozat során az öt Kin-HFah észtert tartalmazó referencia anyag közös oldatát is lemértem, hogy beazonosítsam a mintákban található Kin-HFah észterek közül azokat, amelyekre rendelkeztem referencia anyaggal.

A mérések után a ToF által lemért adatokból kinyertem a számomra érdekes és lehetséges kiemelt ionkromatogramokat a házilag összeállított adatbázis segítségével. A mintákban előforduló Kin-HFah észterek vizsgálatát ezen kromatogramok egymásra lapolásával, valamint a kromatográfiai csúcsok profiljának és spektrumának vizsgálatával végeztem el.

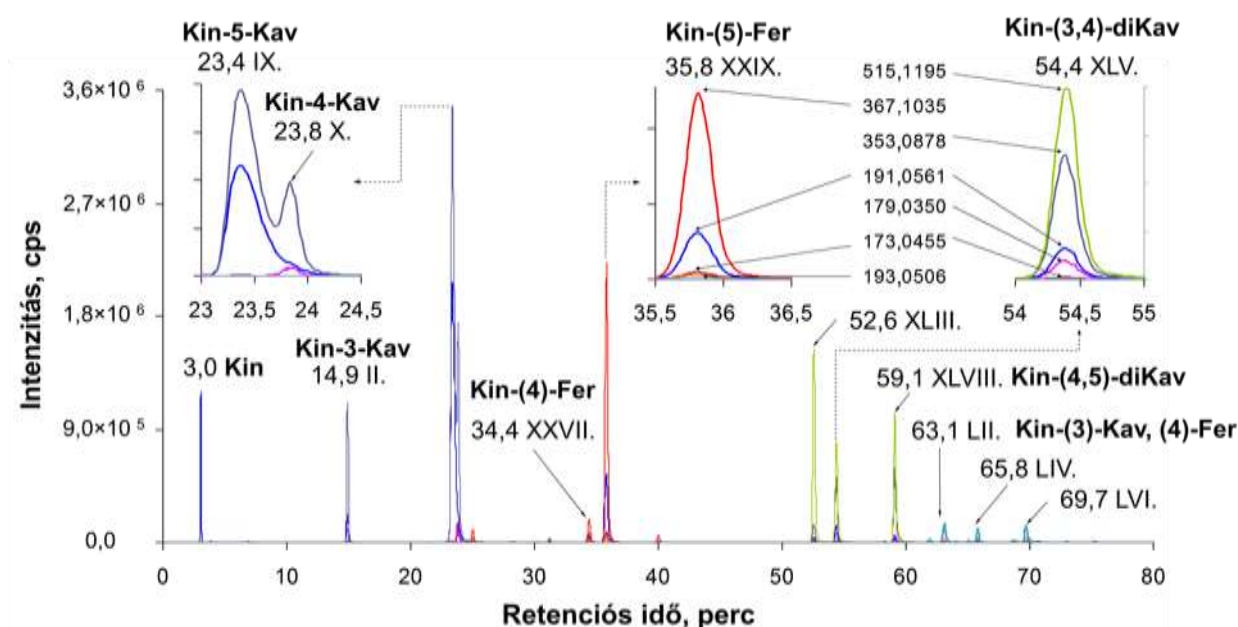
5.2.1 *Kávés és kajszi minták eredményei*

A kifejlesztett módszeremmel huszonnégy Kin-HFah észtert azonosítottam a vizsgált növényi kivonatokból. A **16. táblázatban** a kávébabból és kajszi gyümölcsből a feltérképező módszer segítségével feltételeken azonosított Kin-HFah észtereket és azok izomerjeit, valamint forrásban történő CID fragmentációs sajátosságait (-240 V fragmentor feszültségből származó eredmények) foglaltam össze. Jobb oldalon ✓-val vagy ✗-el jelöltem, hogy az adott Kin-HFah észter megtalálható-e vagy sem az adott mintában. A római számok a dolgozat elején megtalálható, a dolgozatban előforduló összes polifenol retenciós idő sorrendje alapján került kiosztásra. A méréseimből származó részletes eredmények a **M3. táblázatban** találhatóak meg.

A zöld kávébabban huszonegy, a kajsziiban pedig tíz Kin-HFah észtert sikerült azonosítanom. Mindezek közt szerepel egy kinasav-kávésav-*p*-kumársav észter (**LI.**), amelyet zöld kávébabból, valamint egy kinasav-dikávésav észter (**XLV.**), amelyet kajsziiból jelenlegi ismereteim szerint, eddig még nem senki sem mutatott ki és írt le. A **18. ábrán** egy zöld kávébab kivonat jellemző, egymásra lapolt EIC kromatogramjai ionkromatogramja láthatóak. A rendelkezésemre álló öt referencia anyag segítségével három Kin-HFah észtert tudtam pontosan beazonosítani a zöld kávébabban és kajszi gyümölcsben előforduló huszonnégy Kin-HFah észterből: a Kin-3-Kav (**III.**, 14,9 perc), a Kin-4-Kav (**X.**, 23,8 perc) és a Kin-5-Kav (**IX.**, 23,4 perc). Érdekes megjegyezni, hogy a másik két Kin-diKav észter (Kin-1,3- és 1,5-diKav), melyek nem találhatóak meg a zöld kávébabban sem pedig a kajsziiban, retenciós időben a mintákban lévő többi Kin-HFah észtertől megfelelően elkülönülve eluálódtak. A Kin-1,3-diKav (**XXVIII.**) közvetlenül a 34,4 percnél érkező Kin-Fer észter (**XXVII.**) előtt eluálódik, míg az Kin-1,5-diKav észter (**XLVI.**) közvetlenül az 54,4 percnél eluálódó Kin-diKav (**XLVIII.**), feltehetően Kin-3,5-diKav) után érkezik. Kromatográfiasan a Kin-5-Kav (**IX.**) és a Kin-4-Kav (**X.**) észterek esetén nem sikerült 1,5 fölötti felbontást elérnem, azonban mivel a 4-es állású szubsztituens

dehidrokinasavat (Kin-H₂O) eredményez, ezáltal tömegspektrometriásan mégis szelektíven megkülönböztethető a két Kin-HFah észter egymástól (Clifford et al., 2003).

A klasszikus DAD detektálástól eltérően a TOF-MS esetén nem adhatóak meg ezek a paraméterek egy kromatogram alapján, mivel valódi minta esetén feltérképezés során olyan komponensek azonosítására is képesek lehetünk, melyek olyan kis koncentrációban vannak jelen, hogy a teljes ionkromatogramon (TIC) adott komponens nem is látható. A táblázatban ezért megadtam a TIC mellett a Kin és Kin-Kav ([M-H]⁻) kiemelt ionkromatogramja (EIC) alapján számolt SST paramétereket is. Amennyiben minden komponens esetén detektálható a Kin, vagyis a 353,0787 *m/z* EIC kromatogramon mindenhol kapunk csúcsot, akkor célszerű ezen EIC menték a paramétereket számolni és ellenőrizni.



18. ábra: Zöld kávébab kivonat HPLC-ESI-qToF-MS mérésből származó negatív ion módban nyert egymásra lapolt kiemelt ionkromatogramjai (EIC).

Meg kell említeni, hogy a módszer referencia anyagok hiányában alkalmatlan a pontos szerkezeti azonosításra, mivel képtelen azonosítani a hidroxifahéjsav gyökök pontos kötési helyét (1-, 3-, 4-, 5-C), továbbá ebből kifolyólag képtelen az izomerek egymástól való megkülönböztetésére is. Az izomerek azonos fragmensekkel rendelkeznek, ugyanakkor a keletkező fragmensek arányából lehetőség nyílik részleges szerkezeti információ kinyerésére. Ugyanakkor fontosnak tartom kiemelni azt az alkalmazott módszertani megközelítést, mely szerint az azonosítás során és az irodalomban kávé esetén publikált tömegspektrometriás és kromatográfiai sajátosságokat is felhasználtam (Clifford, 1986, Clifford, 1999, Clifford and Jarvis, 1988, Clifford et al., 2003, Clifford et al., 2008, Clifford et al., 2005, Clifford et al., 2006, Duarte et al., 2010, Farah et al., 2008, Farrell et al., 2011, Marmet et al., 2014, Monteiro and Farah, 2012,

Perrone et al., 2008, Stalmach et al., 2009). Azaz az általam vizsgált kávé, egyfajta származtatott referenciamintaként is felfogható. Az irodalomban számos adat áll rendelkezésre az eltérő izomerek fragmentációs spektrumáról, arányáról (Clifford, 1986, Clifford, 1999, Clifford and Jarvis, 1988, Clifford et al., 2003, Clifford et al., 2008, Clifford et al., 2005, Clifford et al., 2006, Duarte et al., 2010, Farah et al., 2008, Farrell et al., 2011, Marmet et al., 2014, Monteiro and Farah, 2012, Perrone et al., 2008, Stalmach et al., 2009). Ezek alapján nagy biztonsággal azonosíthatók az egyes alkotók fő szerkezeti sajátosságai, azaz a magmolekulaként tekintett kinasavra mennyi és milyen típusú HFah kapcsolódott. Az alkotók pontos szerkezetét, ide értve az egyes szubsztituensek kapcsolódási pozíciójának meghatározását, illetve a HFah szubsztituensek *cisz/transz* szerkezeti izomériáját, az alkalmazott HPLC-ESI-ToF-MS módszerrel csak feltételesen tudtam megadni.

Az általam alkalmazott -240 V értékű fragmentor feszültségű ToF forrásban történő fragmentáció tizenhárom vizsgált komponens esetében nagyon hasonló spektrumot produkált, mint az irodalomban az MS² vizsgálatokból származó spektrumok. A többi Kin-HFah észter feltételes szerkezeti azonosításához az irodalomban egységesen tapasztalt elúciós sorrend tendenciákat használtam fel. A továbbiakban e vizsgálatok eredményeit részletezem.

A megtalált nagy valószínűséggel Kin-HFah észterek közül tizenöt konjugátum esetén találtam meg a jellemző adduktokat (Na⁺ és/vagy K⁺). Sőt mi több, tíz észter esetén kis gyakoriságban még dimer ([2M-H]⁻) is képződik. Ezek közül öt esetben a dimerek adduktjai is detektálhatóak voltak. Tizenegy Kin-HFah észter esetében nem sikerült ilyen jellemző adduktokat detektálnom (**M3. táblázat**). Ezek az alábbiak voltak: négy Kin-*p*Kum, három Kin-Kav izomer, valamint Kin-Fer, Kin-Kav-*p*Kum, Kin-Fer-Kav és Kin-DMeFah-Kav észter.

16. táblázat: Forrásban történő CID fragmentációt alkalmazó HPLC-ESI-ToF-MS mérések segítségével azonosított, kajszi és zöld kávébab kivonatokban található kinasav származékok. (Vastaggal kiemelve láthatók a sztenderd alkotókkal is azonosított komponensek, a többi esetén az azonosítás a pontos szerkezetre történő utalások, kromatográfias és tömegspektrometriás viselkedés alapján tett feltételezések.)

| | Retenciósi idő | Komponens | Ion összegképlet | Termékion | Zöld kávébab | | Kajszi | |
|---------|------------------|----------------------|---|--|--------------|---------|----------|----------------------|
| | | | | | Arabica | Robusta | Preventa | 'Gönci magyarkajszi' |
| II. | 13,5 perc | Kin-(3)-(cisz)-Kav | C ₁₆ H ₁₂ O ₉ | Kin >> Kav | * | * | ✓ | ✓ |
| III. | 14,9 perc | Kin-3-Kav | C₁₆H₁₂O₉ | Kin > Kav | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| IV. | 16,2 perc | Kin-(3)-(cisz)-pKum | C ₁₆ H ₁₇ O ₈ | Kin >> pKum | * | * | ✓ | * |
| V. | 19,9 perc | Kin-(3)-pKum | C ₁₆ H ₁₇ O ₈ | pKum >> Kin | ✓ | * | ✓ | ✓ |
| IX. | 23,4 perc | Kin-5-Kav | C₁₆H₁₇O₉ | Kin | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| X. | 23,8 perc | Kin-4-Kav | C₁₆H₁₇O₉ | Kin >> Kav ≈ Kin-H₂O | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| XII. | 24,7 perc | Kin-(3)-(cisz)-Fer | C ₁₇ H ₁₉ O ₉ | Fer | * | * | ✓ | ✓ |
| XIII. | 25,0 perc | Kin-(3)-Fer | C ₁₇ H ₁₉ O ₉ | Fer | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| XVII. | 28,5 perc | Kin-(5)-(cisz)-Kav | C ₁₇ H ₁₉ O ₉ | Kin | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| XXII. | 30,3 perc | Kin-(4)-pKum | C ₁₆ H ₁₇ O ₈ | Kin-H ₂ O > Kin > pKum | ✓ | ✓ | * | * |
| XXIV. | 31,2 perc | Kin-(5)-pKum | C ₁₆ H ₁₇ O ₈ | Kin >> Kin-H ₂ O > pKum | ✓ | ✓ | * | ✓ |
| XXVIII. | 33,8 perc | Kin-1,3-diKav | C₂₅H₂₃O₁₂ | Kin-Kav >> Kin ≈ Kav > Kin-Kav-H₂O | * | * | * | * |
| XXVII. | 34,4 perc | Kin-(4)-Fer | C ₁₇ H ₁₉ O ₉ | Kin-H ₂ O > Fer | ✓ | ✓ | * | * |
| XXIX. | 35,8 perc | Kin-(5)-Fer | C ₁₇ H ₁₉ O ₉ | Kin >> Kin-H ₂ O > Fer | ✓ | ✓ | * | * |
| XLIII. | 52,6 perc | Kin-(3,5)-diKav | C ₂₅ H ₂₃ O ₁₂ | Kin-Kav >> Kin-Kav-H ₂ O > Kav ≈ Kin-H ₂ O | ✓ | ✓ | * | * |
| XLV. | 54,4 perc | Kin-(3,4)-diKav | C ₂₅ H ₂₃ O ₁₂ | Kin-Kav >> Kin > Kav | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

Fer: ferulasav; Kav: kávésav; Kin: kinasav; Kin-diKav: kinasav-O-dikávésav észter; Kin-DMeFah: kinasav-O-dimetoxi-fahéjsav észter;

Kin-DMeFah-Kav: kinasav-O-dimetoxi-fahéjsav, O-kávésav észter; Kin-Fer: kinasav-O-ferulasav észter; Kin-Fer-Kav: kinasav-O-ferulasav, O-kávésav észter;

Kin-H₂O: dehidrokinasav; Kin-Kav: kinasav-O-kávésav észter; Kin-Kav-H₂O: dehidrokinasav-O-kávésav észter; Kin-Kav-pKum: kinasav-O-kávésav, O-p-kumársav észter;

Kin-pKum: kinasav-O-p-kumársav észter; pKum: p-kumársav észter; ✓: sikeresen azonosított; *: nem kimutatható.

| | Retenciósi idő | Komponens | Ion összegképlet | Termékion | Zöld kávébab | | | Kajszi |
|----------------|----------------|-------------------------|---|---|--------------|---------|----------|----------------------|
| | | | | | Arabica | Robusta | Preventa | 'Gönci magyarkajszi' |
| XLVI. | 54,7 perc | Kin-1,5-diKav | C₂₅H₂₃O₁₂ | Kin-Kav >> Kin ≈ Kav > Kin-Kav-H₂O | * | * | * | * |
| XLVIII. | 59,1 perc | Kin-(4,5)-diKav | C ₂₅ H ₂₃ O ₁₂ | Kin-Kav >>> Kin-H ₂ O ≈ Kav | ✓ | ✓ | * | * |
| LI. | 62,0 perc | Kin-Kav-pKum | C ₂₅ H ₂₃ O ₁₁ | Kin-Kav > Kin-Kav-H ₂ O > pKum > Kav | ✓ | ✓ | * | * |
| LII. | 63,1 perc | Kin-(3)-Kav,(4)-Fer | C ₂₆ H ₂₅ O ₁₂ | Kin-Fer > Kin-H ₂ O > Kin-Kav-H ₂ O | ✓ | ✓ | * | * |
| LIII. | 64,1 perc | Kin-(3)-Fer,(5)-Kav | C ₂₆ H ₂₅ O ₁₂ | Kin-Kav > Kin-H ₂ O > Kin-Fer | ✓ | ✓ | * | * |
| LIV. | 65,8 perc | Kin-(3)-Kav,(5)-Fer | C ₂₆ H ₂₅ O ₁₂ | Kin-Fer > Fer ≈ Kin | ✓ | ✓ | * | * |
| LV. | 68,7 perc | Kin-(4)-Fer,(5)-Kav | C ₂₆ H ₂₅ O ₁₂ | Kin-Kav > Kin-Fer > Fer | ✓ | * | * | * |
| LVI. | 69,7 perc | Kin-(4)-Kav,(5)-Fer | C ₂₆ H ₂₅ O ₁₂ | Kin-Kav > Kin-Fer > Kin-H ₂ O ≈ Kav | ✓ | ✓ | * | * |
| LVII. | 75,0 perc | Kin-(3)-DMeFah, (5)-Kav | C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ | Kin-DMeFah > [M-C ₁₀ H ₁₀ O ₄]- > Fer ≈ Kin-Fer | * | ✓ | * | * |
| LVIII. | 75,3 perc | Kin-(4)-DMeFah, (5)-Kav | C ₂₇ H ₂₇ O ₁₂ | Kin-DMeFah > Kin-Kav-H ₂ O > Kin-Kav-H ₂ O ≈ Kin-H ₂ O | ✓ | ✓ | * | * |
| | | | | | . | . | . | . |

Fer: ferulasav; Kav: kávésav; Kin: kinasav; Kin-diKav: kinasav-O-dikávésav észter; Kin-DMeFah: kinasav-O-dimetoxi-fahéjsav észter;

Kin-DMeFah-Kav: kinasav-O-dimetoxi-fahéjsav, O-kávésav észter; Kin-Fer: kinasav-O-ferulasav észter; Kin-Fer-Kav: kinasav-O-ferulasav, O-kávésav észter;

Kin-H₂O: dehidrokinasav; Kin-Kav: kinasav-O-kávésav észter; Kin-Kav-H₂O: dehidrokinasav-O-kávésav észter; Kin-Kav-pKum: kinasav-O-kávésav, O-p-kumársav észter;

Kin-pKum: kinasav-O-p-kumársav észter; pKum: p-kumársav észter; ✓: sikeresen azonosított; *: nem kimutatható

A Kin-3-Kav észter (**III.**) CID forrásban történő fragmentációs spektruma megegyezett a Clifford és mts. (2003) által 2003-ban publikált MS² spektrum eredményekkel. A 19.9 percnél eluálódó Kin-*p*Kum (**V.**) báziscsúcsa a *p*Kum volt, de emellett kisebb mennyiségben Kin is megjelent. Ezen eredmények a Clifford és mts. (2003) által 2003-ban publikált MS² eredményekkel állnak összhangban, ezáltal e Kin-HFah vélhetően a Kin-3-*p*Kum. Ezzel ellentétben a Kin-5-Kav (**IX.**) és Kin-4-Kav (**X.**) forrásban történő fragmentációs spektruma teljesen eltérő a Clifford és mtsai (2003) 2003-ban publikált eredményekhez képest. Feltehetően a -240 V nem optimális fragmentor feszültség érték e két Kin-HFah észter számára (optimumukat lásd a **17. ábrán**). A 25,0 percnél eluálódó Kin-Fer észter (**XIII.**) spektruma szintén eltér az irodalomban publikáltaktól, de elmondható, hogy a legjelentősebb diagnosztikus ionja a Kin. A 30,3 percnél eluálódó Kin-*p*Kum (**XXII.**) tömegspektrumának báziscsúcsa a Kin-H₂O, mely a Clifford és mtsai (2003) által 2003-ban publikált MS² eredményeivel történő összevetése és saját feltételezéseim alapján a Kin-4-*p*Kum. A következő Kin-*p*Kum (**XXIV.**), mely 31,2 percnél eluálódik, a Clifford és mtsai (2003) által 2003-ban publikált MS² eredményeivel összevetve, vélhetően a Kin-5-*p*Kum, mivel ToF forrásban történő CID fragmentációja során, a Kin a tömegspektrumának báziscsúcsa. A Kin-1,3-diKav észter (**XXVIII.**) ToF spektruma nagy hasonlóságot mutat a Clifford és mtsai (2005) által 2005-ben publikált MS² spektrummal, mindkét spektrumban egyaránt a Kin-Kav észter az uralkodó fragmens. A 34,4 percnél eluálódó Kin-Fer (**XXVII.**) ToF spektrumának báziscsúcsa a Kin-H₂O, amely mellett nagyobb mennyiségben Fer is keletkezik. Clifford és mtsai (2003) által 2003-ban publikált MS² eredményei között a kinasav-4-*O*-ferulasav észter esetén tapasztaltak hasonló eredményeket, ezért gondolom úgy, hogy 34,4 percnél ez a Kin-4-Fer észter eluálódik. Az 35,8 Kin-Fer (**XXIX.**) ToF spektrumában a Kin fragmens az uralkodó, amely mellett kis mennyiségben Kin-H₂O és Fer is megjelenik. E fragmentációs profil legjobban a Clifford és mtsai (2003) által 2003-ban publikált Kin-5-Fer észterre illik.

Az irodalom alapján (Clifford, 1986, Clifford and Jarvis, 1988, Clifford et al., 2003, Clifford et al., 2005, Clifford et al., 2006, Clifford et al., 2007) a zöld kávéra jellemző három Kin-diKav sorrendje a következő: Kin-3,4-; -3,5- és -4,5-diKav. Ebből kifolyólag feltételezem, hogy az irodalomban leírt kromatográfiás körülményekhez nagyon hasonló körülmények között azonos elúciós sorrend valósul meg, melyet a MS spektrumok összevetésével kívántam megerősíteni. Az 52,6 percnél eluálódó Kin-diKav (**XLIII.**), feltehetően Kin-3,5-diKav esetén a Clifford és mtsai (2003, 2005) által publikált cikkekben megjelent MS² és MS³ eredményekkel egyező eredményeket tapasztaltam. Az 54,4 percnél eluálódó Kin-diKav (**XLV.**) vélhetően Kin-3,4-diKav észter esetén az irodalmi adatoktól (Clifford et al., 2005) eltérő eredményeket kaptam. A Kin-Kav fragmenst kizárólag csak az 52.6 percnél eluálódó Kin-(3,4)-diKav észternél (**XLIII.**) volt

tapasztalható. A Kin-1,5-diKav (**XLVI.**) észter legjellemzőbb diagnosztikus ionja a Kin-Kav észter volt, de kisebb mennyiségben keletkezett Kin, Kav és Kin-Kav-H₂O ion is. Ezen eredmények szoros összhangban állnak az irodalomban (Clifford et al., 2005) leírt MS² és MS³ adatokkal. Az utolsó Kin-diKav észter (**XLVIII.**) feltételezhetően a Kin-4,5-diKav észter. -240 V-os fragmentációja során jelentős Kin-Kav, Kin-H₂O és Kav iont tapasztaltunk, mely eredmények a Clifford és mtsai által 2005-ben (2005) publikált MS² és MS³ eredményekkel mutatnak szorosabb hasonlóságot. A 62,0 percnél eluálódó Kin-Kav-*p*Kum észter (**LI.**) legjellemzőbb fragmense a Kin-Kav volt, de jelentős volt a Kin-Kav-H₂O is, sőt kisebb mennyiségben *p*Kum és Kav is keletkezett. Feltételezéseim alapján Kin-3-*p*Kum,5-Kav észter lehet, mivel fragmentációja során Kin-H₂O nem tapasztalható, amely a 4-es állású konjugátumokra jellemző monoészterek esetén: Kin-*p*Kum és Kin-Kav észterek esetén. Nagyon kis gyakorisággal Kav iont is tapasztaltam a spektrumban, mely általában az 5-ös állású Kin-diKav észterekre jellemző.

A Kin-Fer-Kav észterek (**LII.-LVI.**) pontos szerkezeti azonosításra még a spektrumok mélyebb vizsgálatával sem nyílt lehetőségem. Az utolsó két Kin-HFah észter anyaionjának tömege (543,1508 *m/z*) alapján Kin-diFer vagy Kin-DMeFah észter lehet. Azonban mivel a forrásban történő fragmentáció során egyértelműen megjelenik a 381,1191 *m/z* – a kinasav-dimetoxi-fahéjsav észter (Kin-DMeFah) – feltehetően két Kin-DMeFah észter (**LVII.-LVIII.**) eluálódik.

További négy Kin-HFah észter jelenétét feltételezem 13,5 percnél, 16,2 percnél, 24,7 percnél és 28,5 percnél. 13,5 percnél (**II.**) és 28,5 eluálódó (**XVII.**) komponens esetén erősen azt feltételezem, hogy Kin-Kav észterek. A **II.** komponens csak a kajszi gyümölcsökben fordul elő. A **XVII.** komponensről a ‘Gönci magyarkajszi’ eredményei alapján feltételezem, hogy Kin-HFah lehet. A Preventában, sőt a zöld kávébab mintákban is megtalálható ez a komponens, habár csak nagyon kis mennyiségben, melynek következtében csak az anyaion és a legjellemzőbb fragmens ionja detektálható. A másik két komponens (**IV.** és **XIII.**) csak a kajszi gyümölcs mintákban és csak nagyon kis mennyiségben fordul elő, a rendszer kimutatási határának környékén. Ezek esetén csak feltételezem, hogy Kin-HFah észterek. A **IV.** komponens feltehetően egy Kin-*p*Kum, míg a **XIII.** komponens valószínűleg egy Kin-Fer.

Fontos megemlíteni, hogy a Kin-HFah monoészterek esetén, a szubsztituens kinasavra történő lehetséges kapcsolódási pontjait figyelembe véve csak négy szerkezeti izomer képzelhető el. A Kin-Kav észterek esetén öt különböző izomert találtam, melyek közül hármat sztenderddel azonosítottam. A negyedik, a Kin-1-Kav pedig irodalom alapján sokkal korábban eluálódik, mint a Kin-3-Kav (**III.**) észter. Clifford és mtsai (2008) által végzett vizsgálat során az általuk szintetizált Kin-HFah észtereket UV sugárzásnak tették ki, melynek hatására a kinasav-*transz*-hidroxi-fahéjsav észterekből részben kinasav-*cisz*-hidroxi-fahéjsav észterek képződtek. Az UV fény hatására a hidroxi-fahéjsavak geometriai térállása megváltozott *transz*ról *cisz*re. Ezt

geometriai izomériának nevezzük, mely mind kémiai, mind fizikai tulajdonságaikban eltérő izomereket eredményez, ezért megfelelő körülmények között kromatográfiásan egymástól elválaszthatóak. Feltételezéseim és a retenciós idők alapján e négy komponens (**II.**, **IV.**, **XII.** és **XVII.**) is ilyen *cisz* állású Kin-HFah lehet. A zöld kávébab esetén, mely csak a feldolgozás, esetleg szállítás és értékesítés, során van kitéve UV sugárzásnak, *cisz* állású Kin-HFah észter előfordulása egyáltalán nem vagy csak nagyon kis mennyiségben várható. Ezzel ellentétben a kajsziyümölcs - főleg a héja - folyamatos UV sugárzásnak van kitéve, ezért könnyen magyarázható a többféle és nagyobb mennyiségben előforduló *cisz* állású Kin-HFah észterek előfordulásának lehetősége. Az irodalomban tudomásom szerint eddig természetesen kialakuló Kin-*cisz*-HFah előfordulását még nem publikálta eddig senki sem.

5.2.1.1 *MS/MS megerősítés - Ionforrás fragmentációból származó és valódi tandem MS/MS spektrumok összevetése*

Annak érdekében, hogy az ionforrás fragmentáció alkalmazása miatt esetlegesen felmerülő szelektivitási problémákról pontosabb képet alkothassak, valamint a módszer megfelelőségét és megbízhatóságát igazoljam, a zöld kávébab és kajsziyümölcs minták vizsgálatát elvégeztem úgy is, hogy az ionforrás fragmentációra és kromatográfiás profilvizsgálatra alapozó módszerrel beazonosított és feltehetően Kin-HFah észterekre, valódi tandem tömegspektrometriás qToF-MS felvételeket készítettem. E megerősítő vizsgálatokat qToF üzemmódban a kvadrupól tömegszűrő és az ütközési cella alkalmazásával valósítottam meg. Így szelektíven csak az intaktnak vélt molekulával megegyező tömegű ionok jutnak be az ütközési cellába, ahol a forrásban történő fragmentációhoz hasonlóan fragmentálódnak. Az így keletkezett adott molekulára jellemző spektrum vizsgálatával igazoltam, vagy cáfoltam meg az ionforrás fragmentáció alapján alkotott feltételezéseimet. A mérést célzott MS/MS vizsgálat, -140 V fragmentor feszültség érték mellett hajtottam végre. Az ütközési cellában nem fix feszültséget állítottam be, mint a forrásban történő CID fragmentáció esetén, hanem a molekula méret növekedésével arányosan növekvő feszültséget (meredekség: 3, offset: 8 V). Ezáltal biztosítható, hogy a különböző komplexitású Kin-HFah észterek jó minőségű MS/MS spektrum felvételéhez szükséges, optimumuknak megfelelő fragmentációs energiát kapják. E fajta fragmentációs energia alkalmazásának köszönhetően a -240 V forrásban történő fragmentációs spektrumban és a felvett MS/MS spektrumban tapasztalt iongyakoriságok között kisebb eltérések képzelhetőek el.

Az elvégzett MS/MS vizsgálatok eredményeit az **M3. táblázatban** foglaltam össze (retenciós idővel, összegképlettel, elméleti tömeggel, valamint tömegmérésünk pontosságával).

Az eredményeim alapján elmondható, hogy az MS/MS fragmentáció esetében a prekursorionok a legtöbb esetben teljesen elfragmentálódtak, ezért nem található meg pontosságuk az eredmények között az **M3. táblázatban**. Adott retenciós időnél megjelenő diagnosztikus ionok és anyaiion valamint jellemző tömegek (dimer, addukt) csökkenő sorrendjében. Csillag jelöli az anyaiiont, amit később az MS/MS fragmentációnak tettem ki. Nem csak a molekulák, de azok összegképletét és pontos negatív töltésű monoizotópos ion tömegét is megadtam. Az eredményeket az elméleti és a spektrumban tapasztalt tömegek közötti eltérésben adtam meg. A feltérképező mérések során (-140 V és -240 V fragmentor feszültségű teljes letapogatási vizsgálat) a tömegpontosság esetén az elméleti tömegtől maximum 5 ppm-es tömeg eltérést fogadtam el. Az MS/MS fragmentáció esetén, a készülék gyártói adataihoz igazodva ennél magasabb, 20 ppm-es tűréshatárt alkalmaztam. Ez az eltérés azzal magyarázható, hogy míg a készülék ToF üzemmódban folyamatos tömegkorrekcióval dolgozik a referencia oldat folyamatos adagolásának köszönhetően, addig a kvadrupól működése közben és az MS/MS fragmentáció során ez a folyamatos korrekció elvész, hiszen adott időpillanatban csak egy bizonyos tömeget enged át és fragmentál, ezáltal a műszertől elvárható tömegpontosság valamelyest romlik. Pirossal a tűrés határokra kívül esett eseteket tüntettem fel.

Az MS/MS fragmentációs során kapott spektrumokban az első három legnagyobb gyakoriságú fragmens ion minden vizsgált komponens esetében azonos volt, megegyezett az ionforrás fragmentáció során tapasztalt három legnagyobb gyakoriságú ionnal, bár a sorrend több esetben is megváltozott. Ezek alapján elmondható, hogy annak ellenére, hogy az ionforrás fragmentáció során több esetben sem tekinthető optimálisnak az adott molekulára nézve az alkalmazott ütközési energia, az azonosításhoz szükséges ionok így is minden esetben jól felismerhető módon megjelentek. A kétféle fragmentációs megközelítés közötti különbségeket részletesebben vizsgálva megállapítható, hogy a kisebb molekulatömegű Kin-HFah észterek, vagyis a Kin-HFah monoészterek esetén az alkalmazott ionforrás fragmentáció és az MS/MS fragmentáció a főbb fragmensek gyakoriságarányaiban is közel azonos eredményeket szolgáltatott. A gyakoriságarányokban mutatkozó eltérések a komplexebb Kin-HFah észterek esetében voltak jellemzők. Itt az optimált ütközési energia alkalmazásával nyert MS/MS spektrumokban, az ionforrás fragmentációval felvett spektrumokhoz képest nagyobb gyakorisággal jelentek meg a kisebb iontömegű fragmensek, és emellett kisebb gyakoriságúvá váltak a nagyobb iontömegű fragmensek is.

Az MS/MS eredmények alapján a -140 V és -240 V feszültségű profilozási eredményeimet további kilenc Kin-HFah észter pontos szerkezetének feltételes azonosításával egészítette ki, mely mérendő komponensre immár egyedileg optimális fragmentációs energiájának köszönhetően

valósult meg. Az így nyert eredményem az irodalomban tapasztalt MS² és néhány esetben MS³ adatokkal álltak leginkább összhangban.

A Kin-5-Kav (**IX.**), Kin-4-Kav (**X.**) és a Kin-(3,5)-diKav (**XLIII.**) észter valamint a 35,8 percnél eluálódó Kin-Fer (**XXIX.**) - amely feltehetően a Kin-5-Fer észter - MS/MS vizsgálati eredményei a feltérképezésből származó eredményekhez képest már összhangban állnak a Clifford és mtsai által 2003-ban be(2003) közölt MS² eredményekkel. Ráadásul beigazolódott az is, hogy a kajszigyümölcsök, bár csak kis mennyiségben, de Kin-(3,5)-diKav (**XLIII.**) észtert is tartalmaznak. A Kin-Fer-Kav kevert észterek (**LII.-LVI.**) azonosításakor az irodalomban tapasztalt elúciós sorrendre és MS spektrumokra, valamint saját MS/MS eredményeimre támaszkodtam. A 63,1 percnél valószínűleg a Kin-3-Kav,4-Fer (**LII.**) észter eluálódik, mivel báziscsúcsa a Kin-Fer ion, melyet a Kin-H₂O és a Kin-Kav-H₂O ion követ gyakoriságban. Ezek a Clifford és mtsai által 2005-ben (2005) publikált MS² és MS³ adatokkal mutatnak szoros hasonlóságot. A 64,1 percnél eluálódó Kin-Fer-Kav (**LIII.**) kevert észter feltehetően a Kin-3-Fer,5-Kav észter, mivel a többi Kin-Fer-Kav kevert észtertől eltérően a Fer ion volt a legjellemzőbb diagnosztikus ionja, amelyhez hasonló a Kin-3-Fer,5-Kav észter MS³ spektrumában tapasztaltak az irodalomban (Clifford et al., 2006). A 65,8 percnél vélhetően Kin-3-Kav,5-Fer (**LIV.**) észter eluálódik, mivel MS/MS méréseim alapján az irodalomban megtalálható (Clifford et al., 2005) MS³ eredményekhez hasonló spektrumot tapasztaltam. A 68,7 percnél eluálódó Kin-Fer-Kav (**LXI.**) kevert észter MS/MS vizsgálatok során tapasztalt legjellemzőbb ionja a Kin-H₂O ion, míg a 69,7 percnél eluálódó Kin-Fer-Kav (**LV.**) kevert észter esetén a Kav ion. Clifford és mtsai által 2006-ban publikált (2006) MS³ eredményeivel összevetve feltételezhetően ez a két komponens a Kin-4-Fer,5-Kav és Kin-4-Kav,5-Fer észter.

Az MS/MS vizsgálataim során bebizonyítottam, hogy valóban két Kin-Kav-DMeFah kevert észter (**LVII.** és **LVIII.**) található a zöld kávébab kivonatokban, mivel megjelent az 207,0662 *m/z* (DMeFah) ionfragmens, mely csak a Kin-Kav-DMeFah kevert észterekre jellemző. Az 75,0 perces csúcs (**LVII.**) esetén [M-C₁₀H₈O₃]⁻ ion és [M-C₁₀H₁₀O₄]⁻ ion, míg a 75,3 perces komponens (**LVIII.**) esetén a Kin-H₂O iont tapasztaltam jellemző diagnosztikus ionként. Ezekhez nagyon hasonló eredmény található Clifford és mtsai 2006-os cikkében (2006). Mindezek alapján azt feltételezem, hogy a két Kin-HFah észter a Kin-3-DMeFah,5-Kav és Kin-4-DMeFah,5-Kav észter lehet. Azonban meg kell jegyezni, hogy e komponenseket csak a 'Robusta' fajtából mutattam ki sikeresen, feltehetően az 'Arabica' fajtában is megtalálhatóak, de mennyiségük a kimutatási határértéket már nem érik el.

A négy feltételezhetően Kin-*cisz*-HFah észter estében az elvégzett MS/MS vizsgálatok csak részben igazolták a forrásban történő fragmentációs ToF eredményeimre alapozott feltételezéseimet. A **II.** és **IV.** komponens esetén sikeresen erősítettem meg, hogy valóban Kin-

HFah észterekről beszélhetünk. A **XII.** és **XVII.** komponens esetén a forrásban történő fragmentáció által talált anyaiion és a feltételezett diagnosztikus ionok közötti kapcsolatot igazolta az MS/MS, de több fragmenst nem talált. Az azonosítási protokoll szerint az azonosításhoz szükséges az anyaiion és legalább annak két diagnosztikus ionjának megléte. E komponensek pontos konformációját végül retenciós sorrendjük alapján feltételesen azonosítottam.

Az általam fejlesztett forrásban történő fragmentációt alkalmazó ToF profilozási módszer megbízhatóságát az elméleti monoizotópos és a mért tömeg közötti eltérések statisztikájával kívántam szemléltetni (**M4-5. ábra**). A profilozás során (-140 V és -240 V) (**M4. ábra**) az mérési adatok 96,7%-a esetén az eltérés az előre meghatározott 5 ppm alatti volt. Sőt mi több az eredmények több mint a fele esetében az eltérés 1 ppm-nél is kisebb volt. Ezzel szemben az MS/MS vizsgálatok kicsit más eredményt mutattak (**M5. ábra**), mely a feltehetően a folyamatos korrekció elvesztésével magyarázható. Emiatt is alkalmaztam nagyobb tűréshatárt. Az **M5. ábra** alapján elmondható, hogy az adatok 96,9%-a esetén 20 ppm-nél kisebb eltérés volt tapasztalható az elméleti és a mért tömegek között, mely hasonlóan tekinthető a profilozásnál tapasztalt eredményekhez. A mérési adatok 73,7%-a esetén 5 ppm és 16,5%-a esetén 1 ppm alatti eltérést tapasztaltam. Az elfogadható pontossági határt (5 illetve 20 ppm) mindössze a mérési eredmények 3,3%-a és 3,1%-a haladta meg, mely főként adott mérendő komponens kis mennyiségben való előfordulásának volt köszönhető. Az kiugró eredmények azért hagytam bent az eredmények között, mivel volt olyan minta, amelyikben előfordulásuk egyértelműen bizonyítva lett, ezért feltételesen megtalálható az azonos mintamátrixokban.

Összefoglalva, az MS/MS fragmentációs vizsgálatok a ToF feltérképezés által meg talált huszonnégy Kin-HFah észterről csak négy esetben nyújtottak bővebb. A kajsziyümölcsökben a **IV.** és **XLV.** Kin-HFah észter, zöld kávébabok esetén pedig a két Kin-DMeFah-Kav észter (**LVII.** és **LVIII.**) előfordulását erősítették meg. Az MS/MS vizsgálatok ezen kívül még négy, feltételezhetően *cisz* állású monoészter előfordulását is igazolták. E komponensek egyébként a mintákban csak nagyon kis mennyiségben fordultak elő. Valószínűleg, ha ezek a komponensek nagyobb koncentrációban lettek volna jelen, a különbség még kisebb lenne a két technika között. A forrásban történő fragmentáció feltehetően érzékenyebb a mérendő komponensek koncentrációjára, mint a MS/MS fragmentáció. Mindezek mellett az MS/MS vizsgálatok elősegítették öt Kin-Fer-Kav kevert észter feltételes szerkezeti (konstitúciós) azonosítását is. Statisztikai szemszögből nézve, a négy mintában összesen megtalált hatvanegy komponensből tizenegy komponens meglétét nem igazolták az MS/MS vizsgálatok. Ezekből négy komponens MS/MS fragmentációja során egyetlen diagnosztikus ion sem volt tapasztalható. Hat komponens esetén pedig csak azért nem voltam képes megerősíteni a ToF eredményeket MS/MS mérésekkel, mert a forrásban történő fragmentáció során csak két ion (amelyekből az egyik az anyaiion volt)

jelent meg. Ezek közül öt komponens esetén csak az egyetlen diagnosztikus ionot tudtam igazolni egy komponens esetén pedig még azt sem. Mindezen kívül, egy komponens esetén, míg a forrásban történő fragmentáció esetén csak az anyaion volt tapasztalható, addig az MS/MS vizsgálatok során egy diagnosztikus ion előfordulását sikerült azonosítani. Azonban ezek az eredmények nem voltak elfogadhatóak, mivel az általam felállított protokoll szerinti azonosításhoz az anyaion meglétének kívül legalább két diagnosztikus ion előfordulását írtam elő szükséges feltételnek.

Az eddig tárgyalt eredmények alapján bizonyítottnak tekinthető, hogy a forrásban történő fragmentáció során tapasztalt diagnosztikus ionok valóban az anyaionokból származtak, ezáltal az általam fejlesztett módszer megfelelően alkalmazható növényi kivonatok kinasav-*O*-hidroxifahéjsav észtereinek feltérképezésére, és ez által alkalmas a kajsziyümölcs kivonatok vizsgálatára is.

Összefoglalás:

*Nagy tömegfelbontású, pontos tömegmérésen alapuló folyadékkromatográfiás tömegspektrometriás módszert dolgoztam ki a kinasav-*O*-hidroxifahéjsav észterek szelektív azonosítására. Elsőként alkalmaztam zöld kávébab kivonatokat referencia anyagként a kajsziyümölcsökben előforduló kinasav-*O*-hidroxifahéjsav észterek igazolására és azonosítására.*

*A kidolgozott módszerben a kinasav-*O*-hidroxifahéjsav észterek azonosítása a jellegzetes molekularészletek automatikus keresésével kezdődik, mely nem csak a pontos tömegmérésen alapszik, hanem a kromatográfiás profil (retenciós idő, izotóp eloszlás) összevetésén is. A módszerrel szelektíven azonosítható a kinasav magmolekulához kapcsolódó hidroxifahéjsavak típusa, azonban azok pontos elhelyezkedésének meghatározására a módszer már közvetlenül nem alkalmas.*

5.3 Különböző hazai termesztésű kajszigenotípusok polifenol készletének vizsgálata

5.3.1 Feltérképező vizsgálatok

5.3.1.1 Flavonoidok

A 2010-es kajszigyümölcsök flavonoid-származékainak profilozási eredményeit a **17. táblázat** foglalja össze. A táblázatban szerepelő jelzések a következőképpen értelmezhetőek: amennyiben megtalálható az anyaion ($[M+H]^+$) és legalább két diagnosztikus ion - aglikon (Y_0^+) és a többi (Y_1^+ , Y_2^+ , stb.) - egy ✓ tettem. Ha mindezek mellett még a Na^+ is detektálható volt, akkor a ☑ került a táblázatba. ✓ jelöltem azt, ha az elméletileg elvárt diagnosztikus ionok valamelyike (akár több is) nem volt azonosítható.

A kajszifajták flavonoid profilozása során feltételeesen húsz különböző flavonoid-származékot azonosítottam (19. ábra - **18. táblázat**). A rendelkezésre álló referencia anyagokkal kilenc flavonoid pontos szerkezeti azonosítását el is tudtam végezni. (+)-katechin, (-)-epikatechin, keracianin, kuromanin, rutin, kvercetin-3-*O*-glükózid, kempferol-3-*O*-rutinozid, kempferol-3-*O*-glükózid és kvercetin-3-*O*-glükózil-6"-*O*-acetát. A többi komponens esetében sikeresen azonosítottam az aglikont, illetve a szubsztituensek (cukrok, szerves savak) összegképletét. Ahogyan a kinasav-*O*-hidroxifahéjsav-származékok vizsgálati módszere, a flavonoid profilozási módszer sem alkalmas ezen szubsztituensek pontos elhelyezkedését megadni referencia anyagok hiányában. Ezzel szemben a keletkező fragmensek arányából a flavonoid izomerek egymástól megkülönböztethetőek, melyről számos publikáció jelent már meg (Abrankó et al., 2015).

Az eredmények alapján elmondható még az is, hogy a megtalált húsz flavonoidból csak öt komponens esetén nem tapasztaltam Na^+ adduktot, melyek egyértelműen jelzik az intakt molekulát. Mindezekből két flavonoid (**XIV.** és **XX.**) esetén a retenciós idő, az anyaion, illetve az aglikon és a semleges veszteséssel járó cukor veszteségek alapján antocianin (antocianidin-glikozid) vegyületekre következtettem. Az irodalom alapján (Arts et al., 2000, Dragovic-Uzelac et al., 2005a, Dragovic-Uzelac et al., 2007, Dragovic-Uzelac et al., 2005b, Hegedűs et al., 2010, Pedryc et al., 2009, Phenol-Explorer, 2004, Ruiz et al., 2005a, Ruiz et al., 2005b, Sochor et al., 2010) ismert volt számomra, hogy antocianin vegyületek (cianidin-3-*O*-rutinozid és cianidin-3-*O*-glükózid) előfordulhatnak a kajszigyümölcsökben (a gyümölcshéj piros színért felelős pigmentek). Tekintettel arra, hogy e komponensek kationos vegyületek, így Na^+ addukt sem képződik az ionizáció során. Későbbi vizsgálataim során a rendelkezésre álló referencia anyagokkal sikerült igazolnom e két antocianin kis mennyiségű előfordulását a kajszigyümölcs

mintákban. A további három komponens (**XI.**, **XXI.** és **LI.**) esetén feltehetően azért nem találtam meg a Na^+ adduktot, mert mindegyik komponens mennyisége a kimutatási határ körüli volt.

A kajszi genotípusok flavonoid összetételében minőségi értelemben csak kisebb eltéréseket tapasztaltam (**18. táblázat**), mivel a legtöbb fajta gyümölcsében ugyanazon flavonoidok találhatóak meg. Bár a kivitelezett profilozó vizsgálattal a flavonoidok pontos koncentrációja nem állapítható meg, azonban a mérési adatokból fél-quantitatív eredmények számíthatóak a kísérő sztenderd csúcsterületével korrigált és egységnyi bemérésre átszámolt EIC csúcsterületekből. Ezen eredmények alapján elmondható, hogy az egyes fajták flavonoidjainak egymáshoz viszonyított mennyiségében igen nagy eltérések mutatkoznak.

A flavan-3-olok közül két diaszterizomer található meg a kajszi gyümölcsökben. A 18,7 percnél eluálódó (+)-katechin (**VII.**) és a 23,7 percnél eluálódó (-)-epikatechin (**XIX.**). Valójában a kajszi gyümölcsök polifenoljai közül egyedül e két komponens flavonoid a klasszikus értelemben, mivel mindkettő aglikon. A többi komponens flavonoid-glikozid vagy karbonsav származék.

Flavonolok közül a kvercetin- és a kempferol-glikozidjait sikerült azonosítanom a vizsgálatba vont kajszi genotípusok gyümölcseiből. Sem kvercetin, sem kempferol aglikon nem volt a mintákban kimutatható mennyiségben. Kvercetin-származékból öt² különbözőt sikerült azonosítanom. Ezek közül két feltételezett komponens egy kvercetin-dezoxihexozil-hexozidot (**XXXVII.**) és egy kvercetin-hexozil-malonátot (**XLI.**) eddig még senki sem publikálta. A kajszi gyümölcsök legjelentősebb kvercetin-glikozidja a 33,4 percnél eluálódó rutin (**XXXVIII.**). A kvercetin-dezoxihexozil-hexozid (**XXXVII.**), mely 32,8 percnél eluálódik, összegképlete és spektruma megegyezik a rutinnal (**XXXVIII.**). Mivel nagyon közel eluálódnak, ezért feltételezhetően egy konformációs izomer lehet szó. Elképzelhető, hogy a cukor térállásának köszönhető a retenciós idő különbség. E komponens kajszi gyümölcsökben történő előfordulását a 1/15 és a 7/1 hibrid minták erősítették meg teljes mértékben és egyedül a 'Goldrich' fajtából nem volt kimutatható. A rutin (**XXXVIII.**) után 34,5 percnél a kvercetin-3-*O*-glükozid (**XXXIX.**) eluálódik. 36,0 percnél egy flavonoid-cukor-karbonsav származék (**XLI.**) eluálódik. A kajszi gyümölcsökben ilyen típusú vegyület előfordulását számos publikáció említi (Ruiz et al., 2005a). E publikációk a kvercetin-3-*O*-glükozil-6"-*O*-acetátot (**XLVII.**) említik, amelyet saját méréseim is igazoltak, hiszen 39,4 percnél eluálódik. Azonban a **XLI.** komponens nem acetyl-, hanem malonil-származék vagyis egy kvercetin-hexozil-malonát. Feltételezésem alapján a bioszintézisből kifolyólag a kvercetin-3-*O*-glükozil-6"-*O*-malonát. E komponens csak a 1/15 és a Preventa kajszi hibrid gyümölcseiben azonosítottam.

² Későbbi vizsgálatok során a kajszi gyümölcsök héjából további három kvercetin-származéket sikerült azonosítanom.

17. táblázat: A 2010-ben szüretelt kajszigyümölcsökben azonosított flavonoid-származékok.

| Fajta | Pro trimer 4,5 perc | Pro dimer 17,5 perc | Kat 18,7 perc | Pro trimer 20,4 perc | Pro dimer 21,4 perc | Cia-3-Glü 22,7 perc | epiKat 23,7 perc | Cia-3-Rut 23,9 perc | Pro trimer 26,2 perc | Pro trimer 26,7 perc |
|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1/15 hibrid | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | ✓ |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 7/1 hibrid | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Ananasnij cvurpinszkij | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | ✓ |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Banaesa 4/11 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ‘Goldrich’ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ‘Gönci magyarkajszai’ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Preventa | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

Pro trimer: procianidin trimer; Pro dimer: procianidin dimer; Kat: (+)-katechin; Cia-Rut: keracianin (cianidin-3-O-rutinozid); epiKat: (-)-epikatechin; Cia-Glü: kuromanin (cianidin-3-O-glükózid); Kve-Hex-Hex: kvercetin-dihexozid; Kem-dHex-Hex-Hex: kempferol-dezoxihexozil-dihexozid; Kve-dHex-Hex: kvercetin-dezoxihexozil-hexozid; Rutin: (kvercetin-3-O-rutinozid); Kve-3-Glü: kvercetin-3-O-glükózid; Kem-3-Rut: kempferol-3-O-rutinozid; Kve-Hex-Mal: kvercetin-(3)-O-(glükózil)-(6"-O-(malonát); Kem-3-Glü: kempferol-3-O-glükózid; Nar-Hex: naringenin-(7)-O-(glükózid); Kve-3-Glü-6"-Ace: kvercetin-3-O-glükózil-6"-O-acetát; Kve-Hex-Ace: kvercetin-hexozil-acetát.

: jellemző diagnosztikus ionok ([M+H]⁺, Y₀⁺, Y₁⁺, stb.) és Na⁺ addukt; ✓: jellemző diagnosztikus ionok ([M+H]⁺, Y₀⁺, Y₁⁺, stb.); ✓: néhány jellemző diagnosztikus ion.

| Fajta | Pro dimer 27,8 perc | Pro trimer 30 perc | Kve-dHex-Hex 32,8 perc | Rutin 33,4 perc | Kve-3-Glü 34,5 perc | Kve-Hex-Mal 36 perc | Kem-3-Rut 37 perc | Nar-Hex 37,4 perc | Kem-3-Glü 38,5 perc | Kve-3-Glü-6"Ace 39,4 perc |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1/15 hibrid | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 7/1 hibrid | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Ananasnij cvurpingskij | ✓ | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Banaesa 4/11 | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 'Goldrich' | ✓ | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 'Gönci magyarkajsi' | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Preventa | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

Pro trimer: procianidin trimer; Pro dimer: procianidin dimer; Kat: (+)-katechin; Cia-Rut: keracianin (cianidin-3-O-rutinozid); epiKat: (-)-epikatechin; Cia-Glü: kuromanin (cianidin-3-O-glükózid); Kve-Hex-Hex: kvercetin-dihexozid; Kem-dHex-Hex-Hex: kempferol-dezoxihexozil-dihexozid; Kve-dHex-Hex: kvercetin-dezoxihexozil-hexozid; Rutin: (kvercetin-3-O-rutinozid); Kve-3-Glü: kvercetin-3-O-glükózid; Kem-3-Rut: kempferol-3-O-rutinozid; Kve-Hex-Mal: kvercetin-(3)-O-(glükózil)-(6"-O-(malonát); Kem-3-Glü: kempferol-3-O-glükózid; Nar-Hex: naringenin-(7)-O-(glükózid); Kve-3-Glü-6"-Ace: kvercetin-3-O-glükózil-6"-O-acetát; Kve-Hex-Ace: kvercetin-hexozil-acetát.

: jellemző diagnosztikus ionok ([M+H]⁺, Y₀⁺, Y₁⁺, stb.) és Na⁺ addukt; ✓: jellemző diagnosztikus ionok ([M+H]⁺, Y₀⁺, Y₁⁺, stb.); ✓: néhány jellemző diagnosztikus ion.

Kempferol-származékból két vegyületet (**XL.** és **XLII.**) sikerült azonosítanom. Az egyik a kajszi gyümölcsök fő kempferol-származéka, a 37,0 percnél eluálódó kempferol-3-*O*-rutinozid (**XL.**). A másik kempferol-származékot, amely egy kempferol-hexozid (**XLVI.**), csak az 1/15 kajszi hibrid gyümölcsében azonosítottam sikeresen. Mivel a kajszi gyümölcsökben nagyobb mennyiségű kempferol-3-*O*-rutinozid (**XLVI.**) található, feltehetően ez a kempferol-hexozid a kempferol-3-*O*-glükózid lesz. A kempferol-3-*O*-rutinozid bioszintézis intermediér vegyülete a kempferol-3-*O*-glükózid. Későbbi vizsgálatokban referencia anyag injektálásával igazoltam, hogy valóban a kempferol-3-*O*-glükózidot sikerült kimutatnom. Feltehetően az összes kempferol-3-*O*-glükózid a többi kajszi fajta esetében mind kempferol-3-*O*-rutinoziddá alakul, azonban az 1/15 kajszihibrid esetén kimutatható mennyiségben megmarad.

A profilozási vizsgálatok eredményének további érdekesség, hogy a kajszi fajták gyümölcsének többségéből sikerült kimutatnom egy, a flavanon-glikozidok közé tartozó naringenin-hexozidot (**XLVII.**). Igaz csak nagyon kis mennyiségben fordul elő és sajnos a Na⁺ adduktot sem találtam meg. Feltehetően a naringenin-7-*O*-glükózid lehet, mivel ez a leggyakrabban növényekben előforduló naringenin-származék (Andersen and Markham, 2006, Beecher, 1999, Belitz et al., 2009, Hughes et al., 2001, Lin and Harnly, 2007, March et al., 2006, Peterson and Dwyer, 1998, Shahidi and Naczki, 2004, Yao et al., 2004).

Korábban említettem, hogy a kajszi gyümölcsök héjának pirosságáért az antocianinek felelősek, melyek a kajszi gyümölcsök esetében a kuromaninnak (cianidin-3-*O*-glükózid, **XIV.**) és a keracianinnak (cianidin-3-*O*-rutinozid, **XX.**) köszönhető. Mindkét vegyület előfordulását sikerült kajszi gyümölcsökben igazolnom, habár nem mindegyik genotípusból sikerült kimutatnom őket. Ez nem feltétlenül jelenti, hogy nem is szintetizálódnak az adott kajszi genotípus gyümölcsében. A 27,5 percnél eluálódó keracianint (**XX.**) a 1/15, a 7/1 hibrid, a 'Banaesa 4/11' és a Preventa hibridből, míg a 24,8 percnél eluálódó kuromanint (**XIV.**) csak a 1/15 és a 7/1 hibridből sikerült azonosítanom.

Mivel az antocianinek főként a héjban képződnek, mely igen elhanyagolható a húshoz képest és gyakran a gyümölcs felületének is csak egy adott szűk területén fordulnak elő viszonylag jelentős lokális koncentrációban (szabad szemmel látható piros elszíneződés), ezért a teljes gyümölcsöt felhasználó analitikai mérések során ezek oly mértékben felhígulhatnak, hogy már mennyiségük nem kimutatható.

A kajszi gyümölcsökből számos proantocianidint is sikerült kimutatnom. A procianidinek, más néven kondenzált tanninok, a flavan-3-olokból - (+)-katechin, (-)-epikatechin) - képződnek. E vegyületcsoport vizsgálata eredetileg nem képezte kutatómunkám célját, azonban a mérések kivitelezése során derült ki, hogy a profilozó módszer e vegyületek csoportjának profilozására is alkalmas. A manuális MFE algoritmus által kiadott komponensek ToF spektrumának vizsgálata

során találtam olyan, nagyobb tömegű ionokat, melyek retenciós ideje és kromatográfiás profilja megegyezett az általam detektált diagnosztikus ionokkal. Mivel e komponensek nem szerepeltek a vizsgálandó vegyületek között, ezért az intakt molekulák tömegei sem szerepeltek az adatbázisban. Azonban a kromatográfiás profil egyezés után a molekulatömeg és az izotópeloszlás alapján generált összegképlet internetes molekula adatbázisban történő keresése során bukkantam a proantocianidin molekulákra. Mivel azonban referencia anyag nem állt a rendelkezésemre, ezért csak érdekességként, megemlítés szintjén térek ki rájuk. Az irodalom alapján kajsziyümölcsökből négyféle proantocianidint írtak le eddig (Phenol-Explorer, 2004). Pontosabban három procianidin dimer (B1, B3 és B7) és egy trimer (EEC) előfordulása ismert. Nyolc³ procianidint, három dimert (VI., XVI., XXVI.) és öt trimert (I., XV., XXXI., XXXIII., XXXVI.) sikerült azonosítanom. Két procianidin dimer (XVI., XXVI.) Na adduktját nem sikerült detektálnom. Azt azonosítás érdekessége, hogy $[M+H]^+$ és $[M+Na]^+$ mellett diagnosztikus ionként a $[C_{15}H_{15}O_6]^+$ (Kat/EpiKat) és $[C_{15}H_{11}O_6]^+$ (Kem/Cia) volt tapasztalható. A kajsziyümölcsökben előforduló procianidinek pontos szerkezeti azonosítását egy jövőbeni kutatómunka keretében lehet majd elvégezni.

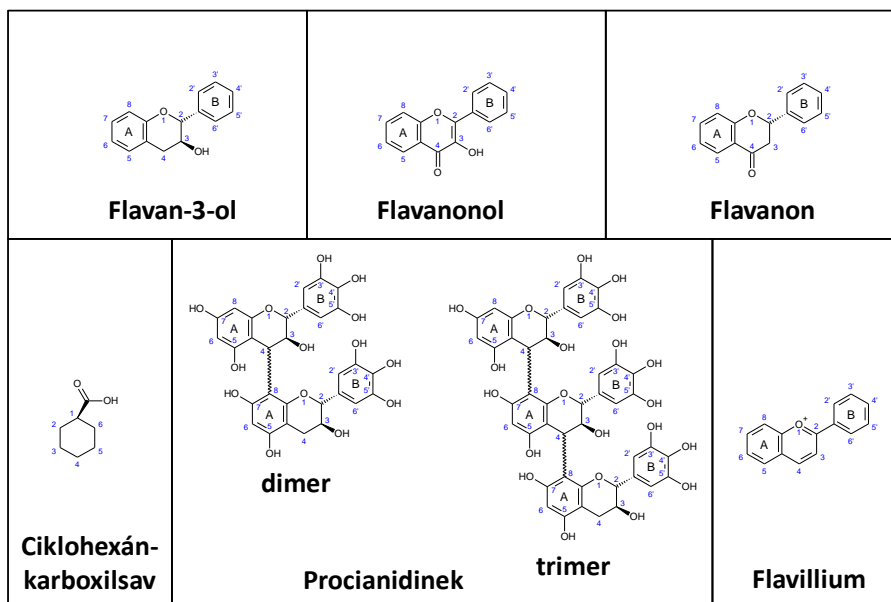
5.3.1.2 Hidroxi-fahéjsav-származékok

A kajsziyümölcsökben előforduló kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek profilozási vizsgálataim során kilenc komponenst sikerült azonosítanom. Az eredmények kiértékeléshez a mérőmódszer tesztelése során nyert eredményeimet is felhasználtam. Külön MS/MS megerősítő vizsgálatokat nem végeztem, mivel a módszert már verifikáltam. Mivel a legtöbb Kin-HFah észter esetén nem áll rendelkezésre nagytisztaságú (egykomponenses) referencia anyag a kajsziyümölcsökben előforduló Kin-HFah észterek minőségi azonosításához kiválóan és praktikusan alkalmazható a zöld kávébab, melynek Kin-HFah észterei az irodalomból jól ismertek. Ebből kifolyólag alkalmaztam „kvázi-referencia anyagként” a kajsziyümölcsök vizsgálata során. Mindezt úgy végeztem el, hogy 150 mg mennyiségű liofilizált kajsziyümölcsporhoz 0 mg (vak), 25 mg és 50 mg liofilizált zöld kávébab port mértem be, majd a **3.3 fejezetben** lévő minta-előkészítéssel készítettem el a mintákat. Meg kell azt is jegyeznem, hogy ez a fajta vizsgálati sorozat kizárólag minőségi azonosításra alkalmas, hiszen a zöld kávébab kivonatban lévő kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek mennyisége nem ismert. A zöld kávébab addíciós kísérletekkel sikerült igazolnom a komponensek egyezését, így már lehetségessé vált a megtalált és igazolt komponensek pontos és feltételes szerkezet azonosítása.

³ Későbbi vizsgálatok során összesen 12 procianidint azonosítottam: 5 dimert és 5 trimert.

Mindegyik kajszi gyümölcs mintában ugyanazok a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek találhatóak meg, vagyis nincs minőségbeli különbség a kajszi fajták között. Természetesen e komponensek mennyiségében jelentős eltérések tapasztalható. Három kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észtert referencia anyagok segítségével szerkezetileg pontosan be is azonosítottam: a kinasav-3-, -4- és -5-*O*-kávésav észtert (**III.**, **IX.**, **X.**). A többi komponens szubsztituenseit szintén sikeresen azonosítottam, de pontos elhelyezkedésüket csak az **5.2.1 fejezetben** tárgyalt eredmények alapján feltételezem. A korábbi vizsgálataimhoz képest a Kin-(3)-(cisz)-Fer (**XII.**), a Kin-(5)-(cisz)-Kav (**XVII.**) és a Kin-(5)-*p*Kum (**XXIV.**) nem volt kimutatható egyik kajszi gyümölcs kivonatából sem. A Kin-(3)-(cisz)-*p*Kum (**IV.**), a Kin-(4)-*p*Kum (**XXII.**) és a Kin-(3,4)-diKav (**XLV.**) észter esetén a profilozó vizsgálatok során az azonosításhoz szükséges ionok közül csak az anyaion és néhány esetben az egy diagnosztikus ion volt tapasztalható. Ezen komponensek valódiságát a korábbi vizsgálati eredményeim (retenciós idő egyezés) és a zöld kávébab addícióval elvégzett vizsgálatok eredményeivel igazoltam. A Kin-(3,4)-diKav (**XLV.**) és a Kin-(4)-*p*Kum (**XXII.**) észter csak bizonyos kajszi gyümölcsben volt kimutatható.

Az eredményeim alapján megállapítható továbbá az is, hogy a kinasav-3- és a -5-*O*-kávésav észterek (**III.**, **X.**) tekinthetők a kajszi gyümölcsök fő kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észtereinek, míg minor komponensnek a Kin-4-Kav (**X.**) és a Kin-(3)-Fer (**XIII.**) észterek számíthatnak.



19. ábra: A kajszi gyümölcsben előforduló polifenolok szerkezete.

18. táblázat: A kajszigyümölcsben megtalálható polifenolok.

| Polifenol | Osztály | Megnevezés | Szubsztitúciós mintázat | Összegképlet | Elméleti monizotópos tömeg | |
|---|-------------------------------------|--|---|---|---|-----------------|
| Flavonoidok | Flavan-3-olok | (+)-katechin | 3, 5, 7, 3', 4'-OH | C₁₅H₁₄O₆ | 290,0790 | |
| | | (-)-epikatechin | 3, 5, 7, 4', 5'-OH | C₁₅H₁₄O₆ | 290,0790 | |
| | Procianidinek | procianidin dimer | | | C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂ | 578,1424 |
| | | procianidin trimer | | | C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈ | 866,2058 |
| | Flavonol glikozidok | kvercetin-dezoxihexozid | | 3, 5, 7, 4'-OH; O-hexozid | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | 448,1006 |
| | | kvercetin-3-O-glükózid | | 5, 7, 3'-OH; 3-O-glükózid | C₂₁H₂₀O₁₂ | 464,0955 |
| | | kvercetin-3-O-glükózil-6"-O-acetát | | 5, 7, 3'-OH; 3-O-glükózid; 6"-O-acetát | C₂₃H₂₂O₁₃ | 506,1060 |
| | | kvercetin-hexozil-acetát | | 3, 5, 7, 3'-OH; O-hexozil-acetát | C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃ | 506,1060 |
| | | kvercetin-hexozil-malonát | | 3, 5, 7, 3'-OH; O-hexozil-malonát | C ₂₃ H ₂₂ O ₁₅ | 538,0959 |
| | | kvercetin-dihexozid | | 3, 5, 7, 3'-OH; O-dihexozid | C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇ | 626,1483 |
| | | kempferol-3-O-glükózid | | 5, 7, 4'-OH; 3-O-glükózid | C₂₁H₂₀O₁₁ | 448,1006 |
| | | kempferol-3-O-rutinozid | | 5, 7, 4'-OH; 3-O-rutinozid | C₂₇H₃₀O₁₅ | 594,1585 |
| | | kvercetin-dezoxihexozil-hexozid | | 3, 5, 7, 3',4'-OH; O-dezoxihexozil-hexozid | C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆ | 610,1534 |
| | | rutin (kvercetin-3-O-rutinozid) | | 5, 7, 3',4'-OH; 3-O-rutinozid | C₂₇H₃₀O₁₆ | 610,1534 |
| | kempferol-dezoxihexozil-dihexozid | | 3, 5, 7, 4'-OH; O-dezoxihexozil-dihexozid | C ₃₃ H ₄₁ O ₂₀ | 757,2191 | |
| | Flavanon glikozidok | naringenin-hexozid | | 5, 7, 4'-OH; O-hexozid | C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀ | 434,1213 |
| | Antocianinek | kuromanin (cianidin-3-O-glükózid) | | 5, 7, 4'-OH; 3', 5'-OCH₃; 3-O-glükózid | C₂₁H₂₁O₁₁⁺ | 449,1084 |
| | | keracianin (cianidin-3-O-rutinozid) | | 5, 7, 4'-OH; 3', 5'-OCH₃; 3-O-rutinozid | C₂₇H₃₁O₁₅⁺ | 595,1663 |
| | Kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észterek | kinasav-O-p-kumársav észter | | 1, 3, 4, 5-OH; O-p-kumársav | C ₁₆ H ₁₈ O ₈ | 338,1002 |
| neoklorogénsav (kinasav-3-O-kávésav észter) | | | 1, 4, 5-OH; 3-O-kávésav | C₁₆H₁₈O₉ | 354,0951 | |
| kriptoklorogénsav (kinasav-4-O-kávésav észter) | | | 1, 3, 5-OH; 4-O-kávésav | C₁₆H₁₈O₉ | 354,0951 | |
| klorogénsav (kinasav-5-O-kávésav észter) | | | 1, 3, 4-OH; 5-O-kávésav | C₁₆H₁₈O₉ | 354,0951 | |
| kinasav-O-ferulasav észter | | | 1, 4, 5-OH; O-ferulasav | C ₁₇ H ₂₀ O ₉ | 368,1107 | |
| kinasav-O-dikávésav észter | | | 1, 3, 4, 5-OH; di-O-kávésav | C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂ | 516,1268 | |

Összefoglalás:

A kajszigümölcsből 20 különböző flavonoid-származékot és kilenc különböző kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észtert mutattam ki, melyekből kilencet szerkezetileg pontosan be is azonosítottam a rendelkezésemre álló referencia anyagokkal, a többi fenolos komponens esetén az aglikon és a szubsztituensek típusát sikerült azonosítanom. A kajszigümölcsben előforduló polifenolok osztályai, szerkezeti képletei a 20. ábrán és a 19. táblázatban találhatóak.

5.3.2 Tömegspektrometriás módszerfejlesztés kiválasztott polifenolok mennyiségi meghatározására

A kajszigümölcsökben előforduló polifenolok feltérképezésén kívül azok pontos mennyiségének meghatározása is céljaim között szerepelt. Ezért a kajszigümölcsökben nagyobb mennyiségben előforduló polifenolok pontos mennyiségének meghatározására egy célkomponens HPLC-MS/MS módszert fejlesztettem. Az irodalmi adatok és a saját profilozási vizsgálatok alapján tíz polifenol került a mennyiségi célkomponens módszerbe. A kinasav-O-hidroxi-fahéjsavak közül a neoklorogénsav (III.) és a klorogénsav (IX.), a flavonoidok közül pedig a (+)-katechin (VII.), a kuromanin (XIV.), az (-)-epikatechin (XIX.), a keracianin (XX.), a rutin (XXXVIII.), a kvercetin-3-O-glükozid (XXXIX.), a kempferol-3-O-rutinozid (XL.) és a kvercetin-3-O-glükozil-6''-O-acetát (XLVII.). A mérésorozatok során kísérő sztenderdként a daidzeint (L.) alkalmaztam. Ez az izoflavon nem található meg a kajszigümölcsökben, de szerkezetileg hasonló a vizsgált polifenolokhoz. Ezért kiválóan alkalmas a mérések megfelelőségének nyomon követésére. A gyors, szelektív HPLC-ESI-QqQ-MS/MS módszer megvalósításához a qTRAP tömegspektrométer többszörös termékion-figyelés (MRM) pásztázási módját alkalmaztam.

A megfelelő MRM átmenetek kiválasztásához először a mérendő komponenseket fragmentációnak vettem alá. Az MS spektrumok elkészítéséhez a kiválasztott polifenolok különálló, acetonitril:víz (50:50 v/v%) oldatban oldott kb. 2 ppm koncentrációjú sztenderd oldatait használtam. A vizsgálatokhoz a **19. táblázatban** részletezett MS paraméter beállításokat alkalmaztam. Tanszéki kutatói munkák eredményeképpen e beállítások olyan kompromisszumos értékek, amelyek bár egyik polifenolra sem optimálisak, azonban általánosan alkalmazhatóak Applied BioSystems 3200 Q-TRAP hármasszörös kvadrupól készülékekkel történő polifenol vizsgálatokhoz. A későbbiekben mennyiségileg mérni kívánt polifenolok termékion spektrum felvételéhez speciális termékion, úgynevezett érzékeny termékion (EPI: enhanced product ion) pásztázást használtam 50-620 m/z tartományban. A polifenol sztenderd oldatokat egy 1000 μ l-es

Hamilton fecskendőből 10 μl /perc térfogatárammal közvetlen, folytonos mintabejuttatással jutattam az ESI forrástérbe egy erre kialakított fecskendőpumpa segítségével. Az EPI spektrum vizsgálatot negatív és bizonyos vegyületek esetén pozitív ion módban is elvégeztem.

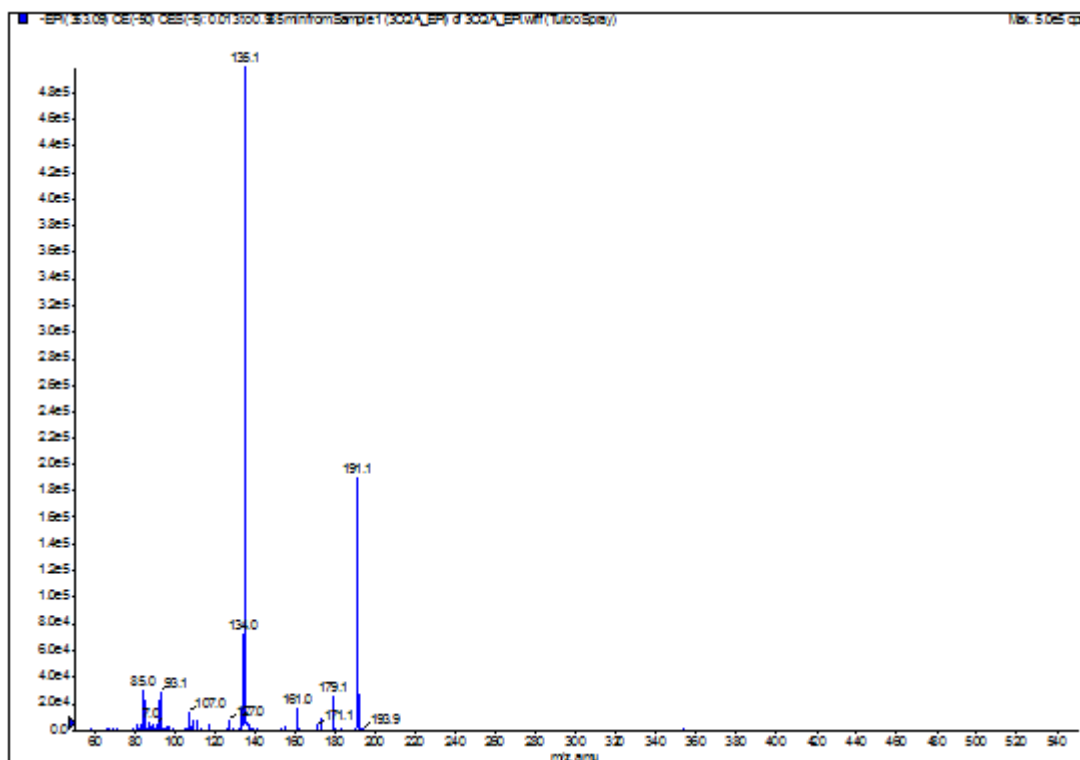
19. táblázat: *A kajszi fő polifenol mennyiségi meghatározási módszer kiindulási ionforrás paramétereit.*

| Ionforrás paraméterek | Alkalmazott érték |
|-------------------------------------|------------------------|
| Függöny gáz | (CUR) 10 psi |
| Ütközés aktiválta disszociációs gáz | (CAD) Medium |
| Ionspré feszültség | (IS) ± 4500 V |
| TurboV gáz hőmérséklet | (TEM) 400 °C |
| Porlasztó gáz | (GS1) 50 psi |
| Szárító gáz | (GS2) 50 psi |
| Klasztermentesítő feszültség | (DP) ± 60 V |
| Belépési potenciál | (EP) ± 10 V |
| Ütközési energia | (CE) ± 50 V |
| Ütközési cella kilépő potenciálja | (CXP) ± 5 V |
| Kapilláris elhelyezkedése | x-tengely 4 mm |
| | y-tengely 6 mm |
| STD oldatok áramlási sebessége | 10 μL /perc |

A polifenolokra sokkal érzékenyebb a negatív ionizációs mód, azonban az antocianinek (keracianin és kuromanin) vizsgálatát pozitív ionizációs módban kívántam elvégezni. Az EPI vizsgálatok során nyert spektrumokból komponensenként két legnagyobb gyakorisággal rendelkező, csak adott vegyületre jellemző fragmens iont választottam ki. Ezek képezték a fejlesztendő MRM módszer két átmenetét: az egyik a minőségit, a másik a mennyiségi átmenetet (nagyobb csúcsterületű). A termékion spektrumokat és a kiválasztásra került fragmens ionokat két példán, egy kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észter és egy flavonoid-glikozid mutatom be.

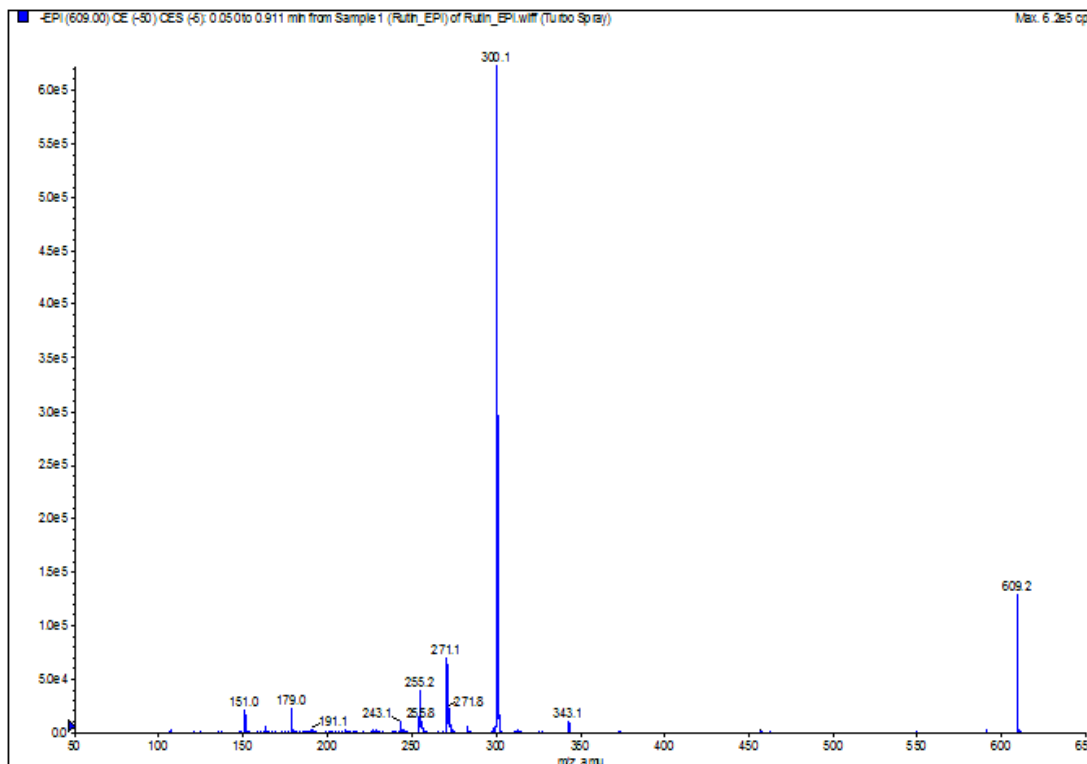
A **20. ábrán** a neoklorogénsav EPI spektruma látható, amelyről kitűnik, hogy a két legnagyobb gyakorisággal keletkező fragmens ionja az 135 m/z és a 191 m/z , ami egyébként a deprotonálódott kinasav. Az anyaion 353 m/z nem látható, ami azt jelenti, hogy az MS paraméterek olyan erősségűek voltak, hogy az anyaion mind elhasadt. Az **23. ábrán** pedig a rutin EPI spektruma látható, ahol a két legnagyobb gyakoriságú ionnak a 301 m/z a kvercetin aglikon és a 609 m/z , a deprotonálódott anyaion $[M-H]^-$ bizonyult. A második leggyakoribb fragmens ion a 271

m/z . Az EPI spektrumok alapján a neoklorogénsav esetén az MRM1 átmenetnek a $353 \rightarrow 191$ m/z , míg az MRM2 átmenetnek a $353 \rightarrow 135$ m/z átmenet választottam. A rutin esetén pedig az MRM1 átmenetként a $609 \rightarrow 301$ m/z és az MRM2 átmenetként a $609 \rightarrow 271$ m/z alkalmaztam. A többi polifenol kiválasztott átmenetei a **21-22. táblázatban** láthatóak. Fontos megjegyezni, hogy egyébként az MRM átmeneteket képező fragmensekből az egyik általában az aglikon, a másik annak legjellemzőbb és legnagyobb gyakoriságú fragmens ionja volt.



20. ábra: A neoklorogénsav (kinasv-3-O-kávésav észter) EPI spektruma.

A hármas kvadrupól készülékek esetén az MRM pásztázási módban lehetőség van MRM átmenetenként különböző forrás és a CID paraméterek megadására. Ezáltal MRM átmenetenként beállítható olyan érték, amellyel átmenetenként a legnagyobb jelgyakoriság, valamint a legjobb hatékonyság, szelektivitás és érzékenység érhető el. Az MRM átmenetek MS paramétereinek optimalizálását a tömegspektrométer Analyst nevű mérőszoftverének speciális mérési funkciójával végeztem el. Az automatikus optimalizálás során a műszer a különböző MS/MS paraméterek változtatása mellett figyeli az anyaion, illetve a belőle keletkező megadott fragmens ion gyakoriságát, és rögzíti a legnagyobb gyakorisághoz tartozó optimális értékeket. A vizsgált tizenegy polifenolra kapott optimális MS paraméterek értékeit a **21-22. táblázatban** foglaltam össze.



21. ábra: A rutin (kvercetin-3-O-rutinozid) EPI spektuma.

A klasztermentesítő potenciál (DP: declustering potential) az ún. „skimmer” és „orifice” térelválasztó elemek közti feszültséget jelentő ionforrás paraméter, amely minimalizálja az ionforrásban keletkező ún. molekulaklaszterek számát. Ezek a klaszter-ionok az oldószer és a mérendő molekulák összekapcsolódásával jönnek létre. Minél magasabb a DP, annál kevesebb ilyen klaszter keletkezik, azonban annál nagyobb mértékű a fragmentáció is. A belépő potenciál (EP: entrance potential) a forrástérben keletkezett ionokat továbbjutását és fókuszálását segíti elő a magasabb nyomású Q0 régióban. Az ütközési cella belépési potenciál (CEP: collision cell entrance potential) a kiválasztott ionok ütközési cellába való bejutását szabályozó feszültség. Az ütközési energia (CE: collision energy) az az energia, aminek hatására a prekursor ion az ütközési cellában elhasad. Minél magasabb ez az érték, annál nagyobb fokú fragmentációra számíthatunk. És végül az ütközési cella kilépési potenciál (CXP: collision cell exit potential), amely Q3 régióban az ütközési cellából kilépő framents ionok gyorsításáért és detektor felé történő továbbításáért felelős feszültség érték.

A kiválasztott polifenolok pontos mennyiségi meghatározását sztenderd addíciós kalibrációval kívántam elvégezni. A sztenderd addíciónál törekedtem, hogy a kajszigümölcs mintákban található mennyiséggel megegyező mértékben addicionáljak. Ennek az addíciós mennyiségnek a pontos meghatározásához öt pontos külső kalibrációs sorozatot készítettem (250 ppb, 500 ppb, 1 ppm, 2 ppm), ami mellett az egyik kajszigümölcs extraktumát is megmértem. Választásom a Preventa hibridre esett, a feltérképező vizsgálatok fél-kvantitatív eredményei alapján ez a kajszifajta bizonyult a legnagyobb polifenol-tartalmúnak.

20. táblázat: *A kajszi gyümölcs fő polifenol mennyiségi meghatározási módszer optimált MRM átmenetei és paramétereit negatív ion módban.*

| Komponensek | | Kiválasztott átmenetek | | Pásztázási idő | DP | EP | CEP | CE | CXP |
|------------------------------------|------|--------------------------|-----|----------------|------|------|-----|-----|-----|
| | | Q1 ([M-H] ⁻) | Q3 | mmp | V | V | V | V | V |
| Neoklorogénsav | MRM1 | 353 | 191 | 25 | -40 | -12 | -14 | -28 | 0 |
| | MRM2 | 353 | 135 | 25 | -40 | -7 | -20 | -48 | 0 |
| Klorogénsav | MRM1 | 353 | 191 | 25 | -45 | -45 | -4 | -26 | 0 |
| | MRM2 | 353 | 135 | 25 | -40 | -65 | -24 | -24 | 0 |
| (+)-katechin | MRM1 | 289 | 109 | 25 | -65 | -5 | -14 | -34 | 0 |
| | MRM2 | 289 | 123 | 25 | -60 | -6 | -14 | -42 | 0 |
| (-)-epikatechin | MRM1 | 289 | 109 | 25 | -70 | -5 | -10 | -34 | -2 |
| | MRM2 | 289 | 123 | 25 | -70 | -3 | -24 | -36 | 0 |
| Rutin | MRM1 | 609 | 301 | 25 | -105 | -10 | -24 | -40 | -4 |
| | MRM2 | 609 | 271 | 25 | -95 | -10 | -14 | -70 | -2 |
| Kvercetin-3-O-glükozid | MRM1 | 523 | 285 | 25 | -95 | -12 | -20 | -42 | -4 |
| | MRM2 | 523 | 255 | 25 | -75 | -10 | -20 | -74 | 0 |
| Kempferol-3-O-rutinozid | MRM1 | 463 | 301 | 25 | -115 | -5 | -42 | -30 | -4 |
| | MRM2 | 463 | 271 | 25 | -90 | -8 | -16 | -56 | -4 |
| Kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-acetát | MRM1 | 505 | 301 | 25 | -105 | -7 | -22 | -30 | -4 |
| | MRM2 | 505 | 271 | 25 | -105 | -4.5 | -34 | -62 | -4 |
| Daidzein | MRM1 | 253 | 223 | 25 | -90 | -3 | -20 | -42 | -2 |
| | MRM2 | 253 | 208 | 25 | -75 | -4 | 0 | -42 | -2 |

Mindezek miatt úgy gondoltam, hogy amennyiben ebben van a legtöbb, akkor ennek a mennyiségnek a többszöröseivel olyan kalibrációs egyenest érhetek el, amellyel az összes többi minta a linearitási tartományon belülre esik. A mért polifenolok csúcs alatti területei alapján becsültem azok mennyiségét. Azonban a polifenolok koncentrációja rendkívül eltérő volt, ráadásul nagyon erős mátrixhatást is tapasztaltam az ESI ionforrás miatt. Így a kalibráció bizonyos komponensek estén csak igen szűk tartományban volt lineáris. Ezért ugyanazt az addíciót több hígításban alkalmaztam és lépésenként közelítettem meg (számos visszaméréssel és hígítás alkalmazásával) egy-egy mérendő komponens koncentrációját. Miután nagyjából összeállt a kalibrációs oldat pontos mennyisége, újra visszamérem és ez alapján rögzítettem a kalibrációs sztenderd mix oldatot.

21. táblázat: *A kajszi gyümölcs fő polifenol mennyiségi meghatározási módszer optimált MRM átmenetei és paramétereit pozitív ion módban.*

| Komponensek | | Kiválasztott átmenetek | | Pásztázási idő mmp | DB V | EP V | CEP V | CE V | CXP V |
|-------------|------|--|-----|-----------------------|---------|---------|----------|---------|----------|
| | | Q1 ([M] ⁺ /[M+H] ⁺) | Q3 | | | | | | |
| Kuromanin | MRM1 | 449 | 287 | 25 | 96 | 7 | 16 | 31 | 4 |
| | MRM2 | 449 | 213 | 25 | 96 | 6,5 | 16 | 31 | 4 |
| Keracianin | MRM1 | 595 | 287 | 25 | 71 | 4,5 | 32 | 29 | 4 |
| | MRM2 | 595 | 213 | 25 | 71 | 5,5 | 32 | 29 | 4 |
| Daidzein | MRM1 | 255 | 152 | 25 | 66 | 11 | 28 | 55 | 4 |
| | MRM2 | 255 | 91 | 25 | 66 | 11 | 10 | 45 | 2 |

Minden polifenol sztenderd oldatot külön-külön metanolban oldva kb. 1000 µg/g koncentrációban készítettem el. Majd ezekből a sztenderd oldatokból készítettem el a sztenderd mix törzsoldat, úgy hogy 15% metanolt tartalmazzon, hasonlóan, mint az előkészített mintáim. A mérések során alkalmazott tömény sztenderd oldatok és a kalibrációnál használt szender mix oldat polifenoljainak pontos koncentrációját a **22. táblázat**ban foglaltam össze.

A kalibrációhoz olyan kajszi genotípus gyümölcse lett volna az ideális, mely egyáltalán nem tartalmaz polifenolt (vak mátrix). Azonban mivel ilyen kajszi nem létezik, ezért megpróbáltam kikeresni a rendelkezésemre álló mintakészletből azt a genotípust, mely viszonylag kevés polifenolt tartalmaz. E polifenolban szegény kajszinak a 22 hibrid bizonyult.

22. táblázat: *A fő polifenolok referencia törzsoldat koncentrációja*

| | Sztenderdek egyedi koncentrációja [µg/g] | Törzsoldat koncentráció [µg/ml] |
|------------------------------------|--|---------------------------------------|
| Neoklorogénsav | 995,1 | 23,6 |
| Klorogénsav | 987,5 | 11,7 |
| (+)-katechin | 995,3 | 23,6 |
| (-)-epikatechin | 1000,2 | 1,9 |
| Rutin | 991,5 | 3,9 |
| Kvercetin-3-O-glükózid | 982,5 | 0,3 |
| Kaempferol-3-O-rutinozid | 1003,9 | 0,4 |
| Kvercetin-3-O-glükózil-6"-O-acetát | 994,5 | 0,9 |
| Kuromanin | 997,6 | 0,4 |
| Keracianin | 999,0 | 0,4 |

Az addíciós kalibrációt négy pontosra terveztem. Ugyanabból a törzsoldatból eltérő mennyiségű sztenderd mix oldatot adagoltam ugyanannyi térfogatú kajszzi extraktumhoz, melyet a végén 15% v/v metanolos tisztított vízzel egészítettem ki 1000 μ l végtérfogatra (**23. táblázat**).

23. táblázat: *A sztenderd addíciós kalibráció.*

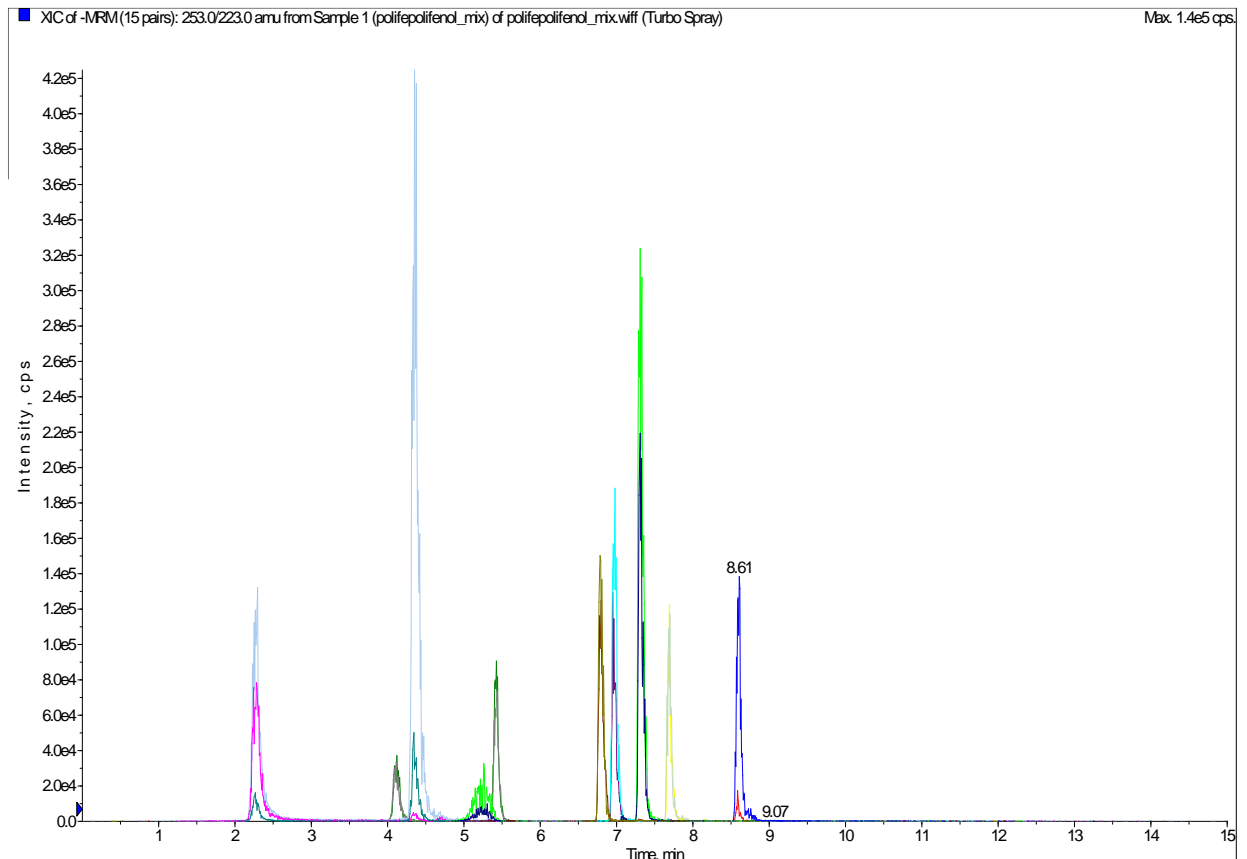
| | Minta [μ l] | 15% MeOH MilliQ [μ l] | Sztenderd mix oldat [μ l] |
|------------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Vak | 700 | 300 | 0 |
| 1x | 700 | 200 | 100 |
| 2x | 700 | 100 | 200 |
| 3x | 700 | 0 | 300 |

A mennyiségi meghatározási elő-vizsgálatok során kiderült, hogy a kajszigyümölcs mintákban előforduló kuromanin és keracianin mennyisége a készülék és ez által a módszer kimutatási határértéke alatt található. Ezért ezt a két antocianint végül kivettem a kajszigyümölcs fő polifenoljainak MRM mennyiségi határozási módszeréből. És ebből fakadóan a pozitív ion módban történő méréseket sem végeztem a továbbiakban. A **22. ábrán** a kifejlesztett HPLC-ESI-QqQ-MS/MS kajszzi fő polifenol mennyiségi meghatározási módszer egymásra lapolt MRM kromatogramjai láthatóak. A polifenolok tájékoztató reten-cióis idejét a **24. táblázatban** foglaltam össze.

A véglegesnek ítélt módszert a minták éles mérése előtt verifikáltuk, amelynek pontos részletei Besnyő Diána Olimpia „*Kajszibarackok polifenoljainak vizsgálata és változásainak nyomonkövetése tömegspektrometriás módszerrel*” című diplomamunkájában (2012) találhatóak. Jelen munkában csak az eredmények összefoglalását mutatom be röviden. A vizsgálatok során kivizsgálásra került a bemérhető mintamennyiség (100, 200, 500 és 750 mg), a megfelelő mintahígítás mértéke (1-, 10-, és 100-szoros) - amely mellett a mátrix okozta zavaró hatás elhanyagolható szinten tartható és megfelelően lineáris kalibráció érhető el -, valamint a mérőmódszer pontossága (5 injektálásból), valamint a minta bemérés és előkészítés bizonytalanság (5 független minta-előkészítésből) megállítása. Az eredmények kiértékelés során a 200 mg-os minta-bemérés bizonyult a legmegfelelőbbnek, amely feletti bemérés (500 és 750 mg) esetén már megjelent a minta mátrix torzító hatása. Az eredmények alapján a 100 mg-os bemérés a 200 mg-os beméréshez hasonló, elfogadható eredményeket szolgáltatott. A minta-előkészítés párhuzamossági vizsgálata során a 10-szeres és 100-os hígítások bizonyultak megfelelőnek, melyek eltérései nem haladták meg az átlag $\pm 2\sigma$ határértéket. A kalibráláshoz

felhasznált megfelelő hígítások r^2 minden esetben 0,99 feletti értékű volt. A módszer pontosságáról pedig az mondható el, hogy a 100 és 200 mg-os bemérések 10- és 100-szoros hígítási eredményei esetén az $RSD \leq 8\%$ volt.

A kajsziyümölcsök fő polifenoljainak méréshez elvégzése során további hígítási vizsgálatokra volt szükségem, mivel az elő-vizsgálatok során komponens csúcsterülete kívül esett mind a 10-szeres mind a 100-szoros hígítások lineáris tartományán. A további vizsgálatok során végül a négyszeres és negyvenszörös hígítással sikerült elérnem a megfelelő tartományokat.



22. ábra: Kajsziyümölcs fő polifenol referencia oldat kromatogram (MRM, negatív ion mód).

24. táblázat: *A fő polifenolok tájékoztató retenciósi ideje*

| Komponensek | Retenciósi idő |
|------------------------------------|-----------------------|
| Pozitív ión mód | |
| Neoklorogénsav | 2,3 perc |
| (+)-katechin | 4,1 perc |
| Klorogénsav | 4,3 perc |
| (-)-epikatechin | 5,4 perc |
| Rutin | 6,8 perc |
| Kvercetin-3-O-glükózid | 6,9 perc |
| Kempferol-3-O-rutinozid | 7,3 perc |
| Kvercetin-3-O-glükózil-6"-O-acetát | 7,7 perc |
| Daidzein (kísérő sztenderd) | 8,6 perc |
| Negatív ion mód | |
| Kuromanin | 1,8 perc |
| Keracianin | 2,3 perc |
| Daidzein (kísérő sztenderd) | 5,9 perc |

5.3.3 *Kajszi genotípus készlet mennyiségi eredményei (2010)*

Az kifejlesztett HPLC-ESI-QqQ-MS/MS MRM mennyiségi módszerrel megmértem mind a hét kajszi genotípus 2010-ből származó gyümölcsmintáit (lásd **3.1 Növény anyag fejezetben**), genotípusonként két-két párhuzamos beméréssel. A minták mérését több mérési szekvenciában végeztem el, hogy csökkentsem a mérendő komponensek esetleges állás során bekövetkező bomlását. Minden szekvenciát sztenderd addíciós kalibrációval kezdtem (**25. táblázat**), majd ezt követték a vizsgálandó kajszi minták. Az injektálási sorrendet úgy alakítottam ki, hogy a szekvencia a leghígabb oldatoktól haladjon a töményebb oldatok felé. Egy szekvenciában csak annyi mintát vizsgáltam, hogy a legutolsó minta is az előkészítéstől számított 24 órán belül injektálásra kerüljön.

A kajszi gyümölcsök fő polifenoljainak mennyiségi eredményei mg/100 g friss tömeg mértékegységben adtam meg az **26. táblázatban**. A mérési eredményeket akkor tekintettem párhuzamosnak, amennyiben adott mérendő komponens két bemérésből számolt koncentrációjának relatív tapasztalati szórása (RSD) nem haladta meg a 30%-ot. Az **M5. táblázatban** piros színnel emeltem ki azokat a mérési eredményeket, ahol ezt a 30%-ot a párhuzamos mérések meghaladták.

25. táblázat: *A egész kajszi gyümölcsök sztenderd addíciós kalibrációs oldatainak koncentrációja.*

| | Sztenderdek egyedi koncentrációja [µg/g] | Törzsoldat koncentráció [µg/ml] | Addíciós koncentráció | | |
|------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------|-------|-------|
| | | | 1 | 2 | 3 |
| | | | [µg/ml] | | |
| Neoklorogénsav | 995,1 | 23,64 | 2,364 | 4,728 | 7,092 |
| Klorogénsav | 987,5 | 11,73 | 1,173 | 2,346 | 3,519 |
| (+)-katechin | 995,3 | 23,65 | 2,365 | 4,730 | 7,095 |
| (-)-epikatechin | 1000,2 | 1,98 | 0,198 | 0,396 | 0,594 |
| Rutin | 991,5 | 3,94 | 0,394 | 0,788 | 1,182 |
| Kvercetin-3-O-glükozid | 982,5 | 0,93 | 0,093 | 0,186 | 0,279 |
| Kaempferol-3-O-rutinozid | 1003,9 | 0,48 | 0,048 | 0,096 | 0,144 |
| Kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-acetát | 994,5 | 0,95 | 0,095 | 0,190 | 0,285 |

A mérési eredmények és számolások alapján összességében megállapítom, hogy az előkészített minták párhuzamosnak tekinthetők, mivel a mérési adatok 91,1%-a RSD 30% alatti. Az **M9. ábrán** látható eredmények a kajszi gyümölcs összes mért komponensének mérési adatiból származó RSD% értékeit ábrázolja százalékos arányban. A RSD% értékeket öt csoportba soroltam. A piros vonal pedig az egymást követő RSD% csoportok összessége. A néhány RSD 30%-ot meghaladó polifenol a 7/1 hibrid és 1/15 hibridben fordult elő. A kiugró értékek háttérben valószínűleg részben inhomogenitási probléma állhat - feltételezhetően az egyik bemérésbe több kajszi héj került, mint a másikba -, részben pedig az adott polifenol kimutatási határ körüli mintakonzentrációja tehető felelőssé.

A hazai termesztésű hét kajszi gyümölcscről a **26. táblázatban** található mennyiségi eredmények alapján elmondható, hogy a vizsgált nyolc polifenol rendkívül különböző mennyiségben fordul elő a különböző fajtájú kajszi gyümölcsökben. A kajszi fajtákat polifenoltartalmuk alapján három csoportra osztottam fel: alacsony ('Ananasznij cjurpinszkij', 'Gönci magyarkajszi', 1/15 hibrid), közepes ('Banaesa 4/11' 'Goldrich', 7/1 hibrid) és magas polifenoltartalmúra (Preventa).

26. táblázat: A kajszi gyümölcs fő polifenoljainak mennyiségi eredményei (2010).

| Kajszi fajta | Évjárat | Neoklorogénsav | | | (+) -katechin | | | Klorogénsav | | | (-) -epikatechin | | | | | | |
|------------------------------|---------|----------------------|--------|------|----------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|----------------------|------|-------|------|------|------|-------|
| | | mg/100 g friss tömeg | | | mg/100 g friss tömeg | | | mg/100 g friss tömeg | | | mg/100 g friss tömeg | | | | | | |
| | | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | | | | |
| 1/15 hibrid | 2010 | 21,99 | 20,88 | 1,57 | 7,5% | 0,38 | 0,37 | 0,01 | 2,0% | 2,70 | 2,43 | 0,38 | 15,6% | 0,17 | 0,14 | 0,04 | 30,7% |
| | | 19,77 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7/1 hibrid | 2010 | 23,65 | 21,41 | 3,17 | 14,8% | 8,74 | 7,72 | 1,44 | 18,7% | 11,93 | 11,73 | 0,29 | 2,4% | 4,53 | 3,49 | 1,46 | 41,9% |
| | | 19,16 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 'Ananasznij cjurpinszkij' | 2010 | 6,14 | 5,81 | 0,46 | 8,0% | 3,07 | 2,89 | 0,26 | 8,9% | 3,95 | 3,92 | 0,05 | 1,2% | 1,90 | 1,72 | 0,26 | 15,3% |
| | | 5,48 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 'Banaesa 4/11' | 2010 | 24,45 | 23,55 | 1,27 | 5,4% | 4,53 | 4,43 | 0,13 | 2,9% | 4,47 | 4,54 | 0,11 | 2,3% | 6,14 | 7,00 | 1,22 | 17,4% |
| | | 22,66 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 'Goldrich' | 2010 | 23,85 | 25,09 | 1,75 | 7,0% | 2,48 | 2,62 | 0,19 | 7,4% | 9,43 | 9,82 | 0,56 | 5,7% | 2,14 | 2,34 | 0,29 | 12,5% |
| | | 26,33 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 'Gönci magyarkajszi' | 2010 | 6,95 | 7,24 | 0,40 | 5,6% | 2,05 | 2,24 | 0,26 | 11,6% | 3,16 | 3,19 | 0,03 | 1,0% | 4,72 | 4,70 | 0,03 | 0,6% |
| | | 7,52 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Preventa | 2010 | 172,22 | 169,41 | 3,97 | 2,3% | 51,04 | 53,58 | 3,60 | 6,7% | 30,26 | 29,44 | 1,15 | 3,9% | 5,08 | 4,93 | 0,21 | 4,2% |
| | | 166,61 | | | | | | | | | | | | | | | |

| Kajszi fajta | Évjárat | Rutin | | | | Kvercetin-3-O-glükózid | | | | Kempferol-3-O-rutinozid | | | | Kvercetin-3-O-glükózil-6"-O-acetát | | | |
|------------------------------|---------|----------------------|------|------|-------|------------------------|------|-------|-------|-------------------------|-------|------|-------|------------------------------------|------|------|-------|
| | | mg/100 g friss tömeg | | | | mg/100 g friss tömeg | | | | mg/100 g friss tömeg | | | | mg/100 g friss tömeg | | | |
| | | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | |
| 1/15 hibrid | 2010 | 1,99 | 1,85 | 0,19 | 10,1% | 0,20 | 0,17 | 0,05 | 29,3% | 0,08 | 0,06 | 0,03 | 47,5% | 0,17 | 0,16 | 0,01 | 7,8% |
| | | 1,72 | | | | 0,13 | | | | 0,04 | | | | 0,15 | | | |
| 7/1 hibrid | 2010 | 3,91 | 3,42 | 0,69 | 20,1% | 0,52 | 0,38 | 0,19 | 50,0% | 0,17 | 0,15 | 0,03 | 18,2% | 0,24 | 0,18 | 0,09 | 49,7% |
| | | 2,94 | | | | 0,25 | | | | 0,13 | | | | 0,11 | | | |
| 'Ananasznij cjurpinszkij' | 2010 | 4,98 | 4,62 | 0,51 | 11,1% | 0,33 | 0,29 | 0,05 | 17,4% | 0,32 | 0,29 | 0,04 | 15,5% | 0,54 | 0,49 | 0,08 | 16,4% |
| | | 4,26 | | | | 0,26 | | | | 0,26 | | | | 0,43 | | | |
| 'Banaesa 4/11' | 2010 | 3,40 | 3,51 | 0,16 | 4,4% | 0,19 | 0,20 | 0,01 | 7,0% | 0,24 | 0,25 | 0,02 | 8,1% | 0,32 | 0,33 | 0,01 | 4,4% |
| | | 3,62 | | | | 0,21 | | | | 0,27 | | | | 0,34 | | | |
| 'Goldrich' | 2010 | 3,39 | 3,60 | 0,30 | 8,4% | 0,08 | 0,08 | 0,00 | 2,1% | 0,14 | 0,16 | 0,02 | 14,8% | 0,15 | 0,18 | 0,04 | 22,9% |
| | | 3,81 | | | | 0,08 | | | | 0,18 | | | | 0,21 | | | |
| 'Gönci magyarkajszi' | 2010 | 3,29 | 3,12 | 0,25 | 7,9% | 0,18 | 0,17 | 0,01 | 7,9% | 0,14 | 0,12 | 0,02 | 16,7% | 0,14 | 0,13 | 0,02 | 12,1% |
| | | 2,94 | | | | 0,16 | | | | 0,11 | | | | 0,12 | | | |
| Preventa | 2010 | 4,28 | 4,33 | 0,07 | 1,5% | 0,20 | 0,17 | 0,03 | 20,2% | 0,60 | 0,57 | 0,05 | 9,5% | 0,05 | 0,04 | 0,01 | 18,9% |
| | | 4,38 | | | | 0,15 | | | | 0,53 | | | | 0,04 | | | |

A kajszi gyümölcsök legnagyobb mennyiségben neoklorogénsavat (**III.**) tartalmaznak. Főbb polifenolnak számít a klorogénsav (**IX.**), a (+)-katechin (**VII.**) és az (-)-epikatechin (**XIX.**) valamint a rutin (**XXXVIII.**), melyek rangsora genotípusonként eltér. Minor polifenolnak bizonyult a kvercetin-3-*O*-glükózid (**XXXIX.**), a kempferol-3-*O*-rutinozid (**XL.**) és a kvercetin-3-*O*-glükózil-6''-*O*-acetát (**XLVII.**), amelyek feltételezéseim alapján inkább a kajszi gyümölcs héjában képződnek. Polifenol-tartalomban legkiemelkedőbbnek a Preventa kajszi hibrid bizonyult, amely a három legfőbb fenolos komponensből a többi kajszi genotípushoz képest körülbelül egy nagyságrenddel (3-19-szer) többet tartalmaz. Ezen eredmények is igazolják korábbi tanszéki eredményeinket. A Preventa az antioxidáns kapacitás és összes polifenol-tartalom alapján is mindig kiemelkedő genotípus volt, amelyet rendkívül nagy neoklorogénsav mennyiségének köszönhet.

5.3.4 Polifenolok évjáráti ingadozásainak vizsgálata

A 2010 évet követően 2011-ben újra begyűjtöttem a fentebb említett hét kajszi genotípus gyümölcseit. Terveim közt szerepelt, hogy 2012-ben is begyűjtöm e genotípusok gyümölcseit, azonban az időjárás igen kedvezőtlenül alakult a kajszi termesztés számára. A szigetcsépi telepen a teljes termés el is fagyott, ezért végül csak két évjárat méréséből nyílt lehetőségem a polifenolok évjáratok közötti ingadozásainak vizsgálatára.

A két évjárat vizsgálati eredményeiből az éghajlatváltozás esetleges hatásaira vonatkozóan messzemenő következtetéseket nem vonhatok le, mivel az éghajlat változásai két év alatt nem érzékelhetők, az eltérő időjárási körülményeket pedig se nem vizsgáltam, és adatokat (pl. hőmennyiség, csapadék, UV sugárzás) sem gyűjtöttem. A két évjárat kajszi gyümölcs mintáinak vizsgálata során tapasztalat variabilitások azonban mérési adatokkal alátámaszthatóak.

5.3.4.1 Feltérképező vizsgálatok

A kajszi gyümölcsök fenolos komponenseinek feltérképező 2011-es vizsgálatainak eredményeit a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a 2010-es eredmények ismétlésével együtt mutatom be. A flavonoidok eredményét a **M7. táblázatban**, a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek eredményeit pedig a **M8. táblázatban** találhatók.

Az eredmények alapján a kajszi gyümölcsökben előforduló polifenolok komponensek bioszintézisét az éghajlat évenkénti eltérése minőségileg nem befolyásolja, mivel a két évjárat

között (2010 és 2011) csak kisebb minőségbeli eléréseket tapasztaltam. Vagyis mindegyik évben ugyanazok a polifenolok bioszintetizálódtak, nem képződött új komponens. A 2011-es eredmények a 2010-es eredményekhez képest néhány polifenol esetén az eddigi információkat kiegészítette és bővítette, mivel számos polifenol előfordulását egyértelmű adatok igazolták. Ezek közül a legjelentősebb, hogy sikerült bebizonyítanom a Nar-Glü (**XLIV.**) előfordulását kajszi gyümölcsökben, mivel a 'Banaesa 4/11' fajtánál egyértelműen megjelent e komponens Na^+ adduktja. Továbbá mindegyik kajszi esetén megerősítettem a Kin-(3)-(cisz)-Kav észter (**II.**) előfordulását. Emellett kimutatható volt a Kin-(4)-pKum (**XXII.**) a Preventa hibridből, illetve a Kin-(3,4)-Kav észter (**XLV.**) a 7/1 hibridből és a 'Gönci magyarkajszi' fajtából. Mindezek mellett számos procianidin dimer és trimer esetén nyújtott vagy több diagnosztikus iont, vagy detektálható Na^+ adduktot.

5.3.4.2 Mennyiségi meghatározás

A 2011-es kajszi fő polifenol mennyiségi mérését ugyanúgy végeztem el, mint a 2010-es mintákét. A két év eredményeit összefoglalva a M10. táblázatban mutatom be, ahol a két évjáratból számolt statisztika is látható (átlag, szórás és relatív szórás). A 2011-es évjárat kajszi fő polifenol eredményeinek relatív szórás értéke majdnem minden esetben esetében 30% alatti volt (adatok 93,8%-a), sőt mi több az adatok 85,7% található 20% RSD alatt **M11. ábra**. A '7/1' hibrid esetén tapasztaltam csak magasabb RSD% értéket, mely a 2010-es eredményekhez hasonlóan feltehetően inhomogenitási problémából fakadt.

A 2010 évjárat alapján megállapított megállításaimat a 2011-es eredmények nem módosították, mivel a 2011-es évben is azonos polifenolok képződtek, sőt ezek genotípusokon belüli és közötti aránya is hasonló volt.

Az eredmények alapján (**M10. táblázat**) elsőre kitűnik, hogy az évjáratok közötti ingadozás igen jelentős a polifenolok mennyiségére, mivel az évjáratok között igen magas (akár 100% fölötti) eltérések tapasztalhatóak. Érdemes megemlítenem, hogy bár törekedtem rá, nem biztos, hogy azonos érettségi állapotban kerültek betakarításra a minták. Továbbá azt is meg kell jegyezni, hogy a gyümölcsben megtalálható metabolitok mennyiségében esetleg bekövetkezhetett kismértékű változás a betakarítás pillanata és az analízis között eltelt időnek is betudható. Ezek összességében mind torzíthatják az eredményeket, ronthatják az ismételtelhetőséget. Mindezek ellenére fontos kiemelni, hogy az adatok reprezentatívnak tekinthetők, mivel a minták azonos területről származnak, mindegyikből 1 kg mennyiségű mintát dolgoztam fel, valamint a minta-előkészítés is azonos módon történt. Érdemes megemlíteni, hogy például az irodalomban található

adatok egymással történő összehasonlítása azért eredményez ennél is torzabb képet, mert két eltérő szakirodalmi forrásban gyakorlatilag soha nem azonos termőhelyről származó növényanyagot hasonlítanak össze és az alkalmazott minta-előkészítések is a legtöbbször kismértékben, de eltérőek.

Az eredmények alapján elmondható az is, hogy egyes genotípusok esetén csekély mértékű ingadozást tapasztaltam a két évjárat között, ilyen volt például a Preventa. Ezzel szemben a 1/51 kajszihibrid és a 'Goldrich' kajszifajta esetén közepes, addig az 7/1 hibrid, az 'Ananasznij cjurpinszkij', a Banaesa 4/11, és a 'Gönci magyarkajsi' genotípus esetén pedig rendkívül nagy ingadozásokat tapasztaltam. A két évjárat eredményei között, a legkisebb eltéréseket a Klo (IX.) esetén, a legnagyobb különbségeket pedig az *epi*Kat (XIX.) esetén tapasztaltam. A 2010 és 2011 év összes polifenol-tartalom összehasonlítás alapján átlagosan kb. másfélszer annyi polifenol képződött 2011-ben.

A két évjárat eredményeinek átlagát összevetettem az irodalomban megtalálható adatokkal (Phenol-Explorer, 2004), melyek összegzése a **27. táblázatban** látható. A táblázat alapján elmondható, hogy a hazai termesztésű kajszigenotípusok polifenol-tartalma a nagy változékonyság ellenére is, jól illeszkedik az irodalomban eddig publikált eredményekhez. Kiemelkedő fajtának számít a „Preveneta” kajszihibrid és általánosságban elmondható, hogy a többi vizsgált kajszigenotípus egyedi polifenol-tartalma is inkább a felső határok közelében találhatóak. Terveim között szerepel, hogy a jövőben a vizsgálati eredményeimmel kibővíüljön ez az adatbázis.

Összefoglalás:

A vizsgált két (2010, 2011) évjárat vizsgálati eredményeiből megállapítottam, hogy a kajszi gyümölcsben található polifenolok minőségében különbség nem tapasztalható, ellenben mennyiségében, a legtöbb vizsgált alkotó esetén rendkívül nagy (50-112%) variabilitás tapasztalható. A két évjárat eredményei között, a legkisebb eltéréseket a klorogénsav esetén, a legnagyobb különbségeket pedig az (-)-epikatechin esetén tapasztaltam.

Igazoltam, hogy a Preventa kajszihibrid kiemelkedő polifenol-tartalma, a többi kajszigenotípusra is jellemző neoklorogénsav-tartalom többszörösének köszönhető. A Preventa hibrid neoklorogénsav tartalma a többi vizsgált kajszigenotípushoz kb. egy nagyságrenddel (3-19-szer) nagyobb, de emellett (+)-katechin és klorogénsav tartalma is jelentősnek nevezhető.

27. táblázat: Hazai kajszigyümölcs polifenol eredmények összehasonlítása az irodalomban eddig publikált adatokkal.

| Polifenolok | Kajszi | | | 1/15 hibrid | 7/1 hibrid | 'Ananasznij cjurpinszkij' | 'Banaesa 4/11' | 'Goldrich' | 'Gönci magyarkajszi' | Preventa | |
|--|------------------------------------|------|---------|----------------|---------------|------------------------------|-------------------|------------|-------------------------|----------|--------|
| | Min | Max | Átlag | | | | | | | | |
| mg/100 g friss tömeg | | | | | | | | | | | |
| Flavanolok | (+)-katechin | 0,31 | - 4,95 | 2,96 | 1,40 | 8,60 | 3,61 | 9,85 | 3,83 | 4,37 | 52,45 |
| | (-)-epikatechin | 0,02 | - 6,06 | 3,47 | 0,66 | 6,45 | 7,01 | 18,07 | 7,82 | 10,32 | 5,16 |
| | Procianidin dimer B1 | 0,09 | - 0,09 | 0,09 | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. |
| | Procianidin dimer B3 | 0,05 | - 0,05 | 0,05 | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. |
| | Procianidin dimer B7 | 0,01 | - 0,01 | 0,01 | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. |
| | Procianidin trimer EEC | 0,01 | - 0,01 | 0,01 | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. |
| Flavonolok | Kempferol-3-O-rutinozid | 0,01 | - 0,56 | 0,12 | 0,11 | 0,25 | 0,36 | 0,37 | 0,18 | 0,22 | 0,41 |
| | Rutin | 0,24 | - 2,27 | 0,83 | 4,03 | 7,69 | 8,06 | 9,06 | 5,01 | 5,07 | 4,38 |
| | Kvercetin-3-O-glükozid | - | - | - | 0,47 | 0,59 | 0,42 | 0,36 | 0,13 | 0,28 | 0,19 |
| | Kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-acetát | - | - | - | 0,57 | 0,26 | 0,75 | 0,73 | 0,30 | 0,35 | 0,05 |
| Kávésav- O-hidroxi- fahéjsav észterek | Neoklorogénsav | 2,60 | - 7,80 | 5,38 | 22,31 | 25,74 | 9,53 | 59,50 | 23,24 | 18,19 | 180,54 |
| | Kávésav-3-O-ferulasav észter | 0,40 | - 1,20 | 0,60 | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. |
| | Kávésav-3-O-p-kumársav észter | 0,20 | - 0,70 | 0,38 | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. |
| | Klorogénsav | 0,30 | - 10,30 | 3,58 | 2,49 | 11,45 | 4,32 | 9,48 | 7,49 | 4,71 | 28,13 |
| | Kávésav-5-O-ferulasav észter | 0,00 | - 0,20 | 0,04 | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. |
| | Kávésav-5-O-p-kumársav észter | 0,00 | - 0,30 | 0,06 | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. | n.v. |

5.3.5 Polifenolok érés során bekövetkező változásainak vizsgálata

A méréseket a kajszi gyümölcsök flavonoid vizsgálatával kezdtem, melyet Pfeiffer Péterrel közösen végeztem, eredményeinek egy része saját doktorijában publikálásra is került. Ezeket később saját méréseimmel egészítettem ki. A kinsav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek feltérképezése és a kajszi fő polifenol mennyiségi mérések során már sajnos bizonyos mintákból nem maradt elegendő minta mennyiség. Mindkét vizsgálta során a ‘Gönci magyarkajszi’ gyümölcshús 2. érés és a Preventa gyümölcshéj 3. állapotából nem maradt elegendő minta, ezek az érési pontok ki is maradtak a vizsgálatokból.

Fontosnak tartom kiemelni, hogy jelenlegi tudomásom szerint az irodalomban eddig vizsgált kajszi gyümölcsök polifenol tartalmának érés során történő változásainak mérésénél - velünk ellentétben - nem választották külön a kajszi gyümölcsök héját és húsát, ezért az általunk végzett vizsgálatok a kajszi esetében egyedül állónak számítanak.

E fejezetben összevonva tárgyalom a flavonoid és a kinsav-*O*-hidroxi-fahéjsav észter származékok feltérképező, valamint fő polifenol mennyiségi vizsgálatokból származó eredményeket. A mennyiségi eredményeket a profilozási fél-quantitatív eredmények jól kiegészítik, melyekből a többi polifenol érés során bekövetkező mennyiségének változási tendenciáira vonatkozóan helytálló következtetések és megállapítások vonhatóak le.

A feltérképező módszerek eredményeit fél-quantitatívan: csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben adtam meg. Minden egyes polifenol csúcsterületét a kísérő sztenderdként alkalmazott daidzein csúcsterületével elosztottam és egységnyi tömegre (100 mg) átszámoltam. Ezáltal sokkal jobban összehasonlíthatóak az eredmények, mivel a gyümölcsök érési állapotával együtt járó víztartalom torzító hatása kiküszöbölhető. Ráadásul az érés során bekövetkező polifenol profilváltozás is sokkal jobban nyomon követhető. Az eredmények a **M12-19. táblázatban** láthatóak.

A feltérképező vizsgálatok során a kajszi genotípus készlet során megtalált flavonoid vagy kinsav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek listáját számos új komponens detektálásával sikerült bővítenem, melyek nagy része a gyümölcshéjban fordult elő: két kvercetin származék (**XXXVII.** és **XLXI.**), hat kinsav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterrel (**XVII.**, **XXV.**, **XXIV.**, **XXVII.**, **XXIX.**, **XXXIV.**), melyek közül három (**XVII.**, **XXV.**, **XXXIV.**) feltehetően *cis*-állású, illetve öt procianidin (két dimer **XI.**, **XXI.**, és három trimer **XVIII.**, **XXIII.**, **XXXII.**).

A flavonoid feltérképezése során az mérési adatok 93,6%-a nem haladta meg a 30% RSD értéket, sőt mi több az adatok 47,9%-a még 5% RSD alatti, míg az adatok 73,2%-a is 10% RSD alatti volt (**M20. ábra**). Ezen eredmények alapján méréseimet megbízhatónak tekintettem. Ahol meghaladta az RSD a 30%-ot, ott általában adott flavonoidnak a kimutatási határérték körüli volt

a mennyisége (egyik párhuzamosban megtaláltuk, a másikba már nem). A kinasav-*O*-hidroxifahéjsavak mérései során mivel csak két párhuzamos mérést végeztem és nem minden komponens volt minden érési állapotban mérhető mennyiségben, ezért csak egyszerűen átlagot számoltam. A kajszigyümölcs érési sori fő polifenol vizsgálatai eredményei is két független bemérésből és minta-előkészítésből származnak, melyek az **M26-29. táblázatban** találhatóak. Statisztikailag a mérési adatok 50,8%-a nem haladta meg az 5%-os RSD értéket, illetve 84,7%-a 30% RSD alatti volt (**M14. ábra**). A mennyiségi eredmények között nagyobb eltérést a Preventa kajszihibrid esetén csak a gyümölcshúsának 3. érési állapotában tapasztaltam, mely a Kem-Rut (**XL.**) kimutatási határérték körüli koncentrációjának köszönhető. A ‘Gönci magyarkajszí’ esetén csak a gyümölcshéjban fordult elő kiugró érték. Ezek is olyan minor polifenolok esetén voltak tapasztalhatóak, melyek koncentrációja szintén a kimutatási határérték körül mozgott. Azonban a rutin (**XXXVIII.**) 3. és 5. érési állapotának nagy eltérése inkább bemérési (homogenitási) problémával magyarázható.

A kajszigyümölcsökben a kinasav-*O*-hidroxifahéjsav észterei termelődésének érési profiljai egymáshoz viszonyítva nagyon hasonló lefutásúak és jellemzően legnagyobb koncentrációban az érés elején termelődnek (M21-24.). Ezzel szemben a flavonoidok termelődése nem egységesen változik az érés előrehaladtával. Mindkét vizsgált genotípus eredményeiben is megmutató trend, hogy egyes flavonoidok korábbi érési fázisban érik el maximumukat, míg mások az érés közepén vagy annak vége felé.

Ez némi képpen ellent mond Dragovic-Uzelac és mts. (2007) eredményeinek, melyek szerint a vizsgált kajszigenotípusok gyümölcseiben mérhető polifenolos vegyületek mennyisége az érés első felében csökkent, majd a második felében nem mutatott jelentős változást. Azonban az irodalomban hasonló ellentmondások más gyümölcsök esetén is előfordulnak, például almafajták gyümölcseinek polifenol-tartalom érés során bekövetkező változása során Burda és mtsai (1990) és Mayr és mtsai (1995) egymásnak ellentmondó tendenciát állapítottak meg, melyek közül az az előbbi Dragovic-Uzelac és mtsai (2007) eredményével az utóbbi pedig saját méréseimmel mutat hasonlóságot.

Ráadásul bizonyos polifenolok érési profilja nemcsak a genotípusokban különböző, hanem azonos genotípus gyümölcshúsában és -héjban is eltérő lefutású profillal rendelkezik. Ilyenek például a procianidinek és a neoKlo (**III.**). A Preventa gyümölcshéj és -hús flavonoidjainak összevetése során hasonló lefutású polifenolt például nem is találtam. Ellenben vannak olyan polifenolok, melyek érési profilja igen hasonló külön-külön a gyümölcshéjban és -húsban. Ilyenek például a flavan-3-olok (**VII.** és **XIX.**), valamint a kvercetin- (**XXXVIII.**, **XLII.** és **XLVII.**) és a kempferol-származékok (**XIV.**, **XX.**, **XXXV.**, és **XLII.**), illetve a neoKlo (**III.**) és Klo (**IX.**).

A mérési eredményeim alapján a Klo (IX.) rendelkezik korai érési maximummal, a Kve-3-Glü (XXXIX.) és a Kve-3-Glü-6"-Ace (XLVII.) pedig későivel. A két flavan-3-olra - Kat (VII.) és *epi*Kat (XIX.) - korai érési maximum a jellemző a gyümölcshéj esetében és késői a gyümölcshús esetén. A neoKlo (III.) egyébként korai érésűnek számít mind a gyümölcshúsban mind a -héjban, de a Preventa gyümölcshúsa eltér ettől a trendtől, mivel a neoKlo (III.) érési maximuma a 4. érési állapotban található, vagyis nem az érés elején, hanem annak vége felé termelődik a legnagyobb mennyiségben.

Érdekesnek számít továbbá az is, hogy a 'Gönci magyarkajszi' esetén a polifenolok a gyümölcshéjban két nagy csoportra oszthatók fel. Ráadásul mindkét csoportban a polifenolok mennyisége egy nagyságrendbe esik. A gyümölcshús esetén is hasonló eredményt tapasztaltam, de ott már két nagyságrendben oszlanak el a mért fenolos komponensek. Mindezekkel szemben a Preventa kajszi esetén olyan nagyon nagy koncentráció különbségek mutatkoztak, hogy nem lehet a polifenolokat két csoportba sorolni. A Preventa kajszi pedig körülbelül tízszer annyi polifenolt tartalmaz, mint a 'Gönci magyarkajszi'. Mindez annak köszönhető, hogy a 'Gönci magyarkajszi'-hoz képest és feltehetően a többi kajszihoz képest is jóval nagyobb mennyiségben fordulnak elő a mért polifenolok a gyümölcshúsban is. Ennek legszemléletesebb példája, hogy például a Kat (VII.) és Klo (IX.) mennyisége a gyümölcshúsban és a -héjban is körül-belül egy nagyságrenddel magasabb. Ráadásul a gyümölcshús esetén még a neoKlo (III.) koncentrációja is jóval magasabb értékű. Feltehetően nagy antioxidáns kapacitását is részben ennek köszönheti.

Érdemes megjegyezni azt is, hogy a neoKlo (III.) és a Klo (IX.) mennyisége az érés elején magasabb és az idő előre haladtával egyaránt folyamatosan fogy a 'Gönci magyarkajszi' gyümölcshéjában és -húsában is. Ezzel szemben a Preventa gyümölcshéjában az érés elején található a legtöbb neoKlo (III.) és a gyümölcshúsában pedig pont az érés vége felé. A Klo (IX.) mind a Preventa gyümölcshúsában, mind a gyümölcshéjában az érés elején éri el termelődésének maximumát. Azonban a gyümölcshéjban rendkívül drasztikusan csökken az érés előrehaladtával.

A polifenolok érési profiljáról összefoglalásként az mondható el, hogy nagyon nagy diverzitású és egyáltalán nem mutat egységes képet.

A kajszi gyümölcshéjban és -húsban a polifenolok mennyisége általánosságban az érés során eleinte növekszik, majd a teljes érettségi állapotot felé haladva csökken. A polifenolok többsége nem abban az érettségi állapotban éri el maximumát, ami a színparaméterek alapján a teljes érettség állapotának tekinthető. Ez azt jelenti, hogy a polifenolok a teljes érettségi állapothoz közeledve jelentős mértékben lebomlanak, mely előnyös a savanyú, húzós íz csökkenése szempontjából, ugyanakkor a fogyasztással bevitt polifenolok mennyisége teljes érettségben kisebb, mint azt megelőző érési állapotokban. Amennyiben magasabb polifenol-tartalom az elérendő cél, a teljes érettségi állapot előtt kell szüretelni a kajszi gyümölcsöket. Nagyon fontos

azonban azt is rögzíteni, hogy ezek alapján nem határozható meg olyan érettségi állapot, amelyben értelmezhető az összes polifenol maximuma, tehát a kajszi gyümölcs esetén általánosan és egységesen értelmezhető „polifenolos érettségről” sem beszélhetünk. Kizárólag egy adott polifenol-csoport esetén van értelme a maximális fenolos érettség fogalmának, azonban a különböző polifenol csoportok érési maximumai közel esnek egymáshoz.

Az eredményeim alapján elkészítettem a kajszi polifenoljainak feltételezett bioszintézis útvonalát, mely **M25. és M26. ábrákon** látható. Az ábrán a feltehetően megvalósuló szintézis útvonalak láthatóak, melyek a disszertációm **2.2.4 fejezetében** bemutatott polifenolok bioszintézise ábra alapján készültek. A vizsgálataim során nem csak a végtermékeknek tekinthető legkomplexebb polifenolok előfordulását, hanem az összes intermedier is vizsgáltam, mivel az adatbázisok ezeket is tartalmazták. A legtöbb intermedier ennek ellenére nem volt kimutatható, ami feltehetően a gyors átalakulásuknak köszönhető. Az útvonalakat a detektált és azonosított flavonoid molekulák alapján rajzoltam fel a lehetséges elméleti útvonalakból. Az ábrák elkészítéséhez a KEGG (2014, 2013b, 2015, 2013a, 2013c) honlapon található útvonalakat is felhasználtam. A polifenolok bioszintézise és az érési folyamatok közötti kapcsolat jobb megértésének érdekében a nagyobb mennyiségben megtalálható polifenolok képletét az érési profiljukkal is kiegészítettem. Ezen grafikonok a **M20-24. táblázatból** származnak. A fő polifenolok esetén a színskála a nagyságrendi különbségeket szemlélteti. A többi komponens esetén csak a fél-quantitatív adatok profilját mutatom be, mivel ezekből nem állt rendelkezésemre pontos mennyiségi adat.

Összefoglalás

Igazoltam, hogy kajszi gyümölcs héjában és -húsában a polifenolok mennyisége az érés során eleinte növekszik, majd a teljes érettségi állapot felé haladva csökken, de ez a változás eltérő lefutású az egyes polifenol-csoportok esetén. Ezek alapján megállapítottam, hogy nem határozható meg olyan érettségi állapot, amelyben értelmezhető az összes polifenol maximuma, tehát a kajszi gyümölcs esetén általánosan és egységesen értelmezhető „polifenolos érettségről” sem beszélhetünk. Megállapítottam továbbá, hogy a mért színparaméterek alapján teljes érettségnek tekintett állapot nem esik egybe azokkal az állapotokkal, melyek esetén a különböző polifenol-csoportok eléri maximális mennyiségüket.

A Preventa hibrid kiemelkedő polifenol tartalma annak köszönhető, hogy a többi kajszihoz képest, gyümölcshúsában is kiemelkedő koncentrációban tartalmazza ezeket a neoklorogénsavat.

6 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

- 1) **Nagy tömegfelbontású, pontos tömegmérésen alapuló folyadékkromatográfiás tömegspektrometriás módszert dolgoztam ki a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek szelektív azonosítására. Elsőként alkalmaztam zöld kávébab kivonatokat referencia anyagként a kajszigümölcsökben előforduló kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek igazolására és azonosítására.**

A kidolgozott módszerben a kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észterek azonosítása a jellegzetes molekularészletek automatikus keresésével kezdődik, mely nem csak a pontos tömegmérésen alapszik, hanem a kromatográfiás profil (retenciós idő, izotóp eloszlás) összevetésén is. A módszerrel szelektíven azonosítható a kinasav magmolekulához kapcsolódó hidroxi-fahéjsavak típusa, azonban azok pontos elhelyezkedésének meghatározására a módszer már közvetlenül nem alkalmas.

- 2) **Elsőként térképeztem fel legfontosabb hazai termesztésű kajszigenotípusok gyümölcsében előforduló flavonoid és kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észter származékokat és megállapítottam a fő polifenoljainak mennyiségét.**

A kajszigümölcsből 27 különböző flavonoid-származékot és 14 különböző kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észtert mutattam ki, melyekből kilencnek a pontos szerkezetét a rendelkezésemre álló referencia anyagokkal be is azonosítottam.

- 3) **A vizsgált két (2010, 2011) évjárat vizsgálati eredményeiből megállapítottam, hogy a kajszigümölcsben található polifenolok mennyiségében, a legtöbb vizsgált alkotó esetén rendkívül nagy (50-112%) variabilitás tapasztalható.**

A két évjárat eredményei között, a legkisebb eltéréseket a klorogénsav esetén, a legnagyobb különbségeket pedig az (-)-epikatechin esetén tapasztaltam.

- 4) **Igazoltam, hogy kajszigyümölcs héjában és -húsában a polifenolok mennyisége az érés során eleinte növekszik, majd a teljes érettségi állapot felé haladva csökken, de ez a változás eltérő lefutású az egyes polifenol-csoportok esetén. Ezek alapján megállapítottam, hogy nem határozható meg olyan érettségi állapot, amelyben értelmezhető az összes polifenol maximuma, tehát a kajszii gyümölcs esetén általánosan és egységesen értelmezhető „polifenolos érettségről” sem beszélhetünk. Megállapítottam továbbá, hogy a mért színparaméterek alapján teljes érettségnek tekintett állapot nem esik egybe azokkal az állapotokkal, melyek esetén a különböző polifenol-csoportok eléri maximális mennyiségüket.**
- 5) **Igazoltam, hogy a Preventa kajsziihibrid kiemelkedő polifenol-tartalma, a többi kajszigenotípusra is jellemző neoklorogénsav-tartalom többszörösének köszönhető.**

A Preventa hibrid neoklorogénsav tartalma a többi vizsgált kajszigenotípushoz kb. egy nagyságrenddel (3-19-szer) nagyobb, de emellett (+)-katechin és klorogénsav tartalma is jelentősnek nevezhető. Mindezeknek főként az az oka, hogy a többi kajsziihoz képest, gyümölcshúsában is kiemelkedő koncentrációban tartalmazza ezeket a komponenseket.

7 ÖSSZEFOGLALÁS:

Napjainkra számos epidemiológiai tanulmány bizonyította, hogy a növényi eredetű táplálékban gazdag étrend jelentős mértékben csökkentheti a XXI. századi életformánkból fakadó degeneratív „civilizációs” betegségek kialakulását. Ez részben a bioaktív másodlagos anyagcsere-termékeknek köszönhető, melyek közül a fenolos komponensek alkotják a legjelentősebb és az utolsó évtizedekben legszélesebb körben vizsgált csoportot. Kémiai szerkezetük sokféleségéből adódóan humánéletteni hatásuk is rendkívül nagy változatosságot mutat. Szervezetünkre kifejtett jótékony egészségi hatásai azonban jelentős mértékben függenek felszívódásuktól és metabolizmusuktól, amit számos tényező befolyásol (molekula mérete, oldhatósága, szerkezete, valamint a komponens forrásának mátrixa, az élelmiszer feldolgozási eljárása, illetve bélrendszerünk mikrobiótájának összetétele, stb.). Mindezek miatt napjainkra igen fontossá váltak a polifenolok átfogó vizsgálatára való törekvések.

A humán táplálkozás szempontjából a kajszai (*Prunus armeniaca* L.) gyümölcse is értékes étrendi polifenol forrás lehet, mely jelentős szerepet tölt be a hazai gyümölcstermesztésben. Nemcsak a gyümölcse, hanem az abból készült élelmiszeripari termékek is igen kedveltek. Ezek közül számos termék már kiérdemelte a hungarikum védjegyet is. A kajszigyümölcs polifenoljairól jelenlegi ismereteink azonban korlátosak és ez kiváltképpen igaz a hazai termesztésű genotípusok esetében. A kajszai polifenol készletével kapcsolatos ismereteink hiányára jellemző példa, hogy a legtöbb korábbi kutatás a polifenol készlet leírásakor nem vette figyelembe azt a tényt, hogy a gyümölcsfejlődés és érés során a gyümölcs fizikai paraméterei és beltartalmi értékei folyamatosan változnak. Ezért a polifenol készlet jellemzésekor, és abból következően a különböző felhasználási célokra való alkalmasság, valamint az optimális szüreti időpont meghatározásához elengedhetetlen a gyümölcsökben lejátszódó biokémiai és metabolikus folyamatok, ezen belül pedig a polifenolok változásának pontos ismerete.

E munka egyik célja az volt, hogy a legkorszerűbb vizsgálati módszerek segítségével átfogó képet alkothassak a hazai termesztésű kajszigenotípusok gyümölcseiben előforduló fenolos komponensekről. A másik célom az volt, hogy a kajszigyümölcs polifenol készletében tapasztalható olyan változások, mint például az érés során bekövetkező vagy az évjáratok közötti ingadozások okozta minőségi és mennyiségi változások megismerése is.

E célok megvalósításához elsőként egy, növényi kivonatok kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észtereinek profilozására alkalmas nagy tömegfelbontású, pontos tömegmérésen alapuló folyadékkromatográfiás-tömegspektrometriás (HPLC-ESI-qToF-MS) módszert dolgoztam ki.

Vizsgálati mintaként azonos termőhelyen és művelés móddal termesztett kajszigyümölcsöket gyűjtöttem egymást követő két évjáratból, melyek reprezentatívan képviselik

a hazánkban termesztett kajszik teljes genetikai vertikumát. A polifenolok érés során bekövetkező változásainak felderítése érdekében kiválasztottam két kajszigenotípus, melyek gyümölcseit öt különböző időpontban leszüreteltem. Vizsgálataimat úgy terveztem meg, hogy első lépésként az általam és a tanszéken már korábban fejlesztett módszerrel feltérképeztem a kajszigyümölcsben előforduló flavonoid és kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észter származékokat. Az eredmények alapján fő polifenol komponensnek bizonyuló vegyületekre ezután kifejlesztettem egy gyors, szelektív HPLC-ESI-QqQ-MS/MS módszert, amivel meghatároztam a hazai termesztésű kajszigenotípusok pontos fő polifenol tartalmát. A további mérések során a polifenolok érés során bekövetkező minőségi és mennyiségi változásait, illetve a kajszigyümölcs héjában és -húsában történő megoszlását vizsgáltam két kajszigenotípuson.

Elsőként térképeztem fel a legfontosabb hazai termesztésű kajszigenotípusok gyümölcseiben előforduló flavonoid és kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észter származékokat és állapítottam meg a fő polifenoljaiknak mennyiségét.

A kajszigenotípusok gyümölcseiből 28 különböző flavonoid-származékot és 14 különböző kinasav-*O*-hidroxi-fahéjsav észtert volt kimutatható, melyekből kilencnek a pontos szerkezetét a rendelkezésemre álló referencia anyagokkal be is azonosítottam.

A vizsgált két (2010, 2011) évjárat eredményei alapján a kajszik gyümölcsben található polifenolok mennyiségében, a legtöbb vizsgált alkotó esetén rendkívül nagy (50-112%) variabilitás volt tapasztalható. A két évjárat eredményei között, a legkisebb eltéréseket a klorogénsav esetén, a legnagyobb különbségeket pedig az (-)-epikatechin esetén tapasztaltam.

A kajszik gyümölcshéjában és -húsban a polifenolok mennyisége az érés során eleinte növekszik, majd a teljes érettségi állapot felé haladva csökken, de ez a változás eltérő lefutású az egyes polifenol-csoportok esetén. Ezek alapján nem határozható meg olyan érettségi állapot, amelyben értelmezhető az összes polifenol maximuma, tehát a kajszigyümölcs esetén általánosan és egységesen értelmezhető „polifenolos érettségről” sem beszélhetünk. Megállapítottam továbbá, hogy a mért színparaméterek alapján teljes érettségnek tekintett állapot nem esik egybe azokkal az állapotokkal, melyek esetén a különböző polifenol-csoportok elérik maximális mennyiségüket.

A Preventa kajszihibrid kiemelkedő polifenol-tartalma, a többi kajszigenotípusra is jellemző neoklorogénsav-tartalom többszörösének köszönhető, mely összefüggésben áll avval, hogy a többi kajszikhoz képest, gyümölcshúsában is kiemelkedő koncentrációban tartalmazza.

8 SUMMARY

Nowadays several epidemiological studies have proved that the diet rich in fruit and vegetable might decrease the risks of development of degenerative diseases typical to 21th century life style. This could be partly due to their bioactive secondary metabolites, among which phenolics are the predominant and the wildest studied group in the last decades. Due to their chemical diversity their human health effects also show extremely diversity. Their health promoting effects largely depend on their absorption and metabolism which are influenced by many factors (size, solubility and structure of molecules and the matrix of source components, food processing method, composition of our intestinal microbiota, etc.). Therefore, comprehensive investigation of polyphenols became very important in the last decade.

Apricot (*Prunus armeniaca* L.) has a significant role in the domestic fruit production which can be a valuable source of dietary polyphenols for human nutrition. Either its fruit or its food products are also very popular from which several have earned the trade mark of “hungaricum”. However, the current knowledge about phenolics in apricot are quite limited which is especially true for the genotypes cultivated in Hungary. A typical example for lack of knowledge on the set of apricot polyphenols is that most previous studies did not take into account the fact that nutritional values and physical parameters of fruit are constantly changing during the development and ripening.

Therefore, during the characterizing the set of polyphenol characterization, and to derive for different uses capacity and determining the optimal harvest time is essential for fruit biochemical and metabolic processes, including accurate knowledge of the change of the polyphenols. Therefore, an accurate knowledge of biochemical and metabolic processes including the change of the polyphenols in fruit are essential for determining its optimal harvest time or its suitability for different utilization.

Aim of this study was to carry out the comprehensive analysis of polyphenols occurring in apricots cultivated in Hungary by state-of-the-art analytical techniques. Furthermore, my goal was to understand the qualitative and quantitative fluctuations experienced in polyphenol content of apricot among vintages or during ripening.

In order to achieve these goals, firstly a liquid chromatography - mass spectrometry method (HPLC-ESI-qTOF-MS) which is suitable for profiling hydroxycinnamoylquinic acids from herbal extracts by high-resolution and accurate mass measurement was developed.

Next, apricots grown in the same area and cultivated in the same way were collected from two successive vintages which are a representative set of apricot genotypes cultivated in Hungary. Two apricot genotypes, which were harvested at five different maturity stage, were selected to

examine the changes in polyphenol content during ripening. Then, profiling of flavonoids and hydroxycinnamoylquinic acids occurring in apricot were carried out by an own-developed method and another, previously developed one. Thereafter, the quantities of major polyphenols in apricot cultivated in Hungary were determined by a rapid and selective HPLC—ESI-QqQ-MS/MS method developed based on gained profiling results. Then the distribution polyphenols in peel and flesh of apricot and their qualitative and quantitative changes during ripening were investigated in two apricot genotypes.

28 different flavonoid and 14 hydroxycinnamoylquinic acid derivatives were detected in apricot fruits from which nine were identified by commercially available reference materials.

According to the results of two vintages (2010 and 2011) an extremely high (50-112%) variability was observed in the quantities of the measured compounds. The smallest and the largest deviations were observed in case of chlorogenic acid and (-)-epicatechin, respectively.

The phenolics content are initially increased during the ripening then started to decrease as ripening progressed to full ripeness stage, although in case each of the polyphenol groups this change has different profile.

Based on these can not be determined such stage of maturity in which maximum of total polyphenol can be interpretable therefore can not speak about a generally and uniformly interpreted "maximum phenolic maturity" in case of apricot. According to measurements it can be stated that stage is considered full ripeness by color parameters does not meet the stages in which the different phenolics group reach their quantity maxima.

The hybrid Preventa apricot has prominent polyphenol content due to the multiple quantity of its neochlorogenic acid which is also characteristic for the other apricot genotypes. This high phenolic content is closely related to the outstanding neochlorogenic acid concentration of its flesh.

-

9 IRODALMI JEGYZÉK

- ABAD-GARCÍA, B., BERRUETA, L. A., GARMÓN-LOBATO, S., GALLO, B. & VICENTE, F. 2009. A general analytical strategy for the characterization of phenolic compounds in fruit juices by high-performance liquid chromatography with diode array detection coupled to electrospray ionization and triple quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5398-5415.
- ABAD-GARCÍA, B., BERRUETA, L. A., LÓPEZ-MÁRQUEZ, D. M., CRESPO-FERRER, I., GALLO, B. & VICENTE, F. 2007. Optimization and validation of a methodology based on solvent extraction and liquid chromatography for the simultaneous determination of several polyphenolic families in fruit juices. *Journal of Chromatography A*, 1154, 87-96.
- 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, 478-488.
- 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, 995-1006.
- ABRANKÓ, L., NAGY, Á., SZILVÁSSY, B., STEFANOVITS-BÁNYAI, É. & HEGEDŰS, A. 2015. Genistein isoflavone glycoconjugates in sour cherry (*Prunus cerasus* L.) cultivars. *Food Chemistry*, 166, 215-222.
- ÁDÁM, H.-V. 2005. *A napcsókolta kajszibarack aromája* [Online]. MÉTE Kiadó. Available: http://www.italipar.hu/archivum/2005_1/07_16.pdf.
- ANDERSEN, Ø. M. & MARKHAM, K. R. 2006. *Flavonoids : chemistry, biochemistry, and applications*, Boca Raton, CRC/Taylor & Francis.
- ANTOLOVICH, M., PRENZLER, P. D., PATSALIDES, E., MCDONALD, S. & ROBARDS, K. 2002. Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*, 127, 183-198.
- ARTS, I. C. W., VAN DE PUTTE, B. & HOLLMAN, P. C. H. 2000. Catechin contents of foods commonly consumed in The Netherlands. 1. Fruits, vegetables, staple foods, and processed foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1746-1751.
- BALASUNDRAM, N., SUNDRAM, K. & SAMMAN, S. 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99, 191-203.
- BEECHER, G. R. 1999. 18 - Flavonoids in Foods. In: PACKER, L., HIRAMATSU, M. & YOSHIKAWA, T. (eds.) *Antioxidant Food Supplements in Human Health*. San Diego: Academic Press.
- BELITZ, H.-D., GROSCH, W. & SCHIEBERLE, P. 2009. *Food Chemistry*, Verlag Berlin Heidelberg, Springer.
- BESENYŐ, D. O. 2012. „Kajszibarackok polifenoljainak vizsgálata és változásainak nyomkövetése tömegspektrometriás módszerrel” című diplomamunkájában.
- BOTONDI, R., DESANTIS, D., BELLINCONTRO, A., VIZOVITIS, K. & MENCARELLI, F. 2003. Influence of Ethylene Inhibition by 1-Methylcyclopropene on Apricot Quality, Volatile Production, and Glycosidase Activity of Low- and High-Aroma Varieties of Apricots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1189-1200.
- BURDA, S., OLESZEK, W., LEE, C. Y. 1990. Phenolic compounds and their changes in apples during maturation and cold storage. *J. Agric. Food Chem.*, 38: 945-948.
- CLIFFORD, M. N. 1986. Coffee bean dicaffeoylquinic acids. *Phytochemistry*, 25, 1767-1769.
- CLIFFORD, M. N. 1999. Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 362-372.
- CLIFFORD, M. N. & JARVIS, T. 1988. The chlorogenic acids content of green robusta coffee beans as a possible index of geographic origin. *Food Chemistry*, 29, 291-298.

- CLIFFORD, M. N., JOHNSTON, K. L., KNIGHT, S. & KUHNERT, N. 2003. Hierarchical Scheme for LC-MSⁿ Identification of Chlorogenic Acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2900-2911.
- CLIFFORD, M. N., KIRKPATRICK, J., KUHNERT, N., ROOZENDAAL, H. & SALGADO, P. R. 2008. LC-MSⁿ analysis of the cis isomers of chlorogenic acids. *Food Chemistry*, 106, 379-385.
- CLIFFORD, M. N., KNIGHT, S. & KUHNERT, N. 2005. Discriminating between the Six Isomers of Dicafeoylquinic Acid by LC-MSⁿ. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 3821-3832.
- CLIFFORD, M. N., KNIGHT, S., SURUCU, B. & KUHNERT, N. 2006. Characterization by LC-MSⁿ of Four New Classes of Chlorogenic Acids in Green Coffee Beans: Dimethoxycinnamoylquinic Acids, Diferuloylquinic Acids, Caffeoyl-dimethoxycinnamoylquinic Acids, and Feruloyl-dimethoxycinnamoylquinic Acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1957-1969.
- CLIFFORD, M. N., WU, W., KIRKPATRICK, J. & KUHNERT, N. 2007. Profiling the Chlorogenic Acids and Other Caffeic Acid Derivatives of Herbal Chrysanthemum by LC-MSⁿ. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 929-936.
- CROZIER, A., DEL RIO, D. & CLIFFORD, M. N. 2010. Bioavailability of dietary flavonoids and phenolic compounds. *Molecular Aspects of Medicine*, 31, 446-467.
- DAUCHET, L., AMOUYEL, P., HERCBERG, S. & DALLONGEVILLE, J. 2006. Fruit and vegetable consumption and risk of coronary heart disease: A meta-analysis of cohort studies. *Journal of Nutrition*, 136, 2588-2593.
- DAUCHET, L. & DALLONGEVILLE, J. 2008. Fruit and vegetables and cardiovascular disease: epidemiological evidence from the non-Western world. *British Journal of Nutrition*, 99, 219-220.
- DE RIJKE, E., OUT, P., NIESSEN, W., ARIESE, F., GOOIJER, C. & BRINKMAN, U. A. T. 2006. Analytical separation and detection methods for flavonoids. *Journal of Chromatography A*, 1112, 31-63.
- DRAGOVIC-UZELAC, V., DELONGA, K., LEVAJ, B., DJAKOVIC, S. & POSPISIL, J. 2005a. Phenolic Profiles of Raw Apricots, Pumpkins, and Their Purees in the Evaluation of Apricot Nectar and Jam Authenticity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4836-4842.
- 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, 966-975.
- DRAGOVIC-UZELAC, V., POSPIŠIL, J., LEVAJ, B. & DELONGA, K. 2005b. The study of phenolic profiles of raw apricots and apples and their purees by HPLC for the evaluation of apricot nectars and jams authenticity. *Food Chemistry*, 91, 373-383.
- DUARTE, G. S., PEREIRA, A. A. & FARAH, A. 2010. Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods. *Food Chemistry*, 118, 851-855.
- DURMAZ, G., OUML, KHAN, CCEDIL, AM, M., KUTLU, T., UUML, RKAN, HI, IL, Y. & AR 2010. Some Physical and Chemical Changes during Fruit Development of Five Common Apricot (*Prunus armeniaca* L.) Cultivars. *Food Science and Technology Research*, 16, 71-78.
- DUTHIE, G. G., DUTHIE, S. J. & KYLE, J. A. 2000. Plant polyphenols in cancer and heart disease: implications as nutritional antioxidants. *Nutr Res Rev*, 13, 79-106.
- FAOSTAT. 2013. *FAO statistical database* [Online]. Available: <http://faostat.fao.org/> [Accessed Feb. 8 2016].
- FARAH, A., MONTEIRO, M., DONANGELO, C. M. & LAFAY, S. 2008. Chlorogenic Acids from Green Coffee Extract are Highly Bioavailable in Humans. *Journal of Nutrition*, 138, 2309-2315.

- FARRELL, T. L., DEW, T. P., POQUET, L., HANSON, P. & WILLIAMSON, G. 2011. Absorption and Metabolism of Chlorogenic Acids in Cultured Gastric Epithelial Monolayers. *Drug Metabolism and Disposition*, 39, 2338-2346.
- FAUST, M. & SURÁNYI, D. 2010. Origin and Dissemination of Plums. *Horticultural Reviews*. John Wiley & Sons, Inc.
- FAUST, M., SURÁNYI, D., NYUJTÓ, F. 1998. Origin and dissemination of apricot. *Hortic. Rev.* 22, 225–266.
- FELICIANO, R. P., PRITZEL, S., HEISS, C. & RODRIGUEZ-MATEOS, A. 2015. Flavonoid intake and cardiovascular disease risk. *Current Opinion in Food Science*, 2, 92-99.
- HEGEDŰS, A., ENGEL, R., ABRANKÓ, L., BALOGH, E., BLÁZOVICS, A., HERMÁN, R., HALÁSZ, J., ERCISLI, S., PEDRYC, A. & STEFANOVITS-BÁNYAI, É. 2010. Antioxidant and Antiradical Capacities in Apricot (*Prunus armeniaca* L.) Fruits: Variations from Genotypes, Years, and Analytical Methods. *Journal of Food Science*, 75, C722-C730.
- HEGEDŰS, A., PFEIFFER, P., PAPP, N., ABRANKÓ, L., BLÁZOVICS, A., PEDRYC, A. & STEFANOVITS-BÁNYAI, É. 2011. Accumulation of Antioxidants in Apricot Fruit through Ripening: Characterization of a Genotype with Enhanced Functional Properties. *Biological Research*, 44, 339-344.
- HORMAZA, J. I., YAMANE, H. & RODRIGO, J. 2007. Apricot. In: KOLE, C. (ed.) *Fruits and Nuts*. Springer Berlin Heidelberg.
- HUGHES, R. J., CROLEY, T. R., METCALFE, C. D. & MARCH, R. E. 2001. A tandem mass spectrometric study of selected characteristic flavonoids. *International Journal of Mass Spectrometry*, 210–211, 371-385.
- KEGG-PATHWAY. 2013a. *Anthocyanin biosynthesis - Reference pathway* [Online]. Available: http://www.genome.jp/kegg-bin/show_pathway?map=map00942&show_description=show [Accessed 16 Jan 2016].
- KEGG-PATHWAY. 2013b. *Flavonoid biosynthesis - Reference pathway* [Online]. Available: http://www.genome.jp/kegg-bin/show_pathway?map=map00941&show_description=show [Accessed 16 Jan 2016].
- KEGG-PATHWAY. 2013c. *Isoflavonoid biosynthesis - Reference pathway* [Online]. Available: http://www.genome.jp/kegg-bin/show_pathway?map=map00943&show_description=show [Accessed 16 Jan 2016].
- KEGG-PATHWAY. 2014. *Phenylpropanoid biosynthesis - Reference pathway* [Online]. Available: http://www.genome.jp/kegg-bin/show_pathway?map=map00940&show_description=show [Accessed 16 Jan 2016].
- KEGG-PATHWAY. 2015. *Flavone and flavonol biosynthesis - Reference pathway* [Online]. Available: http://www.genome.jp/kegg-bin/show_pathway?map=map00944&show_description=show [Accessed 16 Jan 2016].
- KOSTINA, K. F. 1969. The use of varietal resources of apricots for breeding. *Trud. Nikit. Bot. Sad.*, 40, 45-63
- KSH. 2013. *Központi Statisztikai Hivatal* [Online]. Available: <http://www.ksh.hu/> [Accessed Feb. 8 2016].
- LIN, L.-Z. & HARNLY, J. M. 2007. A Screening Method for the Identification of Glycosylated Flavonoids and Other Phenolic Compounds Using a Standard Analytical Approach for All Plant Materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1084-1096.
- LUGASI, A. 2000. Élelmiszer eredetű flavonoidok potenciális egészségvédő hatása. *Orvosi Hetilap*, 141: 1751-1760.
- LUGASI, A. & HÓVÁRI J. 2002. Flavonoid aglycons in foods of plant origin II. Fresh and dried fruits. *Acta Aliment. Hung.*, 31: 63-71.
- LLUGASI, A., HOVÁRI, J., SÚGI, K. V., BÍRÓ, L. 2003. The role of antioxidant phytonutrients in the prevention of diseases. *Acta Biol. Szeged.*, 47: 119-125.

MACHIEUX, J. J., FLEURIET, A., BILLOT, J. 1990. Fruit Phenolics. CRC Press: Boca Raton. 392

p

- MAHESH, V., MILLION-ROUSSEAU, R., ULLMANN, P., CHABRILLANGE, N., BUSTAMANTE, J., MONDOLOT, L., MORANT, M., NOIROT, M., HAMON, S., DE KOCHKO, A., WERCK-REICHHART, D. & CAMPA, C. 2007. Functional characterization of two p-coumaroyl ester 3'-hydroxylase genes from coffee tree: evidence of a candidate for chlorogenic acid biosynthesis. *Plant Molecular Biology*, 64, 145-159.
- MANACH, C., SCALBERT, A., MORAND, C., RÉMÉSY, C. & JIMÉNEZ, L. 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 79, 727-747.
- MANACH, C., WILLIAMSON, G., MORAND, C., SCALBERT, A. & RÉMÉSY, C. 2005. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 230S-242S.
- MARCH, R. E., LEWARS, E. G., STADEY, C. J., MIAO, X.-S., ZHAO, X. & METCALFE, C. D. 2006. A comparison of flavonoid glycosides by electrospray tandem mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 248, 61-85.
- MARMET, C., ACTIS-GORETTA, L., RENOUF, M. & GIUFFRIDA, F. 2014. Quantification of phenolic acids and their methylates, glucuronides, sulfates and lactones metabolites in human plasma by LC-MS/MS after oral ingestion of soluble coffee. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 88, 617-625.
- MAYR, U., TREUTTER, D., BUELGA, S., BAZER, H., FEUCHT, W. 1995. Developmental changes in the phenol concentrations of Golden Delicious apple fruits and leaves. *Phytochemistry*, 38: 1151-1155.
- MAZZA, G. & MINIATI, E. 1993. *Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains*, Taylor & Francis Group.
- MONTEIRO, M. C. & FARAH, A. 2012. Chlorogenic acids in Brazilian *Coffea arabica* cultivars from various consecutive crops. *Food Chemistry*, 134, 611-614.
- MORIKIAN, E. S. 1983. Apricots of Armenia: origin and classification of varieties. *Acta Horticulturae*, 121, 271-274.
- NACZK, M. & SHAHIDI, F. 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054, 95-111.
- NUTRITIONDATA.COM. 2014. *Nutrition Facts and Analysis for Apricots, raw [Includes USDA commodity food A386]* [Online]. Available: <http://nutritiondata.self.com/facts/fruits-and-fruit-juices/1827/2?print=true> [Accessed 16 Jan 2016].
- NYUJTÓ, F. & SURÁNYI, D. 1981. *Kajszibarack*, Mezőgazdasági Kiadó.
- PEDRYC, A., RUTHNER, S., HERMÁN, R., KRŠKA, B., HEGEDŰS, A. & HALÁSZ, J. 2009. Genetic diversity of apricot revealed by a set of SSR markers from linkage group G1. *Scientia Horticulturae*, 121, 19-26.
- PERRONE, D., FARAH, A., DONANGELO, C. M., DE PAULIS, T. & MARTIN, P. R. 2008. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. *Food Chemistry*, 106, 859-867.
- PETERSON, J. & DWYER, J. 1998. Flavonoids: Dietary occurrence and biochemical activity. *Nutrition Research*, 18, 1995-2018.
- PFEIFFER, P. 2012. *A kajsz és meggy gyümölcsök flavonoid-bioszintézisének jellemzése [védés előtt] = Characterization of flavonoid biosynthesis in apricot and sour cherry fruits*. NonPeerReviewed.
- PHENOL-EXPLORER. 2004. *Showing all polyphenols found in Apricot, raw* [Online]. Available: <http://phenol-explorer.eu/contents/food/54> [Accessed 16 Jan 2016].

- ROBARDS, K. & ANTOLOVICH, M. 1997. Analytical Chemistry of Fruit Bioflavonoids A Review. *Analyst*, 122, 11R-34R.
- ROBBINS, R. J. 2003. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2866-2887.
- RUIZ, D., EGEA, J., GIL, M. I. & TOMAS-BARBERAN, F. A. 2005a. Characterization and Quantitation of Phenolic Compounds in New Apricot (*Prunus armeniaca* L.) Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 9544-9552.
- RUIZ, D., EGEA, J., TOMAS-BARBERAN, F. A. & GIL, M. I. 2005b. Carotenoids from New Apricot (*Prunus armeniaca* L.) Varieties and Their Relationship with Flesh and Skin Color. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 6368-6374.
- SHAHIDI, F. & NACZK, M. 2004. *Phenolics in Food and Nutraceuticals*, Washington, D.C., CRC PRESS, Boca Raton London New York
- SOCHOR, J., ZITKA, O., SKUTKOVA, H., PAVLIK, D., BABULA, P., KRŠKA, B., HORNA, A., ADAM, V., PROVAZNIK, I. & KIZEK, R. 2010. Content of Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity in Fruits of Apricot Genotypes. *Molecules*, 15, 6285-6305.
- STALMACH, A. 2014. Chapter 42 - Bioavailability of Dietary Anthocyanins and Hydroxycinnamic Acids. In: WATSON, R. R., PREEDY, V. R. & ZIBADI, S. (eds.) *Polyphenols in Human Health and Disease*. San Diego: Academic Press.
- STALMACH, A., MULLEN, W., BARRON, D., UCHIDA, K., YOKOTA, T., CAVIN, C., STEILING, H., WILLIAMSON, G. & CROZIER, A. 2009. Metabolite Profiling of Hydroxycinnamate Derivatives in Plasma and Urine after the Ingestion of Coffee by Humans: Identification of Biomarkers of Coffee Consumption. *Drug Metabolism and Disposition*, 37, 1749-1758.
- SURÁNYI, D. 2003. A kajszi jelentősége, termesztésének története és helyzete. In: PÉNZES, B., SZALAY, L. (ed.) *Kajszi*. Mezőgazda Kiadó.
- SZÖVETKEZET, A. G. 2010. *Gonci kajszi barack termékleiras 2010_05_13 - Gonci kajszi barack termékleiras 2010_05_13.pdf* [Online]. Available: http://elelmiszerlanc.kormany.hu/download/3/5f/20000/Gonci_kajszi_barack_termekleiras_2010_05_13.pdf [Accessed Febr. 10 2016].
- USDA. *Basic Report: 09021, Apricots, raw* [Online]. Available: <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2140?fgcd=Fruits+and+Fruit+Juices&manu=&lfacet=&format=&count=&max=35&offset=&sort=&qlookup=> [Accessed 16 Jan 2016].
- VALLS, J., MILLÁN, S., MARTÍ, M. P., BORRÁS, E. & AROLA, L. 2009. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. *Journal of Chromatography A*, 1216, 7143-7172.
- WILLIAMSON, G. 2013. Possible effects of dietary polyphenols on sugar absorption and digestion. *Mol Nutr Food Res*, 57, 48-57.
- YANG, B. & KORTESNIEMI, M. 2015. Clinical evidence on potential health benefits of berries. *Current Opinion in Food Science*, 2, 36-42.
- YAO, L. H., JIANG, Y. M., SHI, J., TOMÁS-BARBERÁN, F. A., DATTA, N., SINGANUSONG, R. & CHEN, S. S. 2004. Flavonoids in Food and Their Health Benefits. *Plant Foods for Human Nutrition*, 59, 113-122.

10 MELLÉKLETEK

M1. táblázat: *Kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észter profilozási HPLC-ESI-qToF-MS módszer kiindulási gradiens elúciós programja.*

| Idő [perc] | Áramlási sebesség [μl/perc] | A eluens [%] | B eluens [%] |
|---------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 500 | 95 | 5 |
| 5 | 500 | 95 | 5 |
| 35 | 500 | 45 | 55 |
| 40 | 500 | 0 | 100 |
| 45 | 500 | 0 | 100 |
| Post run | | | |
| 10 | 500 | 95 | 5 |
| Oszlop hőmérséklet | | 40 °C | |

M2. táblázat: A kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észter profilozó HPL-ESI-qTOF-MS módszer referencia oldatban mért teljesítmény jellemzői

| Komponens | Retenciós idő perc | Csúcs | | | Retenciós faktor <i>k</i> | Elméleti tényérszám <i>N</i> | Felbontás <i>R_s</i> | Csúcs-szimmetria faktor <i>A_s</i> | Jel/zaj arány S/N |
|----------------------|-----------------------|---------|----------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---|----------------------|
| | | Terület | Magasság | Szélesség | | | | | |
| TIC | | | | | | | | | |
| <i>Kin-3-Kav</i> | 15,361 | 2477033 | 163180 | 0,56 | 3,9 | 31010 | 88,0 | 1,0 | 5,3 |
| <i>Kin-5-Kav</i> | 23,454 | 2958443 | 247226 | 0,49 | 6,4 | 100787 | 25,1 | 1,1 | 8,0 |
| <i>Kin-4-Kav</i> | 23,923 | 1875648 | 136601 | 0,45 | 6,6 | 86520 | 1,5 | 1,0 | 4,4 |
| <i>Kin-1,3-diKav</i> | 35,101 | 4290608 | 288983 | 0,72 | 10,1 | 168425 | 33,5 | 1,2 | 9,4 |
| <i>Kin-1,5-diKav</i> | 54,997 | 3353649 | 235803 | 0,78 | 16,4 | 544382 | 62,1 | 1,4 | 7,7 |
| EIC | | | | Kin-Kav 353,0787 m/z | | | | | |
| <i>Kin-3-Kav</i> | 15,345 | 1073929 | 70945 | 0,85 | 3,9 | 31200 | 88,3 | 1,1 | n/a |
| <i>Kin-5-Kav</i> | 23,460 | 1063201 | 92295 | 0,51 | 6,4 | 103021 | 25,4 | 1,0 | n/a |
| <i>Kin-4-Kav</i> | 23,929 | 822720 | 61754 | 0,65 | 6,6 | 84618 | 1,5 | 1,2 | n/a |
| <i>Kin-1,3-diKav</i> | 35,129 | 620328 | 43730 | 0,72 | 10,1 | 157058 | 32,8 | 0,9 | n/a |
| <i>Kin-1,5-diKav</i> | 55,003 | 308582 | 22621 | 0,74 | 16,4 | 493678 | 59,5 | 1,0 | n/a |
| EIC | | | | Kin 191,0561 m/z | | | | | |
| <i>Kin-3-Kav</i> | 15,322 | 334128 | 22001 | 0,65 | 3,8 | 26051 | 49,4 | 1,1 | n/a |
| <i>Kin-5-Kav</i> | 23,460 | 994824 | 80850 | 0,63 | 6,4 | 104579 | 24,3 | 1,1 | n/a |
| <i>Kin-4-Kav</i> | 23,929 | 60457 | 6443 | 0,31 | 6,6 | 116203 | 1,6 | 1,2 | n/a |
| <i>Kin-1,3-diKav</i> | 35,129 | 154757 | 11038 | 0,63 | 10,1 | 71276 | 27,8 | 0,9 | n/a |
| <i>Kin-1,5-diKav</i> | 55,003 | 656576 | 47993 | 0,89 | 16,4 | 489508 | 47,3 | 1,2 | n/a |

A teljesítmény jellemzők számításához a t_0 a DAD alapján állapítottam, mely 3,16 perc volt-, az oszlop paramétereit pedig: 150 mm hosszú, 2,1 μ m belső töltettel.

M3. táblázat: A feltérképező teljes letapogatás qToF-MS és qToF-MS/MS vizsgálatokból származó eredmények. A profilozás során (-140 V és -240 V) esetén 5 ppm, az MS/MS mérések során 20 ppm alatt fogadtam el pontosságot. Piros színnel a határértéket meghaladókat szemléltettem.

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | | |
|----------------|-------------------|------------------|----------------------|---------------|-------|-----|---------------|-------|-----|---------------|-------|------|----------------------|-------|------|------|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | |
| II. | 13,5 perc | Kin-Kav* | C16H17O9 | 353,0878 | | | | | | | -0,3 | -0,3 | | 0,3 | 2,3 | - |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | | | | | | | - | 1,6 | 7,9 | - | 3,1 | 2,1 |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | | | | | | | - | 2,8 | 7,8 | - | -0,1 | - |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | | | | | | | - | 2,9 | | | | |
| III. | 14,9 perc | | C32H34O18K | 745,1388 | 0,7 | 1,4 | n.v. | 0,0 | 2,4 | n.v. | | | | | | |
| | | | C32H34O18Na | 729,1648 | 1,4 | 0,5 | n.v. | 0,5 | 1,1 | n.v. | | | | - | 2,6 | n.v. |
| | | Kin-Kav (dimer) | C32H35O18 | 707,1829 | 0,7 | 0,3 | n.v. | 0,4 | 0,1 | n.v. | 1,0 | - | n.v. | 0,7 | 3,7 | n.v. |
| | | | C16H16O9K | 391,0437 | 0,9 | 0,6 | n.v. | -0,6 | 0,5 | n.v. | | | | | | |
| | | | C16H15O9Na | 375,0698 | 0,3 | 0,3 | n.v. | -0,5 | 0,5 | n.v. | | | | - | 0,8 | n.v. |
| | | Kin-Kav* | C16H17O9 | 353,0878 | 0,3 | - | -2,3 | -0,6 | 0,3 | 0,8 | -0,3 | -0,3 | 3,1 | -0,3 | -0,3 | 2,8 |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | 1,6 | 2,1 | - | 1,6 | 2,1 | - | 1,6 | 2,6 | - | 1,0 | 3,1 |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | 2,2 | 3,4 | - | 2,2 | 2,2 | - | 2,2 | 2,8 | - | 1,7 | 3,9 |
| Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | -1,2 | -1,7 | - | 1,7 | 1,7 | - | 1,2 | -0,6 | - | 1,7 | - | | |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | | |
|----------------|-------------------|------------------|----------------------|---------------|-------|-------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|----------------------|-------|------|------|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | |
| IV. | 16,2 perc | Kin-pKum* | C16H17O8 | 337,0923 | | | | | | | -1,1 | - | - | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0556 | | | | | | | - | 8,8 | 2,5 | | | |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | | | | | | | - | - | -2,9 | | | |
| | | pKum | C9H7O3 | 163,0401 | | | | | | | 0,0 | 2,5 | 2,5 | | | |
| V. | 19,9 perc | Kin-pKum (dimer) | C32H35O16 | 675,1907 | | | | | | | 2,9 | - | n.v. | | | |
| | | Kin-pKum* | C16H17O8 | 337,0929 | -0,6 | -0,5 | - | 0,0 | - | - | 2,7 | 3,3 | - | 0,3 | -1,8 | - |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | -2,6 | 7,9 | - | - | -11,0 | - | 5,1 | 0,0 | - | 0,4 | -0,1 |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | -13,3 | 2,9 | - | - | - | - | -9,8 | 10,4 | - | -5,2 | - |
| | | pKum | C9H7O3 | 163,0401 | - | -3,7 | 4,3 | - | 1,8 | -6,1 | 6,1 | 0,6 | 2,5 | -3,8 | -1,4 | -1,4 |
| IX. | 23,4 perc | | C32H34O18K | 745,1388 | 0,6 | 0,4 | n.v. | 1,7 | 2,1 | n.v. | | | | | | |
| | | | C32H34O18Na | 729,1648 | 0,3 | 0,2 | n.v. | 1,1 | -0,1 | n.v. | | | | 2,8 | 1,9 | n.v. |
| | | Kin-Kav (dimer) | C32H35O18 | 707,1829 | 0,6 | 0,8 | n.v. | 0,8 | 0,8 | n.v. | 1,6 | 1,3 | n.v. | 0,8 | 1,4 | n.v. |
| | | | C16H16O9K | 391,0437 | - | 0,5 | n.v. | - | 0,7 | n.v. | | | | | | |
| | | | C16H15O9Na | 375,0698 | - | 0,9 | n.v. | - | -0,3 | n.v. | | | | - | 0,5 | n.v. |
| | | Kin-Kav* | C16H17O9 | 353,0878 | -0,6 | 0,0 | -0,6 | -0,3 | 0,0 | -0,3 | 0,3 | 0,6 | - | -0,6 | -0,6 | - |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | 1,6 | 1,0 | 2,1 | 1,6 | 0,5 | 2,6 | 1,6 | 1,0 | 3,1 | 2,1 | 1,0 | 2,6 |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0339 | - | 6,7 | 3,9 | - | 2,8 | 0,0 | - | 0,4 | - | | | |
| Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 0,0 | 1,7 | - | -1,2 | 2,3 | - | 2,3 | - | | | | | |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | | | |
|----------------|-------------------|------------------|----------------------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|----------------------|-------|------|-------|--|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | | |
| X. | 23,8 perc | | C32H34O18K | 745,1388 | 1,5 | 0,8 | n.v. | 1,6 | 1,6 | n.v. | | | | | | | |
| | | | C32H34O18Na | 729,1648 | 1,5 | 0,3 | n.v. | 1,8 | 0,7 | n.v. | | | | | | | |
| | | Kin-Kav (dimer) | C32H35O18 | 707,1829 | 0,8 | 0,6 | n.v. | 0,7 | 0,6 | n.v. | | | | | | | |
| | | | C16H16O9K | 391,0437 | -3,4 | 1,0 | n.v. | -4,7 | 1,2 | n.v. | | | | | | | |
| | | | C16H15O9Na | 375,0698 | -0,5 | 0,4 | n.v. | -0,3 | 0,0 | n.v. | | | | | | | |
| | | Kin-Kav* | C16H17O9 | 353,0878 | -0,3 | 0,0 | 0,6 | -0,6 | 0,3 | 0,8 | 0,6 | -0,3 | - | -0,7 | -1,4 | - | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | 1,0 | 2,1 | - | 1,6 | 2,1 | - | 1,6 | 4,7 | 0,3 | 2,1 | 0,5 | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | 1,7 | 2,8 | - | 2,2 | 2,2 | - | 3,4 | 5,0 | - | 2,2 | 10,1 | |
| | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 1,2 | 1,7 | - | 1,7 | 1,7 | - | 1,2 | 4,0 | - | 0,6 | 3,5 | | |
| XII. | 24,7 perc | Kin-Fer* | C17H19O9 | 367,1035 | | | | | | | -0,5 | 3,5 | - | 0,3 | - | - | |
| | | Fer | C10H9O4 | 193,0501 | | | | | | | - | -1,0 | -11,5 | - | -0,6 | -22,9 | |
| XIII. | 25,0 perc | | C17H18O9Na | 389,0854 | - | - | n.v. | - | -1,3 | n.v. | | | | | | | |
| | | Kin-Fer* | C17H19O9 | 367,1035 | 0,3 | 0,8 | -7,4 | 0,3 | 0,5 | -16,6 | 0,0 | 0,5 | - | 0,3 | 2,7 | - | |
| | | Fer | C10H9O4 | 193,0501 | - | 0,5 | 4,1 | - | 1,0 | 1,0 | - | 1,6 | 3,1 | - | - | 3,5 | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0556 | - | 1,7 | 3,7 | - | 1,2 | 18,5 | | | | - | - | - | |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | -2,9 | 2,9 | - | -1,2 | 27,7 | - | 1,7 | 1,2 | | | | |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | | |
|----------------|-------------------|------------------|----------------------|---------------|-------|-----|---------------|-------|------|---------------|-------|-----|----------------------|-------|------|-------|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | |
| XVII. | 28,5 perc | Kin-Kav* | C16H17O9 | 353,0878 | 0,8 | - | - | 0,8 | - | - | -0,8 | - | - | 0,3 | 2,3 | - |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | 1,0 | 2,1 | - | 1,0 | 1,0 | - | 1,6 | 6,3 | - | 3,1 | -0,5 |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0345 | | | | | | | | | | - | -0,1 | - |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | | | | | | | | | | - | 1,7 | - |
| XXII. | 30,3 perc | Kin-pKum* | C16H17O8 | 337,0929 | 0,3 | 0,9 | 5,0 | 0,0 | 6,2 | - | | | | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | 2,6 | 7,3 | - | -2,1 | - | | | | | | |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 2,9 | 6,9 | - | 2,3 | -1,7 | | | | | | |
| | | pKum | C9H7O3 | 163,0401 | - | 3,7 | 0,0 | - | -3,7 | 6,7 | | | | | | |
| XXIV. | 31,2 perc | Kin-pKum* | C16H17O8 | 337,0929 | 0,6 | 0,9 | 5,0 | 0,0 | -0,3 | - | | | | 0,9 | 1,5 | - |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | 3,1 | 2,1 | 4,2 | 1,6 | 1,6 | 3,7 | | | | - | 3,5 | -1,7 |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 2,3 | 13,3 | - | 1,7 | -1,7 | | | | - | - | -17,3 |
| | | pKum | C9H7O3 | 163,0401 | - | 2,5 | - | - | - | - | | | | - | - | -13,5 |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | |
|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------------|---------------|-------|-------|---------------|-------|------|---------------|-------|--|----------------------|-------|--|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | |
| 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | | | | |
| XXVII. 34,4 perc | | C34H38O18K | 773,1701 | - | - | n.v. | 0,6 | - | n.v. | | | | | | |
| | | C34H38O18Na | 757,1938 | - | - | n.v. | 0,0 | - | n.v. | | | | | | |
| | Kin-Fer (dimer) | C34H39O18 | 735,2142 | - | - | n.v. | 1,0 | - | n.v. | | | | | | |
| | Kin-Fer* | C17H19O9 | 367,1035 | 0,3 | 0,3 | -20,4 | 0,3 | 0,5 | - | | | | | | |
| | Fer | C10H9O4 | 193,0506 | - | 1,6 | 6,2 | - | 1,6 | 3,6 | | | | | | |
| | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | 1,2 | 1,7 | 2,9 | - | 1,7 | 2,9 | | | | | | |
| XXIX. 35,8 perc | | C34H38O18K | 773,1685 | - | - | n.v. | 0,0 | -0,8 | n.v. | | | | | | |
| | | C34H38O18Na | 757,1961 | - | - | n.v. | 1,2 | 1,2 | n.v. | | | | | | |
| | Kin-Fer (dimer) | C34H39O18 | 735,2142 | 1,1 | 0,8 | n.v. | 1,1 | 1,0 | n.v. | | | | | | |
| | Kin-Fer* | C17H19O9 | 367,1035 | 0,3 | 0,3 | -6,3 | 0,3 | 0,3 | 6,8 | | | | | | |
| | Fer | C10H9O4 | 193,0506 | - | 3,1 | 3,1 | - | 4,1 | - | | | | | | |
| | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | 2,1 | 1,6 | 2,1 | - | 1,6 | 2,1 | | | | | | |
| | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | 4,6 | 1,7 | -0,6 | - | -1,2 | 2,3 | | | | | | |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | | | | |
|----------------|-------------------|-------------------|----------------------|---------------|------------|----------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|----------------------|-------|------|------|------|------|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | | | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | | | |
| XLIII. | 52,6 perc | Kin-diKav (dimer) | C50H47O24 | 1031,2452 | 4,7 | 0,2 | n.v. | 0,0 | 0,0 | n.v. | | | | | | | | |
| | | | C25H22O12K | 553,0754 | -1,5 | 0,8 | n.v. | -1,9 | 0,7 | n.v. | | | | | | | | |
| | | | C25H22O12Na | 537,1014 | 0,4 | 0,4 | n.v. | 0,6 | 0,7 | n.v. | | | | | | | | |
| | | | Kin-diKav* | C25H23O12 | 515,1195 | 0,0 | -0,2 | - | 0,2 | 0,2 | -0,4 | | | | | | | |
| | | | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | - | -0,3 | -1,1 | - | 0,0 | 1,4 | | | | | | | |
| | | | Kin-Kav-H2O | C16 H15 O8 | 335,0772 | - | 0,3 | 3,6 | - | -0,6 | 0,3 | | | | | | | |
| | | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | 1,6 | 4,7 | - | 1,6 | 2,6 | | | | | | | |
| | | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | 2,2 | 3,9 | - | 2,2 | 3,4 | | | | | | | |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 1,2 | 2,9 | - | 1,7 | 2,3 | | | | | | | | |
| XLV. | 54,4 perc | | C50H46O24Na | 1053,2282 | 0,3 | 1,7 | n.v. | - | 1,5 | n.v. | | | | | | | | |
| | | | Kin-diKav (dimer) | C50H47O24 | 1031,2463 | 0,5 | 0,5 | n.v. | 0,9 | 0,8 | n.v. | | | -0,2 | -1,1 | n.v. | | |
| | | | | C25H22O12Na | 537,1014 | 0,2 | 0,9 | n.v. | 0,4 | 0,4 | n.v. | | | | | | | |
| | | | | Kin-diKav* | C25H23O12 | 515,1195 | 0,4 | 0,2 | - | 0,2 | 0,0 | - | -0,5 | -1,0 | -3,4 | -0,6 | 14,6 | - |
| | | | | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | -0,3 | 0,6 | 2,0 | - | 0,0 | 1,1 | | 1,1 | 1,4 | | 0,3 | -0,6 |
| | | | | Kin-Kav-H2O | C16 H15 O8 | 335,0772 | - | 0,6 | 2,4 | - | 0,3 | -0,3 | | | -0,6 | | | |
| | | | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | 3,7 | 1,6 | 3,1 | - | 1,6 | 2,6 | | -11,5 | -0,6 | | -1,6 | 1,0 |
| | | | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | 1,1 | 2,2 | 1,7 | - | 1,7 | 3,4 | | -6,1 | - | | | -1,7 |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 1,7 | 5,2 | - | -1,2 | 4,0 | | | | | | | | |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (<i>m/z</i>) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | |
|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|---------------|-------|--|----------------------|-------|--|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | |
| 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | | | | |
| XLVIII. | 59,1 perc | Kin-diKav (dimer) | C50H47O24 | 1031,2463 | 0,4 | 0,7 | n.v. | 1,0 | 0,6 | n.v. | | | | | |
| | | | C25H22O12K | 553,0754 | 0,7 | 0,5 | n.v. | - | 1,9 | n.v. | | | | | |
| | | | C25H22O12Na | 537,1014 | 0,9 | 0,4 | n.v. | - | 0,0 | n.v. | | | | | |
| | | Kin-diKav* | C25H23O12 | 515,1195 | 0,4 | 0,0 | -0,4 | 0,2 | 0,0 | -2,7 | | | | | |
| | | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | -0,3 | -0,3 | 1,1 | - | 0,0 | -0,3 | | | | | |
| | | Kin-Kav-H2O | C16 H15 O8 | 335,0772 | - | 0,6 | 4,8 | - | -0,3 | 2,4 | | | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | 1,0 | 2,6 | - | 1,0 | 1,0 | | | | | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | 1,7 | 2,8 | - | 1,1 | 1,1 | | | | | |
| | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 1,7 | 2,9 | - | 1,2 | 1,7 | | | | | | |
| LI. | 62,0 perc | Kin-Kav- <i>p</i> Kum* | C25H23O11 | 499,1246 | 0,1 | - | - | 0,9 | - | - | | | | | |
| | | Kin- <i>p</i> Kum | C16H17O8 | 337,0929 | - | 1,5 | 1,8 | - | 0,2 | 7,3 | | | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | 6,9 | 1,5 | - | 1,6 | 0,6 | | | | | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | 1,1 | -15,6 | - | 2,3 | - | | | | | |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 1,3 | 17,2 | - | 3,2 | 2,7 | | | | | |
| | | <i>p</i> Kum | C9H7O3 | 163,0401 | - | 2,6 | 6,6 | - | 1,2 | 2,3 | | | | | |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|---------------|-------|-----|----------------------|-------|-----|--|--|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | | |
| LII. | 63,1 perc | Kin-Fer-Kav (dimer) | C52H51O24 | 1059,2776 | 0,1 | 0,5 | n.v. | 0,0 | 0,2 | n.v. | | | | | | | |
| | | | C26H24O12K | 567,0910 | 0,9 | 0,4 | n.v. | 0,9 | 0,2 | n.v. | | | | | | | |
| | | | C26H24O12Na | 551,1170 | -0,4 | 0,6 | n.v. | -0,4 | 0,7 | n.v. | | | | | | | |
| | | Kin-Fer-Kav* | C26H25O12 | 529,1351 | 0,1 | -0,2 | - | 0,2 | 0,0 | - | | | | | | | |
| | | Kin-Fer | C17H19O9 | 367,1035 | - | 0,6 | 0,6 | - | 0,0 | -0,8 | | | | | | | |
| | | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | - | 0,6 | 1,4 | - | - | - | | | | | | | |
| | | Kin-Fer-H2O | C17 H17 O8 | 349,0929 | - | 3,5 | -3,6 | - | 0,6 | -0,3 | | | | | | | |
| | | Kin-Kav-H2O | C16 H15 O8 | 335,0772 | - | -0,5 | 18,8 | - | -0,9 | 2,4 | | | | | | | |
| | | Fer | C10H9O4 | 193,0506 | - | 4,8 | 3,7 | - | 0,5 | 4,7 | | | | | | | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | 6,3 | 4,4 | - | 1,7 | 3,4 | | | | | | | |
| | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 1,7 | 4,1 | - | 1,7 | 3,5 | | | | | | | | |

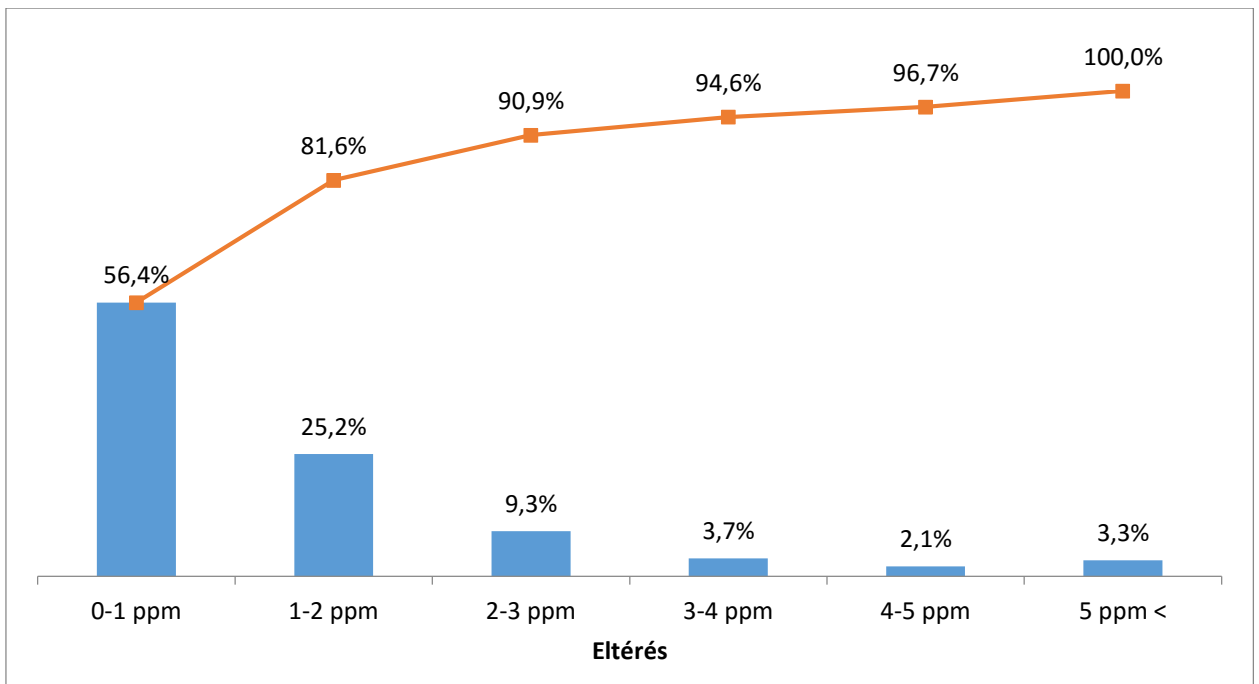
| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------------|---------------|-------|------|---------------|-------|-------|---------------|-------|-----|----------------------|-------|-----|--|--|--|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | | | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | | | |
| LIII. | 64,1 perc | | C26H24O12K | 567,0910 | - | 2,4 | n.v. | - | 5,0 | n.v. | | | | | | | | |
| | | | C26H24O12Na | 551,1170 | - | 0,4 | n.v. | - | 0,4 | n.v. | | | | | | | | |
| | | Kin-Fer-Kav* | C26H25O12 | 529,1351 | 0,2 | -0,2 | - | 0,0 | -0,8 | - | | | | | | | | |
| | | Kin-Fer | C17H19O9 | 367,1035 | - | 0,5 | 1,6 | - | 0,3 | -1,4 | | | | | | | | |
| | | Kin-Kav-H2O | C16 H15 O8 | 335,0772 | - | -0,6 | 17,6 | - | 0,0 | -21,2 | | | | | | | | |
| | | Fer | C10H9O4 | 193,0506 | - | - | 3,1 | - | 0,5 | 3,6 | | | | | | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | - | -7,9 | - | -1,6 | - | | | | | | | | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | -0,6 | - | - | - | -4,5 | | | | | | | | |
| | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 1,7 | 4,0 | - | 1,7 | -23,0 | | | | | | | | | |
| LIV. | 65,8 perc | Kin-Fer-Kav* | C26H25O12 | 529,1351 | 0,4 | 1,1 | - | 0,0 | 0,2 | - | | | | | | | | |
| | | Kin-Fer | C17H19O9 | 367,1035 | 0,5 | -0,3 | 4,9 | - | -0,3 | 2,7 | | | | | | | | |
| | | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | - | 2,5 | -4,8 | - | -0,6 | 2,3 | | | | | | | | |
| | | Fer | C10H9O4 | 193,0506 | - | 1,0 | 3,1 | - | 6,2 | - | | | | | | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | - | -2,1 | - | 1,6 | 2,6 | | | | | | | | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | - | -4,5 | - | 1,1 | 5,6 | | | | | | | | |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 2,9 | 6,4 | - | 1,2 | -1,2 | | | | | | | | |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | |
|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|---------------|-------|-----|----------------------|-------|-----|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 |
| LV. | 68,7 perc | C52H51O24 | 1059.2776 | -5,2 | -4,8 | n.v. | -5,0 | -4,6 | n.v. | | | | | | |
| | | C26H24O12K | 567,0910 | - | 1,5 | n.v. | - | 1,1 | n.v. | | | | | | |
| | | C26H24O12Na | 551,1171 | 0,5 | 1,1 | n.v. | 2,4 | 0,0 | n.v. | | | | | | |
| | | Kin-Fer-Kav* | C26H25O12 | 529,1351 | 0,2 | 0,2 | 0,0 | -0,4 | 0,0 | - | | | | | |
| | | Kin-Fer | C17H19O9 | 367,1035 | - | 1,1 | 15,8 | - | - | 5,2 | | | | | |
| | | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | - | -0,6 | -9,1 | - | - | - | | | | | |
| | | Fer | C10H9O4 | 193,0506 | - | - | 3,6 | - | - | -1,0 | | | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | 2,6 | -6,8 | - | - | - | | | | | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | 2,2 | 11,2 | - | - | - | | | | | |
| Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 0,6 | 5,2 | - | 1,2 | 0,6 | | | | | | | |
| LVI. | 69,7 perc | C26H24O12K | 567,0910 | 0,0 | 0,8 | n.v. | - | 0,9 | n.v. | | | | | | |
| | | C26H24O12Na | 551,1171 | -1,6 | 0,4 | n.v. | -1,3 | -0,2 | n.v. | | | | | | |
| | | Kin-Fer-Kav* | C26H25O12 | 529,1351 | 0,0 | 1,1 | 6,2 | - | 0,4 | - | | | | | |
| | | Kin-Fer | C17H19O9 | 367,1035 | - | -1,1 | 0,0 | - | 0,3 | -5,2 | | | | | |
| | | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | - | - | 0,8 | - | 0,0 | 1,7 | | | | | |
| | | Fer | C10H9O4 | 193,0506 | - | 2,6 | 16,1 | - | - | - | | | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | - | - | 7,9 | - | 1,0 | 3,7 | | | | | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | - | - | -1,1 | - | 1,1 | -4,5 | | | | | |
| | | Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | - | 0,6 | -2,9 | - | 1,7 | 4,0 | | | | | |

| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------------|---------------|-------|------|---------------|-------|------|---------------|-------|--|----------------------|-------|--|--|--|--|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | | | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | | Profilozás | MS/MS | | | | |
| 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | 140 | 240 | 140 | | | | | | | |
| LVII. | 75,0 perc | Kin-DMeFah-Kav* | C27H27O12 | 543,1508 | 0,2 | -0,4 | - | -1,7 | -1,3 | 6,4 | | | | | | | | |
| | | Kin-DMeFah | C18H21O9 | 381,1191 | | 0,5 | - | | 1,6 | -6,6 | | | | | | | | |
| | | [M-C10H8O3]- | C17H19O9 | 367,1035 | | | | | 0,3 | 1,1 | | | | | | | | |
| | | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | | | | | 2,5 | | | | | | | | | |
| | | [M-C10H10O4]- | C17H17O8 | 349,0929 | | | | | 0,9 | -18,6 | | | | | | | | |
| | | Kin-Kav-H2O | C16H15O8 | 335,0772 | | | | | | -10,4 | | | | | | | | |
| | | DMeFah | C11H11O4 | 207,0657 | | 1,0 | -22,7 | | 1,0 | -0,5 | | | | | | | | |
| | | [M-C17H18O8]- | C10H9O4 | 193,0506 | | | | | | -3,1 | 12,4 | | | | | | | |
| | | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | | | | | | -4,7 | - | | | | | | | |
| | | Kav | C9H7O4 | 179,0350 | | | | | | 1,7 | - | | | | | | | |
| Kin-H2O | C7H9O5 | 173,0455 | | | | | | -0,6 | | 0,0 | -2,9 | | | | | | | |

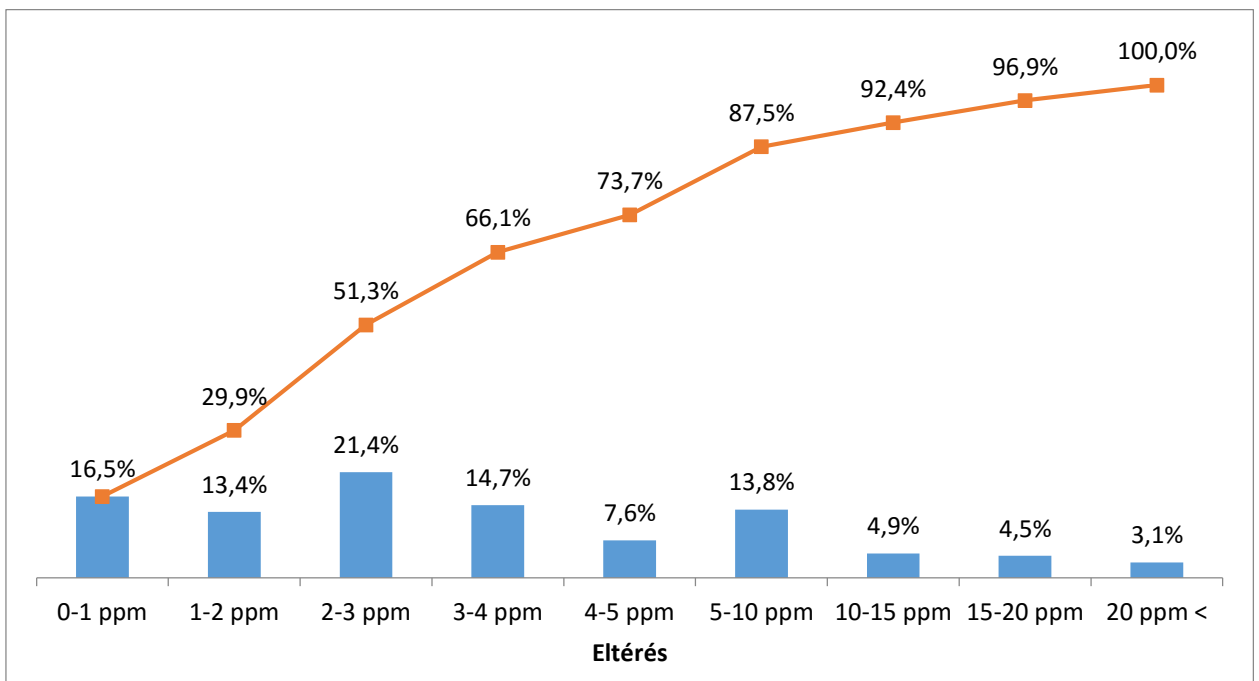
| Retenciósi idő | Diagnosztikus ion | Ion összegképlet | Elméleti tömeg (m/z) | Zöld kávébab | | | | | | Kajszi | | | | | |
|----------------|--|------------------|----------------------|---------------|-------|-----|---------------|-------|-----|---------------|-------|-----|----------------------|-------|-----|
| | | | | Arabica | | | Robusta | | | Preventa | | | 'Gönci magyarkajszi' | | |
| | | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | | Eltérés (ppm) | | |
| | | | | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 | Profilozás | MS/MS | 140 |
| LVIII. | 75,3 perc | | | | | | | | | | | | | | |
| | Kin-DMeFah-Kav* | C27H26O12Na | 565,1327 | -0,3 | n.v. | | -1,9 | n.v. | | | | | | | |
| | | C27H27O12 | 543,1508 | -0,9 | -2,4 | - | 0,2 | -0,4 | - | | | | | | |
| | Kin-DMeFah | C18H21O9 | 381,1191 | -1,8 | - | | 1,3 | 10,0 | | | | | | | |
| | [M-C10H8O3]- | C17H19O9 | 367,1035 | | | | 0,5 | 2,2 | | | | | | | |
| | Kin-Kav | C16H17O9 | 353,0878 | 9,3 | - | | | | | | | | | | |
| | [M-C10H10O4]- | C17H17O8 | 349,0929 | | | | | 1,1 | | | | | | | |
| | DMeFah | C11H11O4 | 207,0662 | -1,0 | 13,0 | | | -10,1 | | | | | | | |
| | [M-C ₁₇ H ₁₈ O ₈]- | C10H9O4 | 193,0506 | | | | -1,6 | 1,0 | | | | | | | |
| | Kin | C7H11O6 | 191,0561 | | | | | -8,9 | | | | | | | |
| | Kin-H ₂ O | C7H9O5 | 173,0455 | -1,2 | 35,3 | | -1,2 | -7,5 | | | | | | | |

* MS/MS vizsgálatnak alávetett diagnosztikus ion, n,v,: nem vizsgált, "-" nem kimutatható, DMeFah: dimetoxi-fahéjsav; Fer: ferulasav; Kav: kávésav; Kin: kinasav; Kin-diKav: kinasav-O-dikávésav észter; Kin-DMeFah: kinasav-O-dimetoxi-fahéjsav észter; Kin-DMeFah-Kav: kinasav-O-dimetoxi-fahéjsav, O-kávésav észter; Kin-Fer: kinasav-O-ferulasav észter; Kin-Fer-H₂O: dehidrokinasav-O-ferulasav észter; Kin-Fer-Kav: kinasav-O-ferulasav, O-kávésav észter; Kin-H₂O: dehidrokinasav; Kin-Kav: kinasav-O-kávésav észter; Kin-Kav-H₂O: dehidrokinasav-O-kávésav észter; Kin-Kav-pKum: kinasav-O-kávésav, O-p-kumársav észter; Kin-pKum: kinasav-O-p-kumársav észter; pKum: p-kumársav észter.



M4. ábra: A kávé és kajszigümölcs minták kinsav-*O*-hidroxi-fahéjsav HPLC-ESI-QToF-MS profilozási mérési adatainak (-140 és -210 V) statisztikája: az elméleti és mért monoizotópos tömegek eltérése.

Az M3. táblázatban szereplő összes profilozási (-140 V és -240 V) eredmények pontossága (eltérések) láthatóak az ábrán, melyeket hat kategóriába csoportosítottam és gyakoriságukat % fejeztem ki. A piros vonal az egymás melletti kategóriák kumulatív összege.



M5. ábra: OA kávé és kajszigümölcs minták kinsav-*O*-hidroxi-fahéjsav HPLC-ESI-qToF-MS/MS mérési adatainak (MS/MS -140 V) statisztikája: az elméleti és mért monoizotópos tömegek eltérése.

M6. táblázat: A kinsav-O-hidroxi-fahéjsav HPLC-ESI-qToF-MS/MS mérési módszer kávékivontban mért teljesítmény jellemzői

| Komponens | Retenciósi idő perc | Csúcs | | | Retenciósi faktor <i>k</i> | Csúcsszimmetria faktor <i>A_s</i> | Elméleti tényérszám <i>N</i> | Felbontás <i>R_s</i> | Jel/zaj arány <i>S/N</i> |
|-----------------------------|------------------------|-----------|----------|-----------|-------------------------------|--|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| | | Terület | Magasság | Szélesség | | | | | |
| TIC | | | | | | | | | |
| <i>Kin-3-Kav</i> | 14,914 | 22554012 | 2512815 | 0,65 | 3,7 | 0,9 | 76342,0 | 38,4 | 80,7 |
| <i>Kin-5-Kav</i> | 23,365 | 216308757 | 11916648 | 0,63 | 6,4 | 1,3 | 38834,0 | 24,5 | 382,7 |
| <i>Kin-4-Kav</i> | 23,834 | 55353315 | 4468720 | 0,67 | 6,5 | 1,4 | 72944,0 | 1,1 | 143,5 |
| <i>Kin-(4-Fer</i> | 25,041 | 2951183 | 232053 | 0,54 | 6,9 | 0,8 | 112561,0 | 3,7 | 7,5 |
| <i>Kin-(5)-Fer</i> | 31,234 | 1291172 | 71733 | 0,65 | 8,9 | 1,8 | 118610,0 | 1,0 | 2,3 |
| <i>Kin-(4-Fer</i> | 34,408 | 4726378 | 394495 | 0,63 | 9,9 | 1,2 | 231995,0 | 9,8 | 12,7 |
| <i>Kin-(5)-Fer</i> | 35,816 | 73990983 | 5243016 | 0,98 | 10,3 | 1,1 | 163228,0 | 4,4 | 168,4 |
| <i>Kin-(4,5)-diKav</i> | 52,583 | 38797210 | 3298892 | 0,83 | 15,6 | 1,1 | 531712,0 | 41,6 | 105,9 |
| <i>Kin-(3)-Kav, (4)-Fer</i> | 54,394 | 36141568 | 2633044 | 0,96 | 16,2 | 1,0 | 422414,0 | 5,8 | 84,6 |
| <i>Kin-(4)-Kav, (5)-Fer</i> | 59,088 | 38816780 | 2865238 | 1,03 | 17,7 | 1,4 | 586021,0 | 14,6 | 92,0 |
| <i>Kin-Kav-pKum</i> | 63,112 | 5144421 | 296262 | 0,92 | 19,0 | 1,1 | 375174,0 | 3,3 | 9,5 |
| <i>Kin-(3)-Kav, (4)-Fer</i> | 65,772 | 3364811 | 265679 | 0,54 | 19,8 | 1,1 | 721306,0 | 2,4 | 8,5 |
| <i>ismeretlen</i> | 68,880 | 36359254 | 2261372 | 0,84 | 20,8 | 0,9 | 479029,0 | 8,8 | 72,6 |
| <i>Kin-(4)-Kav, (5)-Fer</i> | 69,684 | 4749131 | 304399 | 0,76 | 21,1 | 1,4 | 497418,0 | 2,0 | 9,8 |
| BPC | | | | | | | | | |
| <i>Kin-3-Kav</i> | 14,920 | 5435709 | 654474 | 0,29 | 3,7 | 0,9 | 76327,0 | 16,3 | 61,3 |
| <i>Kin-5-Kav</i> | 23,370 | 39884902 | 1867892 | 0,60 | 6,4 | 1,4 | 25344,0 | 21,0 | 175,1 |
| <i>Kin-4-Kav</i> | 23,840 | 11863723 | 970541 | 0,44 | 6,5 | 1,5 | 53051,0 | 0,9 | 91,0 |
| <i>Kin-(4-Fer</i> | 34,414 | 713691 | 95587 | 0,22 | 9,9 | 1,1 | 499218,0 | 23,9 | 9,0 |
| <i>Kin-(5)-Fer</i> | 35,822 | 18407842 | 1231738 | 0,56 | 10,3 | 1,1 | 137175,0 | 4,8 | 115,4 |
| <i>Kin-(4,5)-diKav</i> | 52,588 | 8168082 | 770845 | 0,39 | 15,6 | 1,0 | 566198,0 | 50,3 | 72,2 |
| <i>Kin-(3)-Kav, (4)-Fer</i> | 54,399 | 7280040 | 611970 | 0,42 | 16,2 | 1,0 | 518580,0 | 6,2 | 57,4 |
| <i>Kin-(4)-Kav, (5)-Fer</i> | 59,116 | 8403599 | 735697 | 0,42 | 17,7 | 1,1 | 643845,0 | 15,8 | 69,0 |

| Komponens | Retenciósi idő perc | Csúcs | | | Retenciósi faktor <i>k</i> | Csúcsszimmetria faktor <i>A_s</i> | Elméleti tényérszám <i>N</i> | Felbontás <i>R_s</i> | Jel/zaj arány <i>S/N</i> |
|-----------------------------|------------------------|----------|----------|----------------|-------------------------------|--|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| | | Terület | Magasság | Szélesség | | | | | |
| EIC | | | | Kin-Kav | 353,0787 m/z | | | | |
| <i>Kin-3-Kav</i> | 14,920 | 9962779 | 1121719 | 0,69 | 3,7 | 0,9 | 78406,0 | 140,0 | 3377,2 |
| <i>Kin-5-Kav</i> | 23,370 | 66932469 | 3480423 | 0,67 | 6,4 | 1,3 | 33266,0 | 23,3 | 10478,6 |
| <i>Kin-4-Kav</i> | 23,840 | 22420605 | 1753112 | 0,81 | 6,5 | 1,5 | 74491,0 | 1,1 | 5278,1 |
| <i>Ki-3,5-Kav</i> | 52,566 | 1790041 | 142941 | 0,98 | 15,6 | 1,2 | 519503,0 | 89,6 | 430,4 |
| <i>Kin-(3,4)-diKav</i> | 54,399 | 7367859 | 516314 | 1,05 | 16,2 | 1,0 | 424447,0 | 5,9 | 1554,5 |
| <i>Kin-(4,5)-diKav</i> | 59,094 | 8165533 | 588832 | 1,10 | 17,7 | 1,5 | 542152,0 | 14,3 | 1772,8 |
| <i>Kin-(3)-Kav, (4)-Fer</i> | 65,778 | 370456 | 23992 | 1,14 | 19,8 | 1,2 | 529664,0 | 19,6 | 72,2 |
| <i>Kin-(4)-Kav, (5)-Fer</i> | 69,668 | 787917 | 41862 | 1,36 | 21,0 | 2,1 | 413708,0 | 9,8 | 126,0 |
| EIC | | | | Kin | 191,0561 m/z | | | | |
| <i>Kin-3-Kav</i> | 14,898 | 2183735 | 223586 | 0,81 | 3,7 | 1,0 | 71390,0 | 71,0 | 174,6 |
| <i>Kin-5-Kav</i> | 23,370 | 47658770 | 2069952 | 1,72 | 6,4 | 1,8 | 29082,0 | 22,0 | 1616,1 |
| <i>Kin-(5)-Fer</i> | 35,822 | 8822924 | 554385 | 1,19 | 10,3 | 1,1 | 129736,0 | 26,3 | 432,8 |
| <i>Ki-3,5-Kav</i> | 52,588 | 253992 | 18367 | 0,96 | 15,6 | 1,1 | 493545,0 | 48,1 | 14,3 |
| <i>Kin-(3,4)-diKav</i> | 54,399 | 1947135 | 131029 | 1,03 | 16,2 | 1,1 | 380965,0 | 5,6 | 102,3 |
| <i>Kin-(4,5)-diKav</i> | 59,094 | 511993 | 34940 | 1,05 | 17,7 | 1,8 | 467264,0 | 13,4 | 27,3 |
| <i>Kin-(3)-Kav, (4)-Fer</i> | 65,778 | 146594 | 9688 | 0,94 | 19,8 | 1,2 | 508918,0 | 18,7 | 7,6 |
| <i>Kin-(4)-Kav, (5)-Fer</i> | 69,668 | 103680 | 5352 | 0,94 | 21,0 | 2,2 | 490028,0 | 10,1 | 4,2 |

A teljesítmény jellemzők számításához a t_0 a DAD alapján állapítottam, mely 3,16 perc volt-, az oszlop paramétereit pedig: 150 mm hosszú, 2,1 μm belső töltettel.

M7. táblázat: *A kajszigümölcsökben előforduló flavonoid-származékok profilozási eredményei (2010-2011).*

| Fajta | Évjárat | Pro trimer 4,5 perc | Pro dimer 17,5 perc | Kat 18,7 perc | Pro trimer 20,4 perc | Pro dimer 21,4 perc | Cia-3-Glü 22,7 perc | epiKat 23,7 perc | Cia-3-Rut 23,9 perc | Pro trimer 26,2 perc | Pro trimer 26,7 perc |
|-----------------------|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1/15 hibrid | 2010 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | ✓ |
| | 2011 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | ✓ |
| 7/1 hibrid | 2010 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | 2011 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Ananasnij cvurpinskij | 2010 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | ✓ |
| | 2011 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Banaesa 4/11 | 2010 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | 2011 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 'Goldrich' | 2010 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | 2011 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 'Gönci magyarkajszai' | 2010 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | ✓ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | 2011 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Preventa | 2010 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| | 2011 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ✓ | <input checked="" type="checkbox"/> |

Pro trimer: procianidin trimer; Pro dimer: procianidin dimer; Kat: (+)-katechin; Cia-Rut: keracianin (cianidin-3-O-rutinozid); epiKat: (-)-epikatechin;
 Cia-Glü: kuromanin (cianidin-3-O-glükózid); Kve-Hex-Hex: kvercetin-dihexozid; Kem-dHex-Hex-Hex: kempferol-dezoxihexozil-dihexozid;
 Kve-dHex-Hex: kvercetin-dezoxihexozil-hexozid; Rutin: (kvercetin-3-O-rutinozid); Kve-3-Glü: kvercetin-3-O-glükózid; Kem-3-Rut: kempferol-3-O-rutinozid;
 Kve-Hex-Mal: kvercetin-(3)-O-(glükózil)-(6"-O-(malonát); Kem-3-Glü: kempferol-3-O-glükózid; Nar-Hex: naringenin-(7)-O-(glükózid);
 Kve-3-Glü-6"-Ace: kvercetin-3-O-glükózil-6"-O-acetát; Kve-Hex-Ace: kvercetin-hexozil-acetát.

: jellemző diagnosztikus ionok ([M+H]⁺, Y₀⁺, Y₁⁺, stb.) és Na⁺ addukt; ✓: jellemző diagnosztikus ionok ([M+H]⁺, Y₀⁺, Y₁⁺, stb.); ✓: néhány jellemző diagnosztikus ion.

| Fajta | Évjárat | Pro dimer 27,8 perc | Pro trimer 30 perc | Kve-dHex-Hex 32,8 perc | Rutin 33,4 perc | Kve-3-Glü 34,5 perc | Kve-Hex-Mal 36 perc | Kem-3-Rut 37 perc | Nar-Hex 37,4 perc | Kem-Hex 38,5 perc | Kve-3-Glü-6"Ace 39,4 perc |
|------------------------|---------|------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| 1/15 hibrid | 2010 | ✓ | . | ☑ | ☑ | ☑ | ☑ | ☑ | ✓ | ☑ | ☑ |
| | 2011 | ✓ | . | ☑ | ☑ | ☑ | ☑ | ☑ | ✓ | ☑ | ☑ |
| 7/1 hibrid | 2010 | ✓ | . | ☑ | ☑ | ☑ | . | ☑ | ✓ | . | ☑ |
| | 2011 | ✓ | . | ☑ | ☑ | ☑ | . | ☑ | ✓ | . | ☑ |
| Ananasnij cvurpinszkij | 2010 | ✓ | . | ✓ | ☑ | ☑ | . | ☑ | . | . | ☑ |
| | 2011 | ✓ | . | ☑ | ☑ | ☑ | . | ☑ | ✓ | . | ☑ |
| Banaesa 4/11 | 2010 | ✓ | ☑ | ✓ | ☑ | ☑ | . | ☑ | ✓ | . | ☑ |
| | 2011 | . | . | . | ☑ | ☑ | . | ☑ | ☑ | ✓ | ☑ |
| 'Goldrich' | 2010 | ✓ | ✓ | . | ☑ | ✓ | . | ☑ | . | . | ☑ |
| | 2011 | ✓ | . | . | ☑ | ☑ | . | ☑ | ✓ | . | ☑ |
| 'Gönci magyarkajszli' | 2010 | . | . | ✓ | ☑ | ☑ | . | ☑ | ✓ | . | ☑ |
| | 2011 | ☑ | . | . | ☑ | ☑ | ✓ | ☑ | ✓ | . | ☑ |
| Preventa | 2010 | ✓ | ☑ | ✓ | ☑ | ☑ | ☑ | ☑ | ✓ | . | ☑ |
| | 2011 | ✓ | ☑ | . | ☑ | ☑ | . | ☑ | . | . | ☑ |

Pro trimer: procianidin trimer; Pro dimer: procianidin dimer; Kat: (+)-katechin; Cia-Rut: keracianin (cianidin-3-O-rutinozid); epiKat: (-)-epikatechin;

Cia-Glü: kuromanin (cianidin-3-O-glükózid); Kve-Hex-Hex: kvercetin-dihexozid; Kem-dHex-Hex-Hex: kempferol-dezoxihexozil-dihexozid;

Kve-dHex-Hex: kvercetin-dezoxihexozil-hexozid; Rutin: (kvercetin-3-O-rutinozid); Kve-3-Glü: kvercetin-3-O-glükózid; Kem-3-Rut: kempferol-3-O-rutinozid;

Kve-Hex-Mal: kvercetin-(3)-O-(glükózil)-(6"-O-(malonát); Kem-3-Glü: kempferol-3-O-glükózid; Nar-Hex: naringenin-(7)-O-(glükózid);

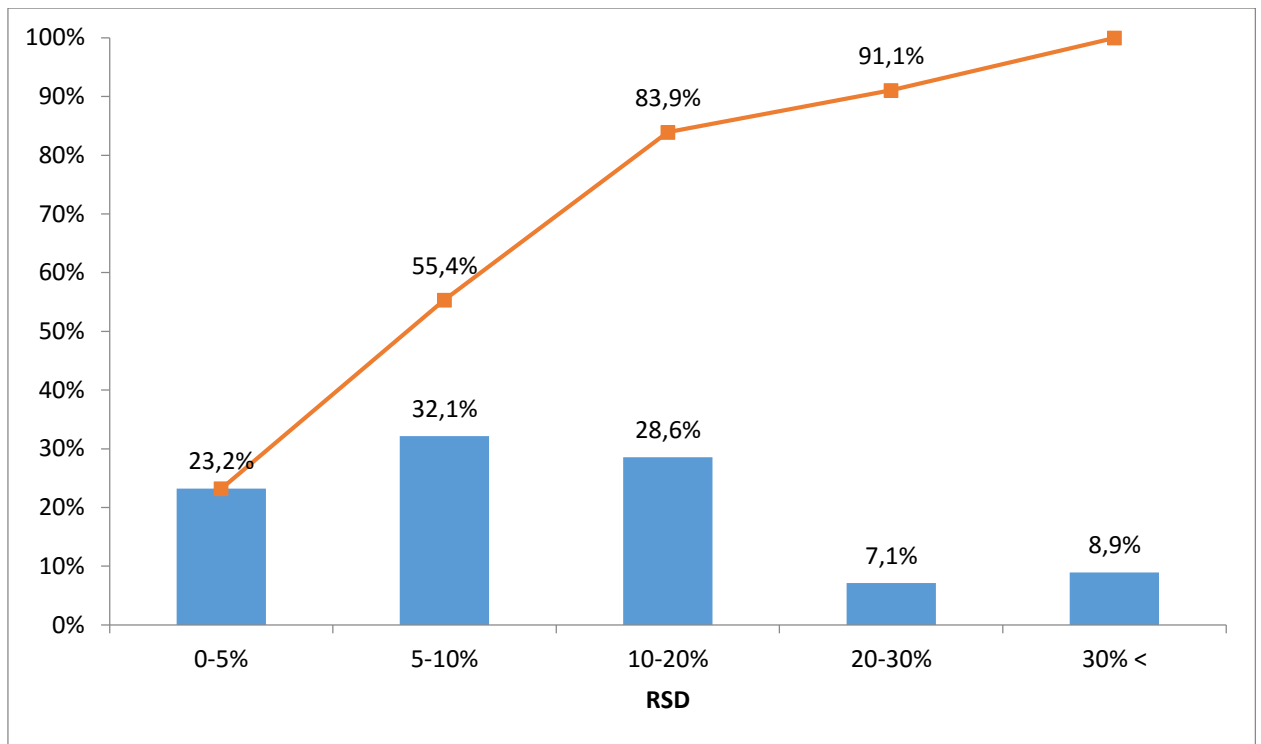
Kve-3-Glü-6"-Ace: kvercetin-3-O-glükózil-6"-O-acetát; Kve-Hex-Ace: kvercetin-hexozil-acetát; Dai: daidzein (kísérő sztenderd).

☐: jellemző diagnosztikus ionok ($[M+H]^+$, Y_0^+ , Y_1^+ , stb.) és Na^+ addukt; ✓: jellemző diagnosztikus ionok ($[M+H]^+$, Y_0^+ , Y_1^+ , stb.); ✓: néhány jellemző diagnosztikus ion.

M18. táblázat: *A kajszi gyümölcsökben előforduló kinasav-O-hidroxi-fahéjsavak profilozási eredményei (2010-2011).*

| Kajszi genotípus | Évjárat | II. | III. | IV. | V. |
|------------------------------|---------|---------------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| | | Kin-(3)-(cisz)-Kav 11,8 perc | Kin-3-Kav 13,1 perc | Kin-(3)-(cisz)-pKum 17,3 perc | Kin-(3)-pKum 18,4 perc |
| 1/15 hibrid | 2010 | Kin, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin, pKum, Kin-pKum |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin-pKum |
| 7/1 hibrid | 2010 | Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | pKum, Kin-pKum |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | | Kin-pKum |
| 'Ananasznij cjurpinszkij' | 2010 | Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin-pKum |
| | 2011 | Kin, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | | Kin-pKum |
| Banaesa 4/11 | 2010 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin, pKum, Kin-pKum |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | pKum, Kin-pKum |
| 'Goldrich' | 2010 | Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin, pKum, Kin-pKum |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | | pKum, Kin-pKum |
| 'Gönci magyarkajsi' | 2010 | Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin-pKum |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin-pKum |
| Preventa | 2010 | Kin, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin-pKum |
| | 2011 | Kin, Kin-Kav | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-pKum | Kin-pKum |

| Kajszi Genotípus | Évjá- r t | IX. | X. | XIII. | XXII. | XLV. |
|------------------------------|--------------|------------------------|---|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | Kin-5-Kav 21,3 perc | Kin-4-Kav 22,5 perc | Kin-(3)- Fer 23,1 perc | Kin-(4)- pKum 28,1 perc | Kin-(3,4)-diKav 53,0 perc |
| 1/15 hibrid | 2010 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | - | Kin-diKav |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | - | Kin-diKav |
| 7/1 hibrid | 2010 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | Kin-pKum | - |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | Kin-pKum | Kin-diKav |
| 'Ananasznij cjurpinszkij' | 2010 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | - | - |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | - | - |
| Banaesa 4/11 | 2010 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | Kin-H ₂ O, pKum | - |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Kin-Fer | Kin-H ₂ O, pKum | - |
| 'Goldrich' | 2010 | Kin, Kav, - Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | Kin-pKum | Kav, Kin-diKav |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Kin-Fer | Kin-pKum | Kin-diKav |
| 'Gönci magyarkajszi' | 2010 | Kin, Kav, Kin- Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | Kin-pKum | - |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | - | Kin-diKav |
| Preventa | 2010 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | - | Kin-Kav, Kin- diKav |
| | 2011 | Kin, Kav, Kin-Kav | Kin-H ₂ O, Kin, Kav, Kin- Kav | Fer, Kin- Fer | Kin-pKum | - |

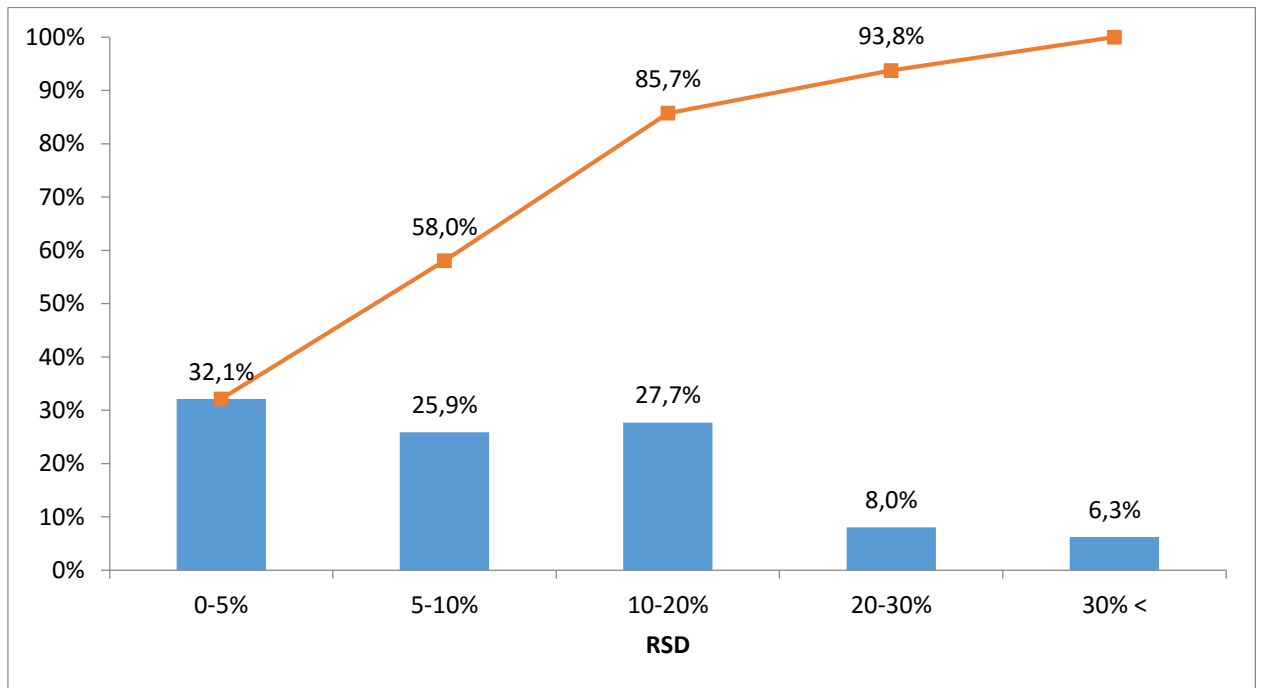


M9. ábra: A kajszigenetípus készlet 2010-es polifenol mennyiségi HPLC-ESI-QqQ-MS/MS mérési eredményeinek RSD%-ainak statisztikája.

M10. táblázat: A kajszi gyümölcsök 2010-2011-es fő polifenol mennyiségi eredményei.
Kipirosítva a RSD 30 meghaladó értékeket jelöltem.

| Kajszi fajta | Évjárat | Neoklorogénsav mg/100 g friss tömeg | | | (+)-katechin mg/100 g friss tömeg | | | Klorogénsav mg/100 g friss tömeg | | | | | |
|-----------------------------|--------------|--|--------|--------------|--------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|--------------|-------|-------|--------------|--------------|
| | | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | | | |
| 1/15 hibrid | 2010 | 21,99 | 20,88 | 1,57 | 7,5% | 0,38 | 0,37 | 0,01 | 2,0% | 2,70 | 2,43 | 0,38 | 15,6% |
| | | 19,77 | | | | 0,37 | | | | 2,16 | | | |
| | 2011 | 23,85 | 23,74 | 0,16 | 0,7% | 2,65 | 2,43 | 0,31 | 12,9% | 2,65 | 2,55 | 0,15 | 5,8% |
| | | 23,63 | | | | 2,21 | | | | 2,44 | | | |
| | ÁTLAG | 22,31 | 2,02 | 9,1% | | 1,40 | 1,46 | 103,9% | | 2,49 | 0,08 | 3,4% | |
| 7/1 hibrid | 2010 | 23,65 | 21,41 | 3,17 | 14,8% | 8,74 | 7,72 | 1,44 | 18,7% | 11,93 | 11,73 | 0,29 | 2,4% |
| | | 19,16 | | | | 6,70 | | | | 11,53 | | | |
| | 2011 | 29,16 | 30,07 | 1,28 | 4,3% | 9,20 | 9,49 | 0,41 | 4,3% | 11,04 | 11,17 | 0,19 | 1,7% |
| | | 30,97 | | | | 9,78 | | | | 11,30 | | | |
| | ÁTLAG | 25,74 | 6,12 | 23,8% | | 8,60 | 1,25 | 14,5% | | 11,45 | 0,39 | 3,4% | |
| 'Ananasznij cjurpinskij' | 2010 | 6,14 | 5,81 | 0,46 | 8,0% | 3,07 | 2,89 | 0,26 | 8,9% | 3,95 | 3,92 | 0,05 | 1,2% |
| | | 5,48 | | | | 2,71 | | | | 3,88 | | | |
| | 2011 | 13,44 | 13,24 | 0,28 | 2,1% | 4,84 | 4,32 | 0,73 | 17,0% | 4,64 | 4,73 | 0,14 | 2,9% |
| | | 13,04 | | | | 3,80 | | | | 4,83 | | | |
| | ÁTLAG | 9,53 | 5,26 | 55,2% | | 3,61 | 1,01 | 28,0% | | 4,32 | 0,58 | 13,3% | |
| Banaesa 4/11 | 2010 | 24,45 | 23,55 | 1,27 | 5,4% | 4,53 | 4,43 | 0,13 | 2,9% | 4,47 | 4,54 | 0,11 | 2,3% |
| | | 22,66 | | | | 4,34 | | | | 4,62 | | | |
| | 2011 | 104,23 | 95,44 | 12,44 | 13,0% | 16,34 | 15,27 | 1,52 | 10,0% | 14,95 | 14,43 | 0,74 | 5,1% |
| | | 86,64 | | | | 14,19 | | | | 13,90 | | | |
| | ÁTLAG | 59,50 | 50,83 | 85,4% | | 9,85 | 7,66 | 77,8% | | 9,48 | 6,99 | 73,7% | |
| 'Goldrich' | 2010 | 23,85 | 25,09 | 1,75 | 7,0% | 2,48 | 2,62 | 0,19 | 7,4% | 9,43 | 9,82 | 0,56 | 5,7% |
| | | 26,33 | | | | 2,75 | | | | 10,21 | | | |
| | 2011 | 20,71 | 21,39 | 0,96 | 4,5% | 4,75 | 5,04 | 0,40 | 8,0% | 4,68 | 5,15 | 0,67 | 13,0% |
| | | 22,06 | | | | 5,32 | | | | 5,63 | | | |
| | ÁTLAG | 23,24 | 2,62 | 11,3% | | 3,83 | 1,71 | 44,7% | | 7,49 | 3,30 | 44,1% | |
| 'Gönci magyarkajszi' | 2010 | 6,95 | 7,24 | 0,40 | 5,6% | 2,05 | 2,24 | 0,26 | 11,6% | 3,16 | 3,19 | 0,03 | 1,0% |
| | | 7,52 | | | | 2,42 | | | | 3,21 | | | |
| | 2011 | 29,12 | 29,13 | 0,02 | 0,1% | 6,98 | 6,50 | 0,68 | 10,4% | 6,50 | 6,24 | 0,37 | 6,0% |
| | | 29,15 | | | | 6,02 | | | | 5,97 | | | |
| | ÁTLAG | 18,19 | 15,48 | 85,1% | | 4,37 | 3,02 | 69,1% | | 4,71 | 2,16 | 45,8% | |
| Preventa | 2010 | 172,22 | 169,41 | 3,97 | 2,3% | 51,04 | 53,58 | 3,60 | 6,7% | 30,26 | 29,44 | 1,15 | 3,9% |
| | | 166,61 | | | | 56,13 | | | | 28,63 | | | |
| | 2011 | 198,87 | 191,66 | 10,19 | 5,3% | 52,12 | 51,32 | 1,14 | 2,2% | 27,58 | 26,82 | 1,07 | 4,0% |
| | | 184,46 | | | | 50,51 | | | | 26,06 | | | |
| | ÁTLAG | 180,54 | 15,74 | 8,7% | | 52,45 | 1,60 | 3,1% | | 28,13 | 1,85 | 6,6% | |

| Kajszi fajta | Évjárat | (-)-epikatechin | | | | Rutin | | | | Kvercetin-3-O-glükozid | | | |
|------------------------------|---------|----------------------|-------|---------------|--------------|----------------------|-------|---------------|---------------|------------------------|------|---------------|---------------|
| | | mg/100 g friss tömeg | | | | mg/100 g friss tömeg | | | | mg/100 g friss tömeg | | | |
| | | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | |
| 1/15 hibrid | 2010 | 0,17 | 0,14 | 0,04 | 30,7% | 1,99 | 1,85 | 0,19 | 10,10% | 0,2 | 0,17 | 0,05 | 29,30% |
| | | 0,11 | | | | 1,72 | | | | 0,13 | | | |
| | 2011 | 1,20 | 1,19 | 0,01 | 0,6% | 5,37 | 6,2 | 1,18 | 19,10% | 0,81 | 0,78 | 0,04 | 5,60% |
| | | 1,19 | | | | 7,04 | | | | 0,74 | | | |
| ÁTLAG | | 0,66 | 0,74 | 112,1% | | 4,03 | 3,08 | 76,30% | | 0,47 | 0,43 | 91,70% | |
| 7/1 hibrid | 2010 | 4,53 | 3,49 | 1,46 | 41,9% | 3,91 | 3,42 | 0,69 | 20,10% | 0,52 | 0,38 | 0,19 | 50,00% |
| | | 2,46 | | | | 2,94 | | | | 0,25 | | | |
| | 2011 | 8,61 | 9,41 | 1,13 | 12,0% | 9,18 | 11,96 | 3,94 | 32,90% | 0,67 | 0,8 | 0,18 | 23,00% |
| | | 10,21 | | | | 14,75 | | | | 0,93 | | | |
| ÁTLAG | | 6,45 | 4,18 | 64,9% | | 7,69 | 6,04 | 78,50% | | 0,59 | 0,3 | 50,00% | |
| 'Ananasznij cjurpinszkij' | 2010 | 1,90 | 1,72 | 0,26 | 15,3% | 4,98 | 4,62 | 0,51 | 11,10% | 0,33 | 0,29 | 0,05 | 17,40% |
| | | 1,53 | | | | 4,26 | | | | 0,26 | | | |
| | 2011 | 12,86 | 12,30 | 0,79 | 6,4% | 11,12 | 11,5 | 0,53 | 4,60% | 0,53 | 0,55 | 0,04 | 7,00% |
| | | 11,74 | | | | 11,88 | | | | 0,58 | | | |
| ÁTLAG | | 7,01 | 7,48 | 106,8% | | 8,06 | 4,86 | 60,30% | | 0,42 | 0,19 | 43,80% | |
| Banaesa 4/11 | 2010 | 6,14 | 7,00 | 1,22 | 17,4% | 3,4 | 3,51 | 0,16 | 4,40% | 0,19 | 0,2 | 0,01 | 7,00% |
| | | 7,86 | | | | 3,62 | | | | 0,21 | | | |
| | 2011 | 26,25 | 29,13 | 4,08 | 14,0% | 17,2 | 14,61 | 3,66 | 25,10% | 0,57 | 0,52 | 0,07 | 13,40% |
| | | 32,02 | | | | 12,02 | | | | 0,47 | | | |
| ÁTLAG | | 18,07 | 15,66 | 86,7% | | 9,06 | 7,85 | 86,60% | | 0,36 | 0,23 | 64,00% | |
| 'Goldrich' | 2010 | 2,14 | 2,34 | 0,29 | 12,5% | 3,39 | 3,6 | 0,3 | 8,40% | 0,08 | 0,08 | 0 | 2,10% |
| | | 2,55 | | | | 3,81 | | | | 0,08 | | | |
| | 2011 | 12,61 | 13,30 | 0,98 | 7,3% | 7,34 | 6,43 | 1,3 | 20,20% | 0,2 | 0,19 | 0,02 | 10,00% |
| | | 13,99 | | | | 5,51 | | | | 0,17 | | | |
| ÁTLAG | | 7,82 | 7,75 | 99,0% | | 5,01 | 2 | 39,90% | | 0,13 | 0,07 | 55,50% | |
| 'Gönci magyarkajszi' | 2010 | 4,72 | 4,70 | 0,03 | 0,6% | 3,29 | 3,12 | 0,25 | 7,90% | 0,18 | 0,17 | 0,01 | 7,90% |
| | | 4,68 | | | | 2,94 | | | | 0,16 | | | |
| | 2011 | 15,43 | 15,94 | 0,72 | 4,5% | 6,8 | 7,02 | 0,31 | 4,40% | 0,39 | 0,4 | 0,01 | 1,40% |
| | | 16,45 | | | | 7,24 | | | | 0,4 | | | |
| ÁTLAG | | 10,32 | 7,95 | 77,1% | | 5,07 | 2,76 | 54,40% | | 0,28 | 0,16 | 57,80% | |
| Preventa | 2010 | 5,08 | 4,93 | 0,21 | 4,2% | 4,28 | 4,33 | 0,07 | 1,50% | 0,2 | 0,17 | 0,03 | 20,20% |
| | | 4,78 | | | | 4,38 | | | | 0,15 | | | |
| | 2011 | 5,87 | 5,39 | 0,68 | 12,6% | 4,47 | 4,42 | 0,07 | 1,60% | 0,2 | 0,2 | 0 | 1,10% |
| | | 4,91 | | | | 4,37 | | | | 0,2 | | | |
| ÁTLAG | | 5,16 | 0,32 | 6,3% | | 4,38 | 0,07 | 1,50% | | 0,19 | 0,02 | 10,20% | |



M11. ábra: A kajszenotípus készlet 2010-2011-es polifenol mennyiségi HPLC-ESI-Qq-MS/MS mérési eredményeinek RSD%-ainak statisztikája.

M12. táblázat: ‘Gönci magyarkajszi’ gyümölcshéj flavonoid profilozási fél-quantitativ eredményei (csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben kifejezve)

| ‘Gönci magyarkajszi’ héj 2011 | I. Procianidin trimer-I 4,4 perc | | | VI. Procianidin dimer-I 11,4 perc | | | XI. Procianidin dimer-II 12,3 perc | | | XV. Procianidin trimer-II 12,4 perc | | |
|----------------------------------|--|--------|--------------|---|-------|-------------|--|--------|-------------|---|---------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| 1. érési állapot | 0,04 | 0,0016 | 4,0% | 1,0 | 0,084 | 8,0% | 0,61 | 0,0223 | 3,7% | 0,030 | 0,00213 | 7,1% |
| 2. érési állapot | 0,16 | 0,0024 | 1,6% | 5,1 | 0,007 | 0,1% | 1,68 | 0,0051 | 0,3% | 0,066 | 0,00071 | 1,1% |
| 3. érési állapot | 0,20 | 0,0137 | 7,0% | 5,4 | 0,196 | 3,6% | 1,94 | 0,1100 | 5,7% | 0,095 | 0,00669 | 7,1% |
| 4. érési állapot | 0,11 | 0,0388 | 36,6% | 3,9 | 0,224 | 5,7% | 0,98 | 0,0280 | 2,9% | 0,034 | 0,00050 | 1,5% |
| 5. érési állapot | 0,10 | 0,0093 | 9,6% | 3,2 | 0,124 | 3,9% | 0,85 | 0,0324 | 3,8% | 0,034 | 0,00329 | 9,8% |

| ‘Gönci magyarkajszi’ héj 2011 | XVIII. Procianidin trimer-II 13,0 perc | | | XXIII. Procianidin trimer-IV 13,9 perc | | | XIV. Kuromanin (cianidin-3-O-glükozid) 14,5 perc | | | VII. (+)-katechin 14,6 perc | | |
|----------------------------------|--|--------|-------------|--|--------|--------------|---|--------|-------------|-----------------------------------|-------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| 1. érési állapot | 0,40 | 0,0125 | 3,1% | 0,03 | 0,0012 | 4,4% | 0,08 | 0,0065 | 8,2% | 6,4 | 0,052 | 0,8% |
| 2. érési állapot | 1,12 | 0,0154 | 1,4% | 0,17 | 0,0290 | 17,3% | 0,04 | 0,0009 | 2,3% | 7,1 | 2,834 | 39,9% |
| 3. érési állapot | 0,92 | 0,0226 | 2,5% | 0,15 | 0,0088 | 5,9% | 0,08 | 0,0063 | 7,7% | 6,7 | 0,534 | 7,9% |
| 4. érési állapot | 0,62 | 0,0118 | 1,9% | 0,11 | 0,0205 | 19,2% | 0,60 | 0,0460 | 7,7% | 5,3 | 0,322 | 6,1% |
| 5. érési állapot | 0,37 | 0,0075 | 2,0% | 0,07 | 0,0170 | 23,0% | 0,10 | 0,0072 | 6,9% | 4,4 | 0,148 | 3,4% |

| 'Gönci magyarkajszi' héj 2011 | XVI. Procianidin dimer-III | | | XX. Keracianin (cianidin-3-O- rutinozid) | | | XXI. Procianidin dimer-IV | | | XIX. (-)-epikatechin | | |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|-------|--|--------|------|------------------------------|--------|------|-------------------------|-------|-------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 14,7 perc | | | 14,9 perc | | | 15,9 perc | | | 16,0 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,78 | 0,0260 | 3,3% | 0,07 | 0,0010 | 1,4% | 1,15 | 0,0901 | 7,8% | 4,7 | 0,050 | 1,1% |
| 2. érési állapot | 1,55 | 0,4107 | 26,6% | 0,21 | 0,0052 | 2,4% | 4,84 | 0,1071 | 2,2% | 4,7 | 0,666 | 14,1% |
| 3. érési állapot | 1,20 | 0,1121 | 9,3% | 0,16 | 0,0066 | 4,2% | 5,13 | 0,0994 | 1,9% | 4,6 | 0,622 | 13,5% |
| 4. érési állapot | 0,48 | 0,0595 | 12,3% | 0,14 | 0,0074 | 5,1% | 4,06 | 0,2275 | 5,6% | 4,8 | 0,145 | 3,0% |
| 5. érési állapot | 0,42 | 0,0523 | 12,6% | 0,09 | 0,0073 | 7,9% | 3,23 | 0,1631 | 5,1% | 4,4 | 0,264 | 6,0% |

| 'Gönci magyarkajszi' héj 2011 | XXXI. Procianidin trimer-V | | | XXXII. Procianidin trimer-VI | | | XXXIII. Procianidin trimer-VII | | | XXVI. Procianidin dimer-V | | |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|-------|---------------------------------|--------|-------|-----------------------------------|--------|-------|------------------------------|--------|------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 16,4 perc | | | 16,7 perc | | | 16,9 perc | | | 17,7 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,015 | 0,0008 | 5,0% | 0,05 | 0,0005 | 1,0% | 0,28 | 0,0061 | 2,1% | 0,51 | 0,0269 | 5,3% |
| 2. érési állapot | 0,055 | 0,0009 | 1,7% | 0,26 | 0,0096 | 3,6% | 0,93 | 0,0340 | 3,6% | 1,07 | 0,0612 | 5,7% |
| 3. érési állapot | 0,038 | 0,0012 | 3,1% | 0,23 | 0,0001 | 0,0% | 0,84 | 0,0445 | 5,3% | 1,09 | 0,0266 | 2,4% |
| 4. érési állapot | 0,028 | 0,0030 | 10,9% | 0,16 | 0,0079 | 4,9% | 0,60 | 0,0555 | 9,2% | 0,98 | 0,0432 | 4,4% |
| 5. érési állapot | 0,015 | 0,0009 | 5,8% | 0,09 | 0,0103 | 11,8% | 0,41 | 0,0506 | 12,4% | 1,37 | 0,0229 | 1,7% |

| 'Gönci magyarkajszi' héj 2011 | XXXVI. Procianidin trimer-VIII | | | XXX. Kvercetin-dihexozid | | | XXXV. Kempferol-dezoxihexozil-dihexozid | | | XXXVII. Kvercetin-dezoxihexozil-hexozid | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|--------|-------------|-----------------------------|---------|--------------|--|-----------|--------------|--|---------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 18,0 perc | | | 18,3 perc | | | 18,4 perc | | | 19,9 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,02 | 0,0010 | 4,5% | | | | | | | 0,013 | 0,00907 | 72,1% |
| 2. érési állapot | 0,15 | 0,0040 | 2,7% | 0,008 | 0,00004 | 0,5% | 0,0030 | 0,0000509 | 1,7% | 0,042 | 0,00312 | 7,5% |
| 3. érési állapot | 0,15 | 0,0017 | 1,1% | 0,009 | 0,00071 | 7,9% | 0,0018 | 0,0002812 | 15,8% | 0,042 | 0,00258 | 6,2% |
| 4. érési állapot | 0,10 | 0,0014 | 1,3% | 0,010 | 0,00010 | 1,0% | 0,0011 | 0,0000832 | 7,6% | 0,051 | 0,00165 | 3,3% |
| 5. érési állapot | 0,07 | 0,0038 | 5,6% | 0,007 | 0,00072 | 10,1% | 0,0015 | 0,0002714 | 18,5% | 0,026 | 0,00289 | 11,2% |

| 'Gönci magyarkajszi' héj 2011 | XXXVIII. Rutin | | | XXXIX. Kvercetin-3-O-glükozid | | | XL. Kempferol-3-O-rutinozid | | | XLIV. Naringenin-hexozid (naringenin-7-O-glükozid) | | |
|-------------------------------|-------------------|-------|-------------|----------------------------------|--------|-------------|--------------------------------|-------|--------------|--|--------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 20,2 perc | | | 21,3 perc | | | 21,8 perc | | | 22,9 perc | | |
| 1. érési állapot | | | | 0,14 | 0,0043 | 3,0% | 0,3 | 0,022 | 8,4% | 0,03 | 0,0008 | 2,6% |
| 2. érési állapot | 4,1 | 0,190 | 4,6% | 0,31 | 0,0115 | 3,7% | 0,1 | 0,009 | 10,1% | 0,09 | 0,0011 | 1,2% |
| 3. érési állapot | 4,3 | 0,126 | 2,9% | 0,52 | 0,0092 | 1,8% | 0,1 | 0,002 | 3,1% | 0,10 | 0,0067 | 6,4% |
| 4. érési állapot | 4,2 | 0,042 | 1,0% | 0,68 | 0,0221 | 3,3% | 1,1 | 0,038 | 3,6% | 0,12 | 0,0036 | 3,1% |
| 5. érési állapot | 3,2 | 0,164 | 5,2% | 0,37 | 0,0173 | 4,7% | 0,1 | 0,015 | 11,8% | 0,07 | 0,0031 | 4,5% |

| 'Gönci magyarkajszi' héj 2011 | XLII. Kempferol-3-O glükózid | | | XLVII. Kvercetin-3-O-glükózil-6"-O- acetát | | | XLXI. Kvercetin-hexozil-acetát | | |
|----------------------------------|---------------------------------|-----------|--------------|--|-----------|-------------|-----------------------------------|-----------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | | 22,7 perc | | | 23,3 perc | | | 24,1 perc | |
| 1. érési állapot | 0,005 | 0,00026 | 5,5% | 0,37 | 0,0136 | 3,7% | 0,004 | 0,00019 | 4,8% |
| 2. érési állapot | 0,010 | 0,00107 | 10,2% | 0,64 | 0,0126 | 2,0% | | | |
| 3. érési állapot | 0,011 | 0,00041 | 3,8% | 1,08 | 0,0554 | 5,1% | | | |
| 4. érési állapot | 0,010 | 0,00061 | 5,9% | 1,34 | 0,0811 | 6,1% | | | |
| 5. érési állapot | 0,006 | 0,00010 | 1,6% | 0,58 | 0,0257 | 4,4% | | | |

M17. ‘Gönci magyarkajszi’ gyümölcshús flavonoid profilozási fél-quantitativ eredményei (csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben kifejezve)

| ‘Gönci magyarkajszi’ hús 2011 | I. Procianidin trimer-I | | | VI. Procianidin dimer-I | | | XI. Procianidin dimer-II | | | XV. Procianidin trimer-II | | |
|----------------------------------|----------------------------|----|-----|----------------------------|-------|--------------|-----------------------------|--------|--------------|------------------------------|----|-----|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 4,4 perc | | | 11,4 perc | | | 12,3 perc | | | 12,4 perc | | |
| 1. érési állapot | | | | 0,0 | 0,005 | 13,5% | 0,02 | 0,0034 | 18,6% | | | |
| 2. érési állapot | | | | 0,1 | 0,015 | 10,6% | | | | | | |
| 3. érési állapot | | | | 0,3 | 0,005 | 1,7% | | | | | | |
| 4. érési állapot | | | | 0,2 | 0,006 | 3,0% | | | | | | |
| 5. érési állapot | | | | 0,2 | 0,011 | 6,4% | 0,04 | 0,0053 | 13,5% | | | |

| ‘Gönci magyarkajszi’ hús 2011 | Procianidin trimer-II | | | Procianidin trimer-IV | | | Kuromanin (cianidin-3-O-glükozid) | | | (+)-katechin | | |
|----------------------------------|-----------------------|--------|--------------|-----------------------|---------|---------------|--------------------------------------|----|-----|--------------|--------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 13,0 perc | | | 13,9 perc | | | 14,5 perc | | | 14,6 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,01 | 0,0008 | 8,2% | 0,005 | 0,00210 | 42,0% | | | | 0,26 | 0,0189 | 7,2% |
| 2. érési állapot | 0,02 | 0,0025 | 12,7% | 0,007 | 0,00983 | 141,4% | | | | 0,41 | 0,0156 | 3,8% |
| 3. érési állapot | 0,03 | 0,0026 | 9,0% | | | | | | | 0,58 | 0,0170 | 2,9% |
| 4. érési állapot | 0,02 | 0,0006 | 2,5% | | | | | | | 0,26 | 0,0067 | 2,5% |
| 5. érési állapot | 0,01 | 0,0026 | 22,1% | 0,009 | 0,00087 | 9,7% | | | | 0,34 | 0,0218 | 6,3% |

| 'Gönci magyarkajszi' hús 2011 | XVI. Procianidin dimer-III | | | XX. Keracianin (cianidin- 3-O-rutinozid) | | | XXI. Procianidin dimer-IV | | | XIX. (-)-epikatechin | | |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|--------------|--|----|-----|------------------------------|--------|--------------|-------------------------|-------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 14,7 perc | | | 14,9 perc | | | 15,9 perc | | | 16,0 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,13 | 0,0146 | 10,9% | | | | 0,23 | 0,0238 | 10,4% | 1,4 | 0,133 | 9,3% |
| 2. érési állapot | 0,12 | 0,0083 | 7,1% | | | | 1,46 | 0,0942 | 6,4% | 3,5 | 0,040 | 1,1% |
| 3. érési állapot | 0,11 | 0,0105 | 9,5% | | | | 1,76 | 0,1890 | 10,8% | 3,1 | 0,136 | 4,3% |
| 4. érési állapot | 0,08 | 0,0013 | 1,7% | | | | 1,10 | 0,0547 | 5,0% | 1,5 | 0,006 | 0,4% |
| 5. érési állapot | 0,06 | 0,0078 | 12,2% | | | | 0,76 | 0,0064 | 0,8% | 1,5 | 0,020 | 1,3% |

| 'Gönci magyarkajszi' hús 2011 | XXXI. Procianidin trimer-V | | | XXXII. Procianidin trimer-VI | | | XXXIII. Procianidin trimer-VII | | | XXVI. Procianidin dimer-V | | |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|-------------|---------------------------------|--------|--------------|-----------------------------------|----|-----|------------------------------|--------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 16,4 perc | | | 16,7 perc | | | 16,9 perc | | | 17,7 perc | | |
| 1. érési állapot | | | | 0,05 | 0,0074 | 14,3% | | | | 0,18 | 0,0115 | 6,3% |
| 2. érési állapot | | | | 0,18 | 0,0465 | 25,7% | | | | 0,36 | 0,0143 | 4,0% |
| 3. érési állapot | | | | 0,21 | 0,0644 | 31,3% | | | | 0,52 | 0,0176 | 3,4% |
| 4. érési állapot | | | | 0,13 | 0,0053 | 3,9% | | | | 0,28 | 0,0087 | 3,1% |
| 5. érési állapot | 0,013 | 0,0009 | 7,0% | 0,07 | 0,0165 | 23,8% | | | | 0,37 | 0,0079 | 2,1% |

| 'Gönci magyarkajszi' hús 2011 | XXXVI. Procianidin trimer-VIII | | | XXX. Kvercetin-dihexozid | | | XXXV. Kempferol-dezoxihexozil- dihexozid | | | XXXVII. Kvercetin-dezoxihexozil- hexozid | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------|--------------|----------------------------------|----------|--------------|--|----|-----|--|----------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 18,0 perc | | | 18,3 perc | | | 18,4 perc | | | 19,9 perc | | |
| 1. érési állapot | | | | | | | | | | 0,001 | 0,00012 | 12,2% |
| 2. érési állapot | 0,02 | 0,0039 | 15,7% | | | | | | | 0,001 | 0,00009 | 13,7% |
| 3. érési állapot | 0,03 | 0,0063 | 19,9% | | | | | | | 0,001 | 0,00027 | 30,3% |
| 4. érési állapot | 0,02 | 0,0012 | 6,0% | | | | | | | 0,000 | 0,00003 | 22,7% |
| 5. érési állapot | 0,01 | 0,0011 | 9,5% | | | | | | | 0,000 | 0,00004 | 24,5% |
| 'Gönci magyarkajszi' hús 2011 | XXXVIII. Rutin | | | XXXIX. Kvercetin-3-O-glükozid | | | XL. Kempferol-3-O-rutinozid | | | XLIV. Naringenin-hexozid (naringenin-7-O-glükozid) | | |
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 20,2 perc | | | 21,3 perc | | | 21,8 perc | | | 22,9 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,012 | 0,00013 | 1,1% | 0,0011 | 0,000217 | 20,6% | | | | 0,0058 | 0,000357 | 6,2% |
| 2. érési állapot | 0,004 | 0,00111 | 31,3% | 0,0002 | 0,000088 | 38,8% | | | | 0,0054 | 0,001026 | 19,1% |
| 3. érési állapot | 0,010 | 0,00346 | 35,1% | 0,0009 | 0,000308 | 35,1% | | | | 0,0053 | 0,000167 | 3,2% |
| 4. érési állapot | 0,011 | 0,00245 | 23,3% | 0,0004 | 0,000261 | 61,4% | | | | 0,0028 | 0,000430 | 15,5% |
| 5. érési állapot | 0,005 | 0,00185 | 34,2% | 0,0007 | 0,000544 | 77,3% | | | | 0,0026 | 0,000215 | 8,3% |

| 'Gönci magyarkajszai' hús 2011 | XLII. Kempferol-3-O glükózid | | | XLVII. Kvercetin-3-O-glükózil-6"-O- acetát | | | XLXI. Kvercetin-hexozil-acetát | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|----|-----|--|----------|--------------|-----------------------------------|----|-----|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 22,7 perc | | | 23,3 perc | | | 24,1 perc | | |
| 1. érési állapot | | | | 0,0006 | 0,000115 | 19,6% | | | |
| 2. érési állapot | | | | 0,0001 | 0,000007 | 12,6% | | | |
| 3. érési állapot | | | | 0,0014 | 0,000649 | 45,2% | | | |
| 4. érési állapot | | | | 0,0010 | 0,000046 | 4,8% | | | |
| 5. érési állapot | | | | 0,0008 | 0,000028 | 3,7% | | | |

M18. táblázat: *Preventa gyümölcshéj flavonoid profilozási fél-quantitativ eredményei (csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben kifejezve)*

| Preventa héj 2011 | I. Procianidin trimer-I | | | VI. Procianidin dimer-I | | | XI. Procianidin dimer-II | | | XV. Procianidin trimer-II | | |
|-------------------|----------------------------|--------|--------------|----------------------------|-------|--------------|-----------------------------|--------|--------------|------------------------------|---------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 4,4 perc | | | 11,4 perc | | | 12,3 perc | | | 12,4 perc | | |
| 1. érési állapot | | | | 1,7 | 0,230 | 13,5% | 1,07 | 0,1129 | 10,5% | 0,058 | 0,00942 | 16,3% |
| 2. érési állapot | 0,03 | 0,0016 | 5,1% | 6,8 | 1,047 | 15,3% | 1,61 | 0,0882 | 5,5% | 0,048 | 0,00098 | 2,0% |
| 3. érési állapot | 0,10 | 0,0116 | 11,3% | 6,9 | 0,536 | 7,8% | 1,57 | 0,0586 | 3,7% | 0,041 | 0,00163 | 4,0% |
| 4. érési állapot | 0,08 | 0,0009 | 1,1% | 5,8 | 0,696 | 12,1% | 1,40 | 0,0466 | 3,3% | 0,045 | 0,00103 | 2,3% |
| 5. érési állapot | 0,10 | 0,0105 | 10,0% | 4,0 | 0,471 | 11,7% | 2,49 | 0,0510 | 2,0% | 0,079 | 0,00927 | 11,8% |

| Preventa héj 2011 | XVIII. Procianidin trimer-II | | | XXIII. Procianidin trimer-IV | | | XIV. Kuromanin (cianidin-3-O-glükozid) | | | VII. (+)-katechin | | |
|-------------------|---------------------------------|--------|-------------|---------------------------------|--------|--------------|--|--------|--------------|----------------------|------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 13,0 perc | | | 13,9 perc | | | 14,5 perc | | | 14,6 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,68 | 0,0491 | 7,3% | 0,07 | 0,0260 | 38,1% | 0,04 | 0,0040 | 9,7% | 8,0 | 0,32 | 4,0% |
| 2. érési állapot | 1,55 | 0,0574 | 3,7% | 0,29 | 0,0110 | 3,8% | 0,01 | 0,0022 | 22,1% | 6,5 | 1,22 | 18,8% |
| 3. érési állapot | 1,40 | 0,0452 | 3,2% | 0,32 | 0,0201 | 6,4% | 0,08 | 0,0156 | 20,3% | 6,9 | 1,23 | 17,7% |
| 4. érési állapot | 1,31 | 0,0435 | 3,3% | 0,32 | 0,0127 | 4,0% | 0,05 | 0,0123 | 25,0% | 6,8 | 0,09 | 1,3% |
| 5. érési állapot | 1,68 | 0,0141 | 0,8% | 0,39 | 0,0087 | 2,2% | 0,02 | 0,0015 | 7,8% | 6,6 | 1,66 | 25,3% |

| Preventa héj 2011 | XVI. Procianidin dimer-III | | | XX. Keracianin (cianidin- 3-O-rutinozid) | | | XXI. Procianidin dimer-IV | | | XIX. (-)-epikatechin | | |
|-------------------|-------------------------------|--------|-------------|--|--------|-------------|------------------------------|--------|--------------|-------------------------|-------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 14,7 perc | | | 14,9 perc | | | 15,9 perc | | | 16,0 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,13 | 0,0124 | 9,4% | 0,07 | 0,0042 | 5,7% | 0,10 | 0,0109 | 11,3% | 0,5 | 0,011 | 2,1% |
| 2. érési állapot | 0,77 | 0,0254 | 3,3% | 0,32 | 0,0099 | 3,1% | 0,20 | 0,0072 | 3,6% | 1,2 | 0,043 | 3,5% |
| 3. érési állapot | 0,70 | 0,0174 | 2,5% | 0,36 | 0,0059 | 1,6% | 0,15 | 0,0337 | 22,6% | 0,9 | 0,021 | 2,2% |
| 4. érési állapot | 0,68 | 0,0226 | 3,3% | 0,29 | 0,0050 | 1,7% | 0,15 | 0,0031 | 2,1% | 0,8 | 0,016 | 2,0% |
| 5. érési állapot | 0,92 | 0,0296 | 3,2% | 0,09 | 0,0025 | 2,6% | 0,21 | 0,0587 | 28,6% | 1,0 | 0,013 | 1,3% |

| Preventa héj 2011 | XXXI. Procianidin trimer-V | | | XXXII. Procianidin trimer-VI | | | XXXIII. Procianidin trimer-VII | | | XXVI. Procianidin dimer-V | | |
|-------------------|-------------------------------|--------|--------------|---------------------------------|--------|--------------|-----------------------------------|--------|--------------|------------------------------|--------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 16,4 perc | | | 16,7 perc | | | 16,9 perc | | | 17,7 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,036 | 0,0146 | 40,4% | 0,07 | 0,0321 | 45,6% | 0,05 | 0,0258 | 49,8% | 0,36 | 0,0058 | 1,6% |
| 2. érési állapot | 0,067 | 0,0058 | 8,6% | 0,39 | 0,0251 | 6,5% | 0,07 | 0,0004 | 0,6% | 0,84 | 0,0200 | 2,4% |
| 3. érési állapot | 0,054 | 0,0018 | 3,2% | 0,33 | 0,0159 | 4,7% | 0,05 | 0,0040 | 7,6% | 0,73 | 0,0623 | 8,5% |
| 4. érési állapot | 0,051 | 0,0023 | 4,4% | 0,33 | 0,0126 | 3,8% | 0,05 | 0,0002 | 0,4% | 0,47 | 0,0223 | 4,7% |
| 5. érési állapot | 0,062 | 0,0015 | 2,5% | 0,38 | 0,0018 | 0,5% | 0,06 | 0,0077 | 13,0% | 0,31 | 0,0236 | 7,5% |

| Preventa héj 2011 | XXXVI. Procianidin trimer-VIII | | | XXX. Kvercetin-dihexozid | | | XXXV. Kempferol-dezoxihexozil- dihexozid | | | XXXVII. Kvercetin-dezoxihexozil- hexozid | | |
|-------------------|-----------------------------------|-----------|--------------|-----------------------------|-----------|--------------|--|-----------|--------------|--|-----------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | | 18,0 perc | | | 18,3 perc | | | 18,4 perc | | | 19,9 perc | |
| 1. érési állapot | 0,02 | 0,0071 | 34,7% | 0,001 | 0,00008 | 5,7% | | | | 0,010 | 0,00012 | 1,2% |
| 2. érési állapot | | | | 0,005 | 0,00054 | 10,1% | 0,0048 | 0,0003461 | 7,3% | 0,026 | 0,00691 | 26,9% |
| 3. érési állapot | | | | 0,012 | 0,00018 | 1,6% | 0,0036 | 0,0010013 | 27,8% | 0,042 | 0,00228 | 5,5% |
| 4. érési állapot | | | | 0,010 | 0,00020 | 1,9% | 0,0045 | 0,0001825 | 4,0% | 0,035 | 0,00108 | 3,1% |
| 5. érési állapot | | | | 0,002 | 0,00023 | 10,5% | 0,0018 | 0,0002481 | 13,5% | 0,012 | 0,00062 | 5,0% |

| Preventa héj 2011 | XXXVIII. Rutin | | | XXXIX. Kvercetin-3-O-glükozid | | | XL. Kempferol-3-O-rutinozid | | | XLIV. Naringenin-hexozid (naringenin-7-O-glükozid) | | |
|-------------------|-------------------|-----------|--------------|----------------------------------|-----------|-------------|--------------------------------|-----------|--------------|--|-----------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | | 20,2 perc | | | 21,3 perc | | | 21,8 perc | | | 22,9 perc | |
| 1. érési állapot | 2,2 | 0,110 | 5,0% | 0,07 | 0,0010 | 1,4% | 0,18 | 0,0201 | 10,9% | 0,01 | 0,0008 | 5,4% |
| 2. érési állapot | 4,4 | 0,262 | 5,9% | 0,21 | 0,0090 | 4,4% | 0,06 | 0,0065 | 10,3% | 0,05 | 0,0010 | 1,9% |
| 3. érési állapot | 3,8 | 0,780 | 20,7% | 0,78 | 0,0353 | 4,5% | 0,32 | 0,0041 | 1,3% | 0,11 | 0,0059 | 5,4% |
| 4. érési állapot | 4,5 | 0,556 | 12,4% | 0,60 | 0,0183 | 3,1% | 0,13 | 0,0336 | 26,4% | 0,14 | 0,0071 | 5,2% |
| 5. érési állapot | 2,4 | 0,067 | 2,8% | 0,11 | 0,0040 | 3,8% | 0,05 | 0,0018 | 4,0% | 0,06 | 0,0013 | 2,1% |

| Preventa héj 2011 | XLII. Kempferol-3-O glükózid | | | XLVII. Kvercetin-3-O-glükózil-6''-O- acetát | | | XLXI. Kvercetin-hexozil-acetát | | |
|-------------------|---------------------------------|-----------|--------------|---|-----------|-------------|-----------------------------------|-----------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | | 22,7 perc | | | 23,3 perc | | | 24,1 perc | |
| 1. érési állapot | 0,001 | 0,00026 | 17,2% | 0,02 | 0,001 | 4,0% | 0,004 | 0,00027 | 6,4% |
| 2. érési állapot | 0,006 | 0,00028 | 4,8% | 0,07 | 0,004 | 5,4% | 0,013 | 0,00046 | 3,5% |
| 3. érési állapot | 0,013 | 0,00045 | 3,3% | 0,62 | 0,010 | 1,5% | 0,017 | 0,00160 | 9,5% |
| 4. érési állapot | 0,011 | 0,00058 | 5,5% | 0,53 | 0,022 | 4,1% | 0,011 | 0,00092 | 8,3% |
| 5. érési állapot | 0,003 | 0,00114 | 44,6% | 0,04 | 0,001 | 3,0% | 0,026 | 0,01896 | 72,1% |

M19. táblázat: *Preventa gyümölcshús flavonoid profilozási fél-quantitatív eredményei (csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben kifejezve)*

| Preventa hús 2011 | I. Procianidin trimer-I | | | VI. Procianidin dimer-I | | | XI. Procianidin dimer-II | | | XV. Procianidin trimer-II | | |
|-------------------|----------------------------|--------|--------------|----------------------------|-------|-------------|-----------------------------|--------|-------------|------------------------------|----|-----|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 4,4 perc | | | 11,4 perc | | | 12,3 perc | | | 12,4 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,11 | 0,0185 | 17,0% | 0,4 | 0,007 | 2,1% | 0,14 | 0,0043 | 3,0% | | | |
| 2. érési állapot | 0,30 | 0,0045 | 1,5% | 3,6 | 0,056 | 1,6% | 0,18 | 0,0071 | 4,1% | | | |
| 3. érési állapot | 0,31 | 0,0259 | 8,3% | 5,3 | 0,311 | 5,8% | 0,31 | 0,0097 | 3,1% | | | |
| 4. érési állapot | 0,33 | 0,0152 | 4,6% | 3,8 | 0,104 | 2,7% | 0,14 | 0,0106 | 7,5% | | | |
| 5. érési állapot | 0,64 | 0,0291 | 4,5% | 4,4 | 0,119 | 2,7% | 0,20 | 0,0036 | 1,8% | | | |

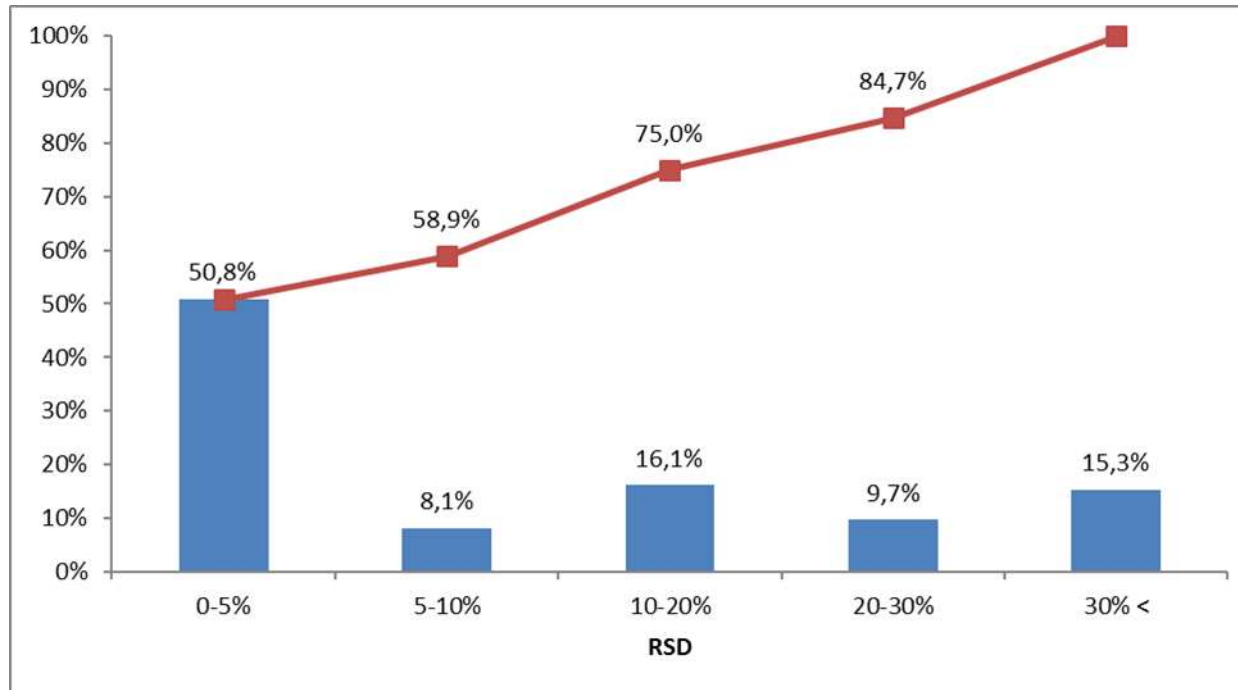
| Preventa hús 2011 | XVIII. Procianidin trimer-II | | | XXIII. Procianidin trimer-IV | | | XIV. Kuromanin (cianidin-3-O-glükózid) | | | VII. (+)-katechin | | |
|-------------------|---------------------------------|--------|-------------|---------------------------------|--------|-------------|--|----|-----|----------------------|-------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 13,0 perc | | | 13,9 perc | | | 14,5 perc | | | 14,6 perc | | |
| 1. érési állapot | | | | 0,16 | 0,0012 | 0,8% | | | | 0,1 | 0,002 | 2,6% |
| 2. érési állapot | | | | 0,57 | 0,0098 | 1,7% | | | | 5,4 | 0,239 | 4,5% |
| 3. érési állapot | | | | 0,81 | 0,0188 | 2,3% | | | | 5,3 | 0,335 | 6,3% |
| 4. érési állapot | 0,43 | 0,0221 | 5,1% | 0,10 | 0,0031 | 3,1% | | | | 3,2 | 0,143 | 4,5% |
| 5. érési állapot | 0,68 | 0,0126 | 1,9% | 0,11 | 0,0008 | 0,8% | | | | 3,6 | 0,063 | 1,7% |

| Preventa hús 2011 | XVI. Procianidin dimer-III | | | XX. Keracianin (cianidin- 3-O-rutinozid) | | | XXI. Procianidin dimer-IV | | | XIX. (-)-epikatechin | | |
|-------------------|-------------------------------|--------|-------------|--|----|-----|------------------------------|----|-----|-------------------------|-------|-------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 14,7 perc | | | 14,9 perc | | | 15,9 perc | | | 16,0 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,17 | 0,0102 | 5,9% | | | | | | | 0,9 | 0,029 | 3,3% |
| 2. érési állapot | 0,85 | 0,0401 | 4,7% | | | | | | | 1,9 | 0,051 | 2,7% |
| 3. érési állapot | 0,86 | 0,0539 | 6,2% | | | | | | | 1,2 | 0,045 | 3,8% |
| 4. érési állapot | 0,43 | 0,0176 | 4,1% | | | | | | | 0,6 | 0,031 | 5,6% |
| 5. érési állapot | 1,43 | 0,0276 | 1,9% | | | | | | | 1,3 | 0,023 | 1,8% |

| Preventa hús 2011 | XXXI. Procianidin trimer-V | | | XXXII. Procianidin trimer-VI | | | XXXIII. Procianidin trimer-VII | | | XXVI. Procianidin dimer-V | | |
|-------------------|-------------------------------|--------|-------------|---------------------------------|--------|--------------|-----------------------------------|--------|--------------|------------------------------|--------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | 16,4 perc | | | 16,7 perc | | | 16,9 perc | | | 17,7 perc | | |
| 1. érési állapot | 0,009 | 0,0008 | 8,6% | 0,02 | 0,0019 | 11,3% | 0,04 | 0,0015 | 3,6% | 0,03 | 0,0050 | 16,3% |
| 2. érési állapot | 0,023 | 0,0005 | 2,1% | 0,11 | 0,0129 | 11,4% | 0,11 | 0,0183 | 16,5% | 0,12 | 0,0085 | 7,2% |
| 3. érési állapot | 0,029 | 0,0010 | 3,6% | 0,16 | 0,0128 | 8,2% | 0,08 | 0,0078 | 9,9% | 0,13 | 0,0035 | 2,7% |
| 4. érési állapot | 0,014 | 0,0008 | 6,1% | 0,10 | 0,0269 | 28,0% | 0,07 | 0,0048 | 7,1% | 0,04 | 0,0015 | 3,7% |
| 5. érési állapot | 0,020 | 0,0000 | 0,1% | 0,10 | 0,0010 | 1,0% | 0,15 | 0,0072 | 4,9% | 0,04 | 0,0020 | 4,5% |

| Preventa hús 2011 | XXXVI. Procianidin trimer-VIII | | | XXX. Kvercetin-dihexozid | | | XXXV. Kempferol-dezoxihexozil- dihexozid | | | XXXVII. Kvercetin-dezoxihexozil- hexozid | | |
|-------------------|-----------------------------------|-----------|-------|----------------------------------|-----------|-------|--|-----------|-----|--|-----------|-------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | | 18,0 perc | | | 18,3 perc | | | 18,4 perc | | | 19,9 perc | |
| 1. érési állapot | | | | | | | | | | 0,000 | 0,00004 | 7,4% |
| 2. érési állapot | | | | | | | | | | | | |
| 3. érési állapot | | | | | | | | | | 0,000 | 0,00005 | 45,0% |
| 4. érési állapot | | | | | | | | | | | | |
| 5. érési állapot | | | | | | | | | | | | |
| Preventa hús 2011 | XXXVIII. Rutin | | | XXXIX. Kvercetin-3-O-glükozid | | | XL. Kempferol-3-O-rutinozid | | | XLIV. Naringenin-hexozid (naringenin-7-O-glükozid) | | |
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | | 20,2 perc | | | 21,3 perc | | | 21,8 perc | | | 22,9 perc | |
| 1. érési állapot | 0,038 | 0,00231 | 6,0% | 0,0015 | 0,000125 | 8,2% | | | | 0,006 | 0,00026 | 4,4% |
| 2. érési állapot | 0,006 | 0,00118 | 19,9% | 0,0002 | 0,000066 | 27,1% | | | | 0,006 | 0,00028 | 5,1% |
| 3. érési állapot | 0,010 | 0,00261 | 25,5% | 0,0004 | 0,000320 | 75,5% | | | | 0,013 | 0,00066 | 5,2% |
| 4. érési állapot | 0,005 | 0,00156 | 30,0% | | | | | | | 0,008 | 0,00057 | 7,1% |
| 5. érési állapot | 0,004 | 0,00058 | 14,4% | 0,0001 | 0,000077 | 52,1% | | | | 0,009 | 0,00055 | 5,9% |

| Preventa hús 2011 | XLII. Kempferol-3-O glükozid | | | XLVII. Kvercetin-3-O-glükozil-6''-O- acetát | | | XLXI. Kvercetin-hexozil-acetát | | |
|-------------------|---------------------------------|-----------|-----|---|-----------|--------------|-----------------------------------|-----------|-----|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| | | 22,7 perc | | | 23,3 perc | | | 24,1 perc | |
| 1. érési állapot | | | | | | | | | |
| 2. érési állapot | | | | | | | | | |
| 3. érési állapot | | | | 0,0003 | 0,000230 | 84,7% | | | |
| 4. érési állapot | | | | | | | | | |
| 5. érési állapot | | | | | | | | | |



M20. ábra: A kajszi érési sor flavonoid profilozási mérés eredményeinek (RSD%) statisztikája.

M21. táblázat: 'Gönci magyarkajszi' gyümölcshéj kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észterek profilozási fél-quantitatív eredményei (csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben kifejezve)

| 'Gönci magyarkajszi' héj 2011 | II. Kin-(3)-(cisz)-Kav 11,8 perc | III. Kin-3-Kav 13,1 perc | V. Kin-(3)-pKum 18,4 perc | IX. Kin-5-Kav 21,3 perc | X. Kin-4-Kav 22,5 perc | XIII. Kin-(3)-Fer 23,1 perc | XVII. Kin-(5)-(cisz)-Kav 26,0 perc | XXII. Kin-(4)-pKum 28,1 perc |
|-------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| 1. érési állapot | 0,0387 | 0,3540 | - | 4,0055 | 0,0304 | 0,3720 | - | 0,0721 |
| 2. érési állapot | 0,0397 | 4,6309 | - | 3,8356 | 0,0588 | 0,4717 | 0,0245 | 0,0698 |
| 3. érési állapot | 0,0133 | 1,4815 | - | 1,5634 | 0,0139 | 0,1108 | 0,0075 | 0,0180 |
| 4. érési állapot | 0,0526 | 1,4066 | 0,0399 | 1,1842 | 0,0118 | 0,0579 | 0,0066 | 0,0164 |
| 5. érési állapot | 0,0169 | 0,8417 | 0,0192 | 0,8962 | 0,0073 | 0,0436 | - | - |

| 'Gönci magyarkajszi' héj 2011 | XXIV. Kin-(5)-pKum 29,6 perc | XXV. Kin-(4)-(cisz)-Fer 31,4 perc | XXVII. Kin-(4)-Fer 32,3 perc | XXIX. Kin-(5)-Fer 34,6 perc | XXXIV. Kin-(5)-(cisz)-Fer 38,8 perc | XLV. Kin-(3,4)-diKav 53,0 perc |
|-------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|
| 1. érési állapot | 0,1549 | - | 0,0222 | - | - | - |
| 2. érési állapot | 0,0580 | 0,0245 | 0,0134 | - | - | - |
| 3. érési állapot | 0,0184 | 0,0066 | 0,0083 | - | - | - |
| 4. érési állapot | 0,0103 | 0,0066 | - | - | - | - |
| 5. érési állapot | - | - | - | - | - | - |

M22. táblázat: Gönci magyarkajszi' gyümölcshús kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észterek profilozási fél-quantitatív eredményei (csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben kifejezve)

| 'Gönci magyarkajszi' hús 2011 | II. Kin-(3)-(cisz)-Kav 11,8 perc | III. Kin-3-Kav 13,1 perc | V. Kin-(3)-pKum 18,4 perc | IX. Kin-5-Kav 21,3 perc | X. Kin-4-Kav 22,5 perc | XIII. Kin-(3)-Fer 23,1 perc | XVII. Kin-(5)-(cisz)-Kav 26,0 perc | XXII. Kin-(4)-pKum 28,1 perc |
|-------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| 1. érési állapot | - | 0,0749 | 0,0085 | 0,2491 | - | 0,0265 | - | 0,0065 |
| 2. érési állapot | - | 0,0664 | 0,0042 | 0,1546 | - | 0,0103 | - | 0,0031 |
| 3. érési állapot | - | 0,0417 | 0,0020 | 0,0987 | - | 0,0050 | - | 0,0023 |
| 4. érési állapot | - | 0,0219 | 0,0017 | 0,0660 | - | 0,0035 | - | - |
| 5. érési állapot | - | - | - | - | - | - | - | - |

| 'Gönci magyarkajszi' hús 2011 | XXIV. Kin-(5)-pKum 29,6 perc | XXV. Kin-(4)-(cisz)-Fer 31,4 perc | XXVII. Kin-(4)-Fer 32,3 perc | XXIX. Kin-(5)-Fer 34,6 perc | XXXIV. Kin-(5)-(cisz)-Fer 38,8 perc | XLV. Kin-(3,4)-diKav 53,0 perc |
|-------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|
| 1. érési állapot | 0,0093 | - | - | - | - | - |
| 2. érési állapot | - | - | - | - | - | - |
| 3. érési állapot | - | - | - | - | - | - |
| 4. érési állapot | - | - | - | - | - | - |
| 5. érési állapot | - | - | - | - | - | - |

M23. táblázat: *Preventa gyümölcshéj kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észterek profilozási fél-quantitativ eredményei (csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben kifejezve)*

| Pereventa héj 2011 | II. Kin-(3)-(cisz)-Kav 11,8 perc | III. Kin-3- Kav 13,1 perc | V. Kin-(3)-pKum 18,4 perc | IX. Kin-5- Kav 21,3 perc | X. Kin-4- Kav 22,5 perc | XIII. Kin-(3)- Fer 23,1 perc | XVII. Kin-(5)-(cisz)-Kav 26,0 perc | XXII. Kin-(4)-pKum 28,1 perc |
|--------------------|--|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------------|
| 1. érési állapot | 0,1935 | 5,4859 | 0,0181 | 5,2147 | 0,0475 | 0,6857 | 0,0286 | 0,0250 |
| 2. érési állapot | 0,2063 | 4,3430 | - | 2,7941 | 0,0209 | 0,3201 | 0,0239 | - |
| 3. érési állapot | | | | | | | | |
| 4. érési állapot | 0,0516 | 3,7919 | 0,1451 | 3,9516 | 0,0551 | 0,2077 | - | 0,0118 |
| 5. érési állapot | 0,0458 | 3,4472 | - | 4,4717 | 0,0476 | 0,0035 | 0,0086 | 0,0119 |

| Pereventa héj 2011 | XXIV. Kin-(5)-pKum 29,6 perc | XXV. Kin-(4)-(cisz)-Fer 31,4 perc | XXVII. Kin-(4)- Fer 32,3 perc | XXIX. Kin-(5)- Fer 34,6 perc | XXXIV. Kin-(5)-(cisz)-Fer 38,8 perc | XLV. Kin-(3,4)-diKav 53,0 perc |
|--------------------|------------------------------------|---|--|---------------------------------------|---|--------------------------------------|
| 1. érési állapot | 0,2098 | 0,0034 | 0,0434 | 0,0833 | 0,0404 | 0,0575 |
| 2. érési állapot | - | - | - | - | - | 0,0148 |
| 3. érési állapot | | | | | | |
| 4. érési állapot | 0,0188 | - | 0,0169 | - | - | 0,0094 |
| 5. érési állapot | 0,0226 | - | 0,0211 | 0,0154 | 0,0109 | 0,0235 |

M24. táblázat: *Preventa gyümölcshús kinasav-O-hidroxi-fahéjsav észterek profilozási fél-quantitatív eredményei (csúcsterület arány/100 mg szárazanyag mértékegységben kifejezve)*

| Preventa hús 2011 | II. | III. | V. | IX. | X. | XIII. | XVII. | XXII. |
|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------|-------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------|
| | Kin-(3)-(cisz)-Kav | Kin-3-Kav | Kin-(3)-pKum | Kin-5-Kav | Kin-4-Kav | Kin-(3)-Fer | Kin-(5)-(cisz)-Kav | Kin-(4)-pKum |
| | 11,8 perc | 13,1 perc | 18,4 perc | 21,3 perc | 22,5 perc | 23,1 perc | 26,0 perc | 28,1 perc |
| 1. érési állapot | 0,0045 | 1,1911 | 0,0008 | 1,2672 | 0,0344 | 0,2224 | - | 0,0118 |
| 2. érési állapot | 0,0100 | 2,6143 | - | 3,4603 | 0,0772 | 0,4502 | - | 0,0273 |
| 3. érési állapot | 0,0054 | 1,5451 | 0,0462 | 1,0140 | 0,0113 | 0,1571 | - | - |
| 4. érési állapot | 0,0266 | 1,7075 | 0,0444 | 0,7918 | 0,0065 | 0,1419 | - | - |
| 5. érési állapot | 0,0109 | 1,1237 | 0,0302 | 0,3041 | 0,0047 | 0,1225 | - | - |
| Preventa hús 2011 | XXIV. | XXV. | XXVII. | XXIX. | XXXIV. | XLV. | | |
| | Kin-(5)-pKum | Kin-(4)-(cisz)-Fer | Kin-(4)-Fer | Kin-(5)-Fer | Kin-(5)-(cisz)-Fer | Kin-(3,4)-diKav | | |
| | 29,6 perc | 31,4 perc | 32,3 perc | 34,6 perc | 38,8 perc | 53,0 perc | | |
| 1. érési állapot | - | - | 0,0418 | 0,0032 | 0,0012 | - | | |
| 2. érési állapot | - | - | 0,0996 | 0,0240 | 0,0055 | - | | |
| 3. érési állapot | - | - | - | - | - | - | | |
| 4. érési állapot | - | - | - | - | - | - | | |
| 5. érési állapot | - | - | - | - | - | - | | |

M25. táblázat: *A kajszi érési sor polifenol mennyiségi meghatározásához alkalmazott sztenderd addíciós kalibrációs oldatok.*

| Komponensek | Sztenderd | Héj törzsoldat | | Héj addíciós koncentráció | | | Hús törzsoldat | | Hús addíciós koncentráció | | |
|------------------------------------|--------------|--------------------------|----------------|---------------------------|-------|-------|--------------------------|----------------|---------------------------|-------|-------|
| | Törzsoldatok | Oldat- készítés μl | Konc. μg/ml | 1 | 2 | 3 | Oldat- készítés μl | Konc. μg/ml | 1 | 2 | 3 |
| | μg/g MeOH | | | | | | | | | | |
| Neoklorogénsav | 995,1 | 150 | 11,82 | 1,182 | 2,364 | 3,546 | 300 | 23,64 | 2,364 | 4,728 | 7,092 |
| (+)-katechin | 995,3 | 50 | 3,94 | 0,394 | 0,788 | 1,182 | 300 | 23,65 | 2,365 | 4,730 | 7,095 |
| Klorogénsav | 987,5 | 100 | 7,82 | 0,782 | 1,564 | 2,346 | 150 | 11,73 | 1,173 | 2,346 | 3,519 |
| (-)-epikatechin | 1000,2 | 40 | 3,17 | 0,317 | 0,634 | 0,951 | 25 | 1,98 | 0,198 | 0,396 | 0,594 |
| Rutin | 991,5 | 30 | 2,36 | 0,236 | 0,472 | 0,708 | 50 | 3,93 | 0,393 | 0,786 | 1,179 |
| Kvercetin-3-O-glükozid | 982,5 | 50 | 3,89 | 0,389 | 0,778 | 1,167 | 5 | 0,39 | 0,039 | 0,078 | 0,117 |
| Kempferol-3-O-rutinozid | 1003,9 | 50 | 3,98 | 0,398 | 0,796 | 1,194 | 6 | 0,48 | 0,048 | 0,096 | 0,144 |
| Kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-acetát | 994,5 | 120 | 9,45 | 0,945 | 1,890 | 2,835 | 12 | 0,95 | 0,095 | 0,190 | 0,285 |

M26. táblázat: 'Gönci magyarkajszi' gyümölcshéj fő polifenoljainak mennyiségi eredményei.

| 'Gönci magyarkajszi' héj 2011 | Neoklorogénsav µg/100 g száraz anyag | | | | (+) -katechin µg/100 g száraz anyag | | | | Klorogénsav µg/100 g száraz anyag | | | | (-) -epikatechin µg/100 g száraz anyag | | | |
|-------------------------------------|---|---------|--------|--------------|--|--------|--------|--------------|--------------------------------------|--------|--------|--------------|---|--------|-------|--------------|
| | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | |
| 1. érési állapot | 737,55 | 737,55 | 0,00 | 0,0% | 174,22 | 174,22 | 0,00 | 0,0% | 260,97 | 260,97 | 0,00 | 0,0% | 66,91 | 66,91 | 0,00 | 0,0% |
| 2. érési állapot | 1416,64 | 1416,64 | 0,00 | 0,0% | 434,02 | 434,02 | 0,00 | 0,0% | 314,52 | 314,52 | 0,00 | 0,0% | 254,67 | 254,67 | 0,00 | 0,0% |
| 3. érési állapot | 673,62 1043,22 | 858,42 | 261,34 | 30,4% | 239,79 360,56 | 300,17 | 85,40 | 28,4% | 232,33 379,62 | 305,97 | 104,16 | 34,0% | 129,91 140,48 | 135,20 | 7,48 | 5,5% |
| 4. érési állapot | 675,97 1164,50 | 920,24 | 345,44 | 37,5% | 219,66 371,52 | 295,59 | 107,38 | 36,3% | 171,34 309,34 | 240,34 | 97,58 | 40,6% | 153,38 258,77 | 206,07 | 74,53 | 36,2% |
| 5. érési állapot | 399,02 503,85 | 451,44 | 74,13 | 16,4% | 123,17 143,85 | 133,51 | 14,62 | 10,9% | 140,14 194,32 | 167,23 | 38,31 | 22,9% | 94,58 118,96 | 106,77 | 17,24 | 16,1% |

| 'Gönci magyarkajszai' héj 2011 | Rutin | | | | Kvercetin-3-O-glükozid | | | | Kempferol-3-O-rutinozid | | | | Kvercetin-3-O-glükozil-6"- O-acetát | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------------|------------------------|-------|------|-------------|-------------------------|-------|------|--------------|--|-------|------|--------------|
| | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | |
| | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | |
| 1. érési állapot | 199,54 | 199,54 | 0,00 | 0,0% | 16,19 | 16,19 | 0,00 | 0,0% | 21,15 | 21,15 | 0,00 | 0,0% | 19,01 | 19,01 | 0,00 | 0,0% |
| 2. érési állapot | 274,65 | 274,65 | 0,00 | 0,0% | 13,11 | 13,11 | 0,00 | 0,0% | 26,06 | 26,06 | 0,00 | 0,0% | 14,14 | 14,14 | 0,00 | 0,0% |
| 3. érési állapot | 216,63 362,17 | 289,40 | 102,91 | 35,6% | 21,07 19,22 | 20,15 | 1,31 | 6,5% | 17,82 18,22 | 18,02 | 0,28 | 1,6% | 16,87 18,25 | 17,56 | 0,97 | 5,6% |
| 4. érési állapot | 241,87 474,02 | 357,95 | 164,15 | 45,9% | 24,08 25,93 | 25,01 | 1,31 | 5,2% | 17,07 17,89 | 17,48 | 0,58 | 3,3% | 26,48 22,72 | 24,60 | 2,66 | 10,8% |
| 5. érési állapot | 168,60 254,68 | 211,64 | 60,87 | 28,8% | 15,98 14,95 | 15,47 | 0,73 | 4,7% | 10,87 12,86 | 11,87 | 1,41 | 11,9% | 12,83 13,62 | 13,22 | 0,56 | 4,2% |

M27. táblázat: 'Gönci magyarkajszi' gyümölcsbőr fő polifenoljainak mennyiségi eredményei.

| 'Gönci magyarkajszi' hús 2011 | Neoklorogénsav | | | | (+)-katechin | | | | Klorogénsav | | | | (-)-epikatechin | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------|-------|--------------|-----------------------|-------|------|--------------|-----------------------|-------|-------|--------------|-----------------------|-------|------|--------------|
| | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | |
| | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | | Átlag | SD | RSD | |
| 1. érési állapot | 35,24 52,44 | 43,84 | 12,17 | 27,8% | 1,37 1,35 | 1,36 | 0,01 | 0,9% | 32,15 47,36 | 39,76 | 10,76 | 27,1% | 3,60 5,00 | 4,30 | 0,99 | 23,0% |
| 2. érési állapot | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3. érési állapot | 46,93 49,86 | 48,39 | 2,07 | 4,3% | 6,24 7,52 | 6,88 | 0,90 | 13,1% | 32,84 33,05 | 32,94 | 0,15 | 0,5% | 22,78 21,34 | 22,06 | 1,02 | 4,6% |
| 4. érési állapot | 36,16 35,37 | 35,76 | 0,56 | 1,6% | 14,76 15,58 | 15,17 | 0,58 | 3,8% | 24,83 25,77 | 25,30 | 0,67 | 2,6% | 33,61 38,19 | 35,90 | 3,23 | 9,0% |
| 5. érési állapot | 20,89 19,17 | 20,03 | 1,21 | 6,1% | 7,83 5,84 | 6,84 | 1,41 | 20,6% | 18,17 16,87 | 17,52 | 0,92 | 5,3% | 14,41 12,88 | 13,65 | 1,08 | 7,9% |

| ‘Gönci magyarkajszai’ hús 2011 | Rutin | | | Kvercetin-3-O-glükozid | | | | Kempferol-3-O-rutinozid | | | | Kvercetin-3-O-glükozil-6"-O- acetát | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|------|------|------------------------|--------------|------|-------|-------------------------|--------------|-------|------|--|--------------|------|------|---------------|
| | µg/100 g száraz anyag | | | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | | |
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | |
| 1. érési állapot | 0,82 1,06 | 0,94 | 0,17 | 17,6% | 0,05 0,01 | 0,03 | 0,02 | 82,9% | 0,03 0,04 | 0,04 | 0,01 | 24,0% | 0,03 0,00 | 0,02 | 0,02 | 141,4% |
| 2. érési állapot | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3. érési állapot | 0,73 1,68 | 1,21 | 0,68 | 56,0% | 0,03 0,04 | 0,03 | 0,01 | 14,7% | 0,02 0,05 | 0,04 | 0,02 | 47,1% | 0,02 0,09 | 0,05 | 0,05 | 82,2% |
| 4. érési állapot | 2,38 1,97 | 2,17 | 0,29 | 13,3% | 0,13 0,09 | 0,11 | 0,02 | 20,5% | 0,05 0,08 | 0,06 | 0,02 | 32,1% | 0,07 0,08 | 0,07 | 0,01 | 8,6% |
| 5. érési állapot | 0,51 1,13 | 0,82 | 0,44 | 53,9% | 0,03 0,09 | 0,06 | 0,05 | 75,8% | 0,00 0,03 | 0,01 | 0,02 | 141,4% | 0,00 0,03 | 0,02 | 0,02 | 115,7% |

M28. táblázat: *Preventa gyümölcshéj fő polifenoljainak mennyiségi eredményei.*

| Preventa héj 2011 | Neoklorogénsav | | | (+)-katechin | | | Klorogénsav | | | (-)-epikatechin | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------|---------|--------|-----------------------|------------------|--------|-----------------------|--------------|-------------------|-----------------------|--------|--------------|--------------|-------|------|--------------|
| | µg/100 g száraz anyag | | | µg/100 g száraz anyag | | | µg/100 g száraz anyag | | | µg/100 g száraz anyag | | | | | | |
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | | | | |
| 1. érési állapot | 3250,99 4166,24 | 3708,62 | 647,18 | 17,5% | 145,83 192,89 | 169,36 | 33,28 | 19,6% | 820,26 1140,36 | 980,31 | 226,34 | 23,1% | 6,91 6,74 | 6,82 | 0,11 | 1,7% |
| 2. érési állapot | 4083,42 | 4083,42 | 0,00 | 0,0% | 585,32 | 585,32 | 0,00 | 0,0% | 105,43 | 105,43 | 0,00 | 0,0% | 21,06 | 21,06 | 0,00 | 0,0% |
| 3. érési állapot | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4. érési állapot | 2412,83 2415,16 | 2413,99 | 1,64 | 0,1% | 157,21 156,20 | 156,71 | 0,71 | 0,5% | 28,32 28,14 | 28,23 | 0,13 | 0,5% | 6,59 8,20 | 7,39 | 1,14 | 15,4% |
| 5. érési állapot | 2218,24 | 2218,24 | 0,00 | 0,0% | 176,06 | 176,06 | 0,00 | 0,0% | 31,71 | 31,71 | 0,00 | 0,0% | 9,07 | 9,07 | 0,00 | 0,0% |

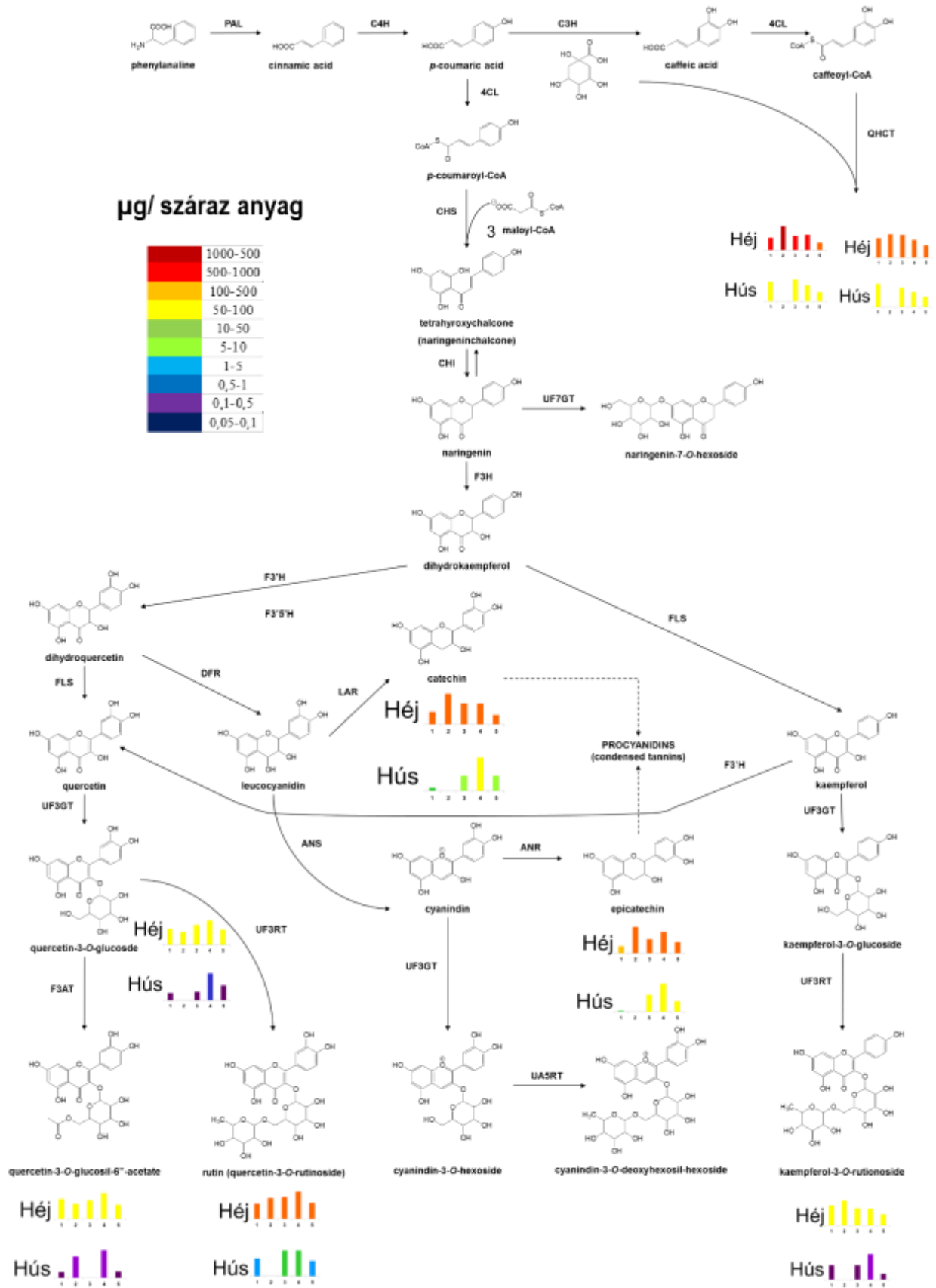
| Preventa héj 2011 | Rutin | | | Kvercetin-3-O-glükozid | | | Kempferol-3-O-rutinozid | | | Kvercetin-3-O-glükozil-6"-O-acetát | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------|--------|-------|------------------------|----------------|-------|-------------------------|-------------|----------------|------------------------------------|------|--------------|---------------|-------|------|--------------|
| | µg/100 g száraz anyag | | | µg/100 g száraz anyag | | | µg/100 g száraz anyag | | | µg/100 g száraz anyag | | | | | | |
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | | | | |
| 1. érési állapot | 159,75 199,26 | 179,50 | 27,94 | 15,6% | 9,63 9,65 | 9,64 | 0,01 | 0,1% | 23,60 22,40 | 23,00 | 0,85 | 3,7% | 1,51 1,54 | 1,53 | 0,02 | 1,3% |
| 2. érési állapot | 124,79 | 124,79 | 0,00 | 0,0% | 5,17 | 5,17 | 0,00 | 0,0% | 9,95 | 9,95 | 0,00 | 0,0% | 0,99 | 0,99 | 0,00 | 0,0% |
| 3. érési állapot | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4. érési állapot | 335,45 370,24 | 352,84 | 24,61 | 7,0% | 23,43 21,33 | 22,38 | 1,49 | 6,6% | 30,05 24,57 | 27,31 | 3,88 | 14,2% | 11,48 9,58 | 10,53 | 1,34 | 12,8% |
| 5. érési állapot | 408,69 | 408,69 | 0,00 | 0,0% | 34,94 | 34,94 | 0,00 | 0,0% | 41,28 | 41,28 | 0,00 | 0,0% | 16,27 | 16,27 | 0,00 | 0,0% |

M29. táblázat: Preventa gyümölcshús fő polifenoljainak mennyiségi eredményei.

| Preventa hús 2011 | Neoklorogénsav µg/100 g száraz anyag | | | (+) -katechin µg/100 g száraz anyag | | | Klorogénsav µg/100 g száraz anyag | | | (-) -epikatechin µg/100 g száraz anyag | | | | | | |
|----------------------|---|---------|--------|--|--------|--------|--------------------------------------|--------|--------|---|-------|------|-------|------|------|-------|
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | | | | |
| 1. érési állapot | 826,09 | | | 19,06 | | | 120,76 | | | 6,29 | | | | | | |
| | 789,72 | 807,91 | 25,72 | 3,2% | 19,44 | 19,25 | 0,27 | 1,4% | 128,70 | 124,73 | 5,62 | 4,5% | 6,45 | 6,37 | 0,11 | 1,8% |
| 2. érési állapot | 598,20 | | | | 1,78 | | | 167,40 | | | 0,30 | | | | | |
| | 638,66 | 618,43 | 28,61 | 4,6% | 1,86 | 1,82 | 0,06 | 3,4% | 159,99 | 163,69 | 5,24 | 3,2% | 0,38 | 0,34 | 0,06 | 16,3% |
| 3. érési állapot | 308,11 | | | | 171,26 | | | 125,24 | | | 18,12 | | | 18,6 | | |
| | 301,03 | 304,57 | 5,00 | 1,6% | 172,56 | 171,91 | 0,92 | 0,5% | 124,00 | 124,62 | 0,88 | 0,7% | 19,09 | 1 | 0,69 | 3,7% |
| 4. érési állapot | 963,29 | | | | 224,30 | | | 94,80 | | | 20,35 | | | 20,2 | | |
| | 1211,32 | 1087,31 | 175,39 | 16,1% | 221,56 | 222,93 | 1,94 | 0,9% | 107,90 | 101,35 | 9,26 | 9,1% | 20,07 | 1 | 0,19 | 1,0% |
| 5. érési állapot | 396,31 | | | | 132,42 | | | 49,11 | | | 32,72 | | | 30,4 | | |
| | 321,09 | 358,70 | 53,18 | 14,8% | 130,13 | 131,27 | 1,62 | 1,2% | 50,04 | 49,58 | 0,66 | 1,3% | 28,14 | 3 | 3,24 | 10,7% |

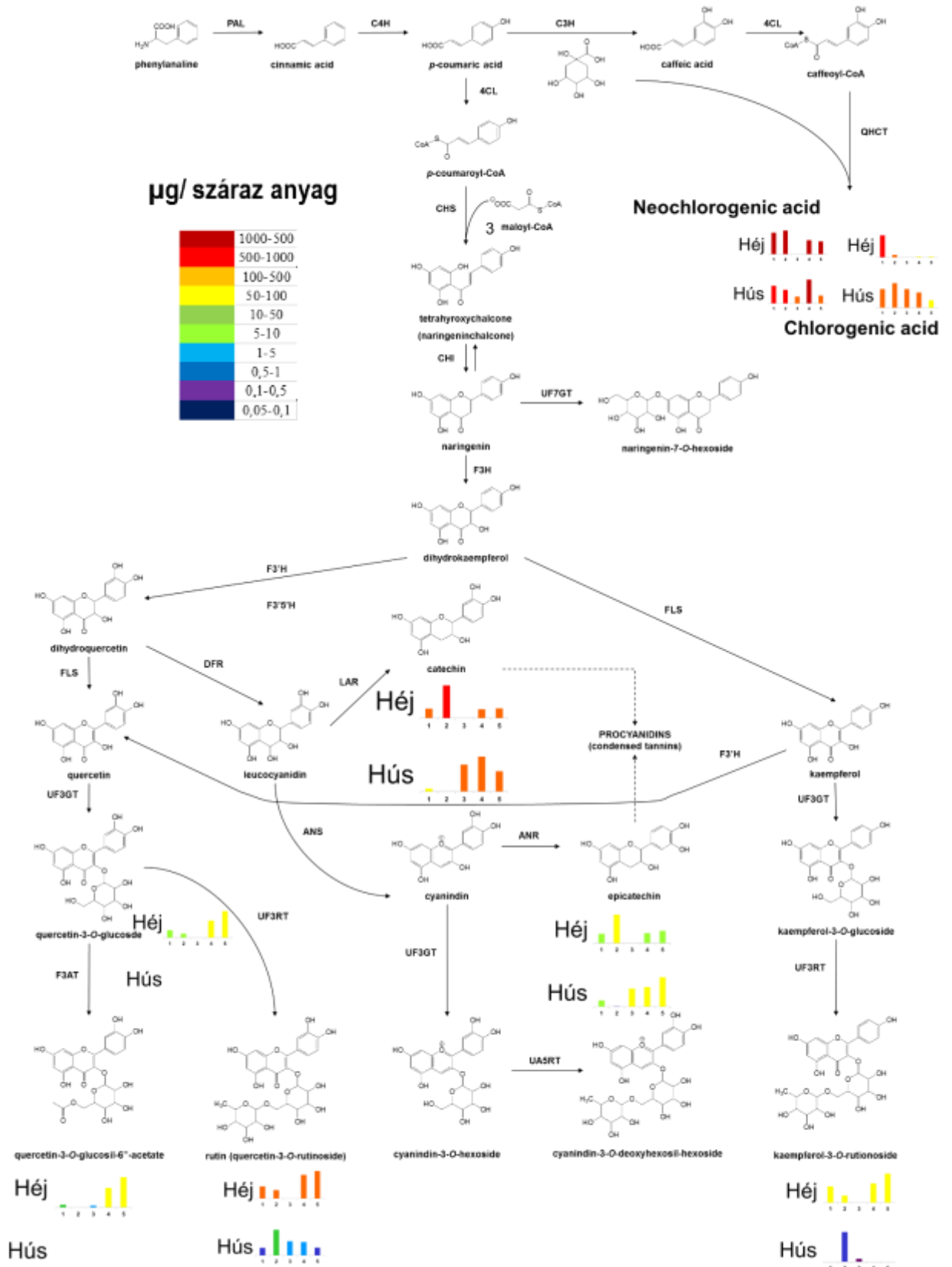
| Preventa hús 2011 | Kvercetin-3-O-glükózid | | | | Kempferol-3-O-rutinozid | | | | Kvercetin-3-O-glükózil-6''-O-acetát | | | |
|-------------------|------------------------|------|------|--------------|-------------------------|------|-------|--------------|-------------------------------------|-------|------|---------------|
| | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | | µg/100 g száraz anyag | | | |
| | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD | Átlag | SD | RSD |
| 1. érési állapot | 0,48 0,32 | 0,40 | 0,11 | 28,5% | | | | | | | | |
| 2. érési állapot | 2,95 3,45 | 3,20 | 0,35 | 11,0% | 0,07 0,09 | 0,08 | 0,01 | 16,6% | 0,19 0,16 | 0,17 | 0,02 | 12,1% |
| 3. érési állapot | 0,65 0,85 | 0,75 | 0,14 | 18,6% | | | | | 0,00 0,03 | 0,02 | 0,02 | 141,4% |
| 4. érési állapot | 0,73 0,68 | 0,70 | 0,03 | 4,5% | | | | | | | | |
| 5. érési állapot | 0,49 0,32 | 0,41 | 0,12 | 28,4% | | | | | | | | |

M30.



Ábra: A 'Gönci magyarkajszi' plofenoljainak feltételezett útvonala.

M31.



Ábra: A Preventa pofenoljainak feltételezett útvonala.

11 KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet Dr. Abrankó Lászlónak, témavezetőmnek, aki éveken át, egészen e dolgozat befejezéséig útmutatásával, fáradhatatlan segítségnyújtásával, biztatásával, odafigyelésével segített doktori munkám elkészítésében.

Szeretnék köszönetet mondani Stefanovitsné Dr. Bányai Évának, az Alkalmazott Kémia Tanszék jelenlegi vezetőjének, akinek segítségével megismerhettem a tanszék és a kutatómunka világát.

Köszönettel tartozom, Dr. Fodor Péternek, aki kísérleti munkáim során korábbi tanszékvezetőként, biztosította a sikeres vizsgálatokhoz szükséges emberi, szakmai és műszeres háttérrel.

Szeretném megköszönni az Alkalmazott Kémia Tanszék valamennyi munkatársának, doktorandusz társaimnak tanácsaikat, segítségüket és az együtt töltött időt.

Köszönettel tartozom továbbá diplomázóimnak, Barna Gabriellának és Besnyő Diána Olimpiának akik szintén hozzásegítettek, hogy elkészíthessem a dolgozatom.

Köszönetet szeretnék mondani a Genetika és Növénynevelés Tanszék egyes munkatársainak, kivált képpen Dr. Hegedűs Attilának támogatásáért, önzetlenül, idejét és energiáját nem kímélő segítségéért, valamint Gutermuth Ádámnak a kajszigyümölcs mintákért és Pfeiffer Péternek a közös munkáért.

A kísérletek elvégzését az OTKA-K 84290 és OTKA-PD 10050, valamint a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0023 pályázatok támogatták.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni barátaimnak és családomnak, legfőbbképpen édesanyámnak Nagyné Halász Erzsébetnek, a támogatásukat és segítségüket.

A dolgozatot kislányomnak, Nagy-Keserű Pankának ajánlom.