



UNIWERSYTET RZESZOWSKI
KOLEGIUM NAUK PRZYRODNICZYCH
Instytut Nauk Rolniczych, Ochrony i Kształtowania
Środowiska

mgr inż. Joanna Kotula

Wpływ zróżnicowania odmianowego na wartość
prozdrowotną wybranych gatunków warzyw

Praca doktorska wykonana w Zakładzie Ogólnej Technologii Żywności
i Żywienia Człowieka
pod kierunkiem dr hab. Ireneusza Kapusty, prof. UR

Dziedzina nauki: nauki rolnicze,
Dyscyplina naukowa: rolnictwo
i ogrodnictwo

Rzeszów 2020

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim osobom,
bez pomocy i wsparcia których praca ta nie mogłaby powstać.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	6
1.1. Rola postępu biologicznego w rolniczej produkcji roślinnej	7
1.2. Warzywa jako ważne elementy żywności funkcjonalnej.....	12
1.3. Warzywa jako źródło naturalnych substancji prozdrowotnych	15
1.4. Przykłady żywności naturalnej o szczególnych właściwościach prozdrowotnych.....	19
1.5. Charakterystyka związków polifenolowych	24
2. CEL I ZAKRES PRACY	29
3. MATERIAŁ I METODY	31
3.1. Podstawowe odczynniki chemiczne i biochemiczne	31
3.2. Aparatura pomiarowa i pomocnicza	32
3.3. Materiał badawczy	32
3.4. Metody analiz.....	34
3.4.1. Sposób otrzymania frakcji fenolowej materiału roślinnego	34
3.4.2. Analiza profilu związków polifenolowych metodą UPLC-PDA-ESI-MS.....	35
3.4.2.1. Analiza jakościowa związków polifenolowych	35
3.4.2.2. Analiza ilościowa związków polifenolowych	35
3.4.3. Oznaczenie właściwości chemicznych.....	36
3.4.4. Oznaczenie kwasu askorbinowego metodą HPLC.....	36
3.4.5. Pomiar aktywności przeciwutleniającej	37
3.4.5.1. Pomiar aktywności przeciwutleniającej metodą z kationorodnikiem ABTS ^{•+}	37
3.4.5.2. Pomiar aktywności przeciwutleniającej metodą zmiatania stabilnych..... syntetycznych rodników DPPH [•]	37
3.4.5.3. Pomiar aktywności przeciwutleniającej metodą oznaczenia pojemności..... przeciwutleniającej ORAC	38
3.5. Statystyczne opracowanie wyników	39
4. OMÓWIENIE WYNIKÓW.....	40
4.1. Przebieg warunków pogodowych w latach prowadzenia badań 2010 – 2013.....	40
4.1.1. Przebieg warunków pogodowych podczas uprawy fasolki szparagowej i pomidora zwyczajnego	40
4.1.2. Przebieg warunków pogodowych podczas uprawy cebuli zwyczajnej	41
4.1.3. Przebieg warunków pogodowych podczas uprawy kapusty brukselki i brokułu.... zwyczajnego	42
4.2. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013	43
4.2.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w badanych gatunkach..... warzyw	44

4.2.2. Skład chemiczny badanych gatunków warzyw	44
4.2.3. Właściwości przeciwutleniające badanych gatunków warzyw	45
4.3. Identyfikacja związków polifenolowych w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013.....	45
4.3.1. Identyfikacja związków polifenolowych w fasolce szparagowej	45
4.3.2. Identyfikacja związków polifenolowych w cebuli zwyczajnej	48
4.3.3. Identyfikacja związków polifenolowych w kapuście brukselce	50
4.3.4. Identyfikacja związków polifenolowych w brokule zwyczajnym	57
4.3.5. Identyfikacja związków polifenolowych w pomidorze zwyczajnym	64
4.4. Analiza profilu związków polifenolowych w badanych gatunkach warzyw w latach.. 2011 – 2013.....	67
4.4.1. Analiza profilu związków polifenolowych w fasolce szparagowej	67
4.4.2. Analiza profilu związków polifenolowych w cebuli zwyczajnej.....	70
4.4.3. Analiza profilu związków polifenolowych w kapuście brukselce	74
4.4.4. Profil związków polifenolowych w brokule zwyczajnym	79
4.4.5. Profil związków polifenolowych w pomidorze zwyczajnym.....	86
4.5. Analiza składu chemicznego w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013...90	
4.5.1. Skład chemiczny fasolki szparagowej	90
4.5.2. Skład chemiczny cebuli zwyczajnej	93
4.5.3. Skład chemiczny kapusty brukselki	96
4.5.4. Skład chemiczny brokułu zwyczajnego	98
4.5.5. Skład chemiczny pomidora zwyczajnego	100
4.6. Właściwości przeciwutleniające badanych gatunków warzyw w latach 2011 – 2013 102	
4.6.1. Właściwości przeciwutleniające fasoli szparagowej.....	102
4.6.2. Właściwości przeciwutleniające cebuli zwyczajnej	105
4.6.3. Właściwości przeciwutleniające kapusty brukselki	108
4.6.4. Właściwości przeciwutleniające brokułu zwyczajnego	111
4.6.5. Właściwości przeciwutleniające pomidora zwyczajnego	113
5. DYSKUSJA WYNIKÓW	117
5.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013.....	117
5.1.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w badanych gatunkach..... warzyw	118
5.1.2. Skład chemiczny badanych gatunków warzyw	119
5.1.3. Właściwości przeciwutleniające badanych gatunków warzyw	120

5.2. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w fasolce szparagowej w latach 2011 – 2013	121
5.2.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w fasolce szparagowej	121
5.2.2. Skład chemiczny fasolki szparagowej	124
5.2.3. Właściwości przeciwutleniające fasolki szparagowej	125
5.3. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w cebuli zwyczajnej w latach 2011 – 2013	127
5.3.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w cebuli zwyczajnej	127
5.3.2. Skład chemiczny cebuli zwyczajnej	129
5.3.3. Właściwości przeciwutleniające cebuli zwyczajnej	130
5.4. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w kapuście brukselce w latach 2011 – 2013	132
5.4.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w kapuście brukselce	132
5.4.2. Skład chemiczny kapusty brukselki	137
5.4.3. Właściwości przeciwutleniające kapusty brukselki	138
5.5. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w brokule zwyczajnym w latach 2011 – 2013	140
5.5.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w brokule zwyczajnym	140
5.5.2. Skład chemiczny brokułu zwyczajnego	145
5.5.3. Właściwości przeciwutleniające brokułu zwyczajnego	147
5.6. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w pomidorze zwyczajnym w latach 2011 – 2013	149
5.6.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w pomidorze zwyczajnym	149
5.6.2. Skład chemiczny pomidora zwyczajnego	153
5.6.3. Właściwości przeciwutleniające pomidora zwyczajnego	154
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	156
STRESZCZENIE	160
SUMMARY	162
BIBLIOGRAFIA	163
SPIS TABEL I RYSUNKÓW	188

1. WSTĘP

Produkcja roślinna jest niezbędną dziedziną gospodarki dla człowieka, prowadzącą do wytworzenia żywności pochodzenia roślinnego, jak i zwierzęcego. Obecnie wzrastają wymagania społeczeństwa dotyczące jakości prozdrowotnej żywności oraz ograniczenia negatywnego wpływu procesu produkcji żywności na środowisko naturalne. Zmiana nawyków żywieniowych oraz wzrost świadomości społeczeństwa stawiają przed producentami żywności nowe wymagania narzucając w ten sposób postęp w tej dziedzinie. Wyraźny nacisk kładzie się na postęp biologiczny będący najważniejszym czynnikiem determinującym wzrost potencjału produkcyjnego rolnictwa (1).

Rosnące zainteresowanie przemysłu przetwórczego, sektora hodowlano – nasiennego, sektora rolniczego, środowiska naukowego (technologów, lekarzy) i konsumentów żywnością o właściwościach prozdrowotnych jest odzwierciedleniem wyników badań epidemiologicznych z ostatniego ćwierćwiecza. Wykazano bowiem, że żywność pochodzenia roślinnego zawiera liczne substancje aktywne przeciwdziałające chorobom cywilizacyjnym. W efekcie, branża produktów o właściwościach prozdrowotnych jest jedną z najlepiej opłacanych, najprężniej działających i najszybciej rozwijających się gałęzi gospodarki żywnościowej. Wymagania stawiane produkcji roślinnej przez rynek produktów o cechach prozdrowotnych wymuszają rozwój badań nad aktywnością biologiczną surowców celem zachęcenia hodowców do doskonalenia odmian, producentów do uprawy atrakcyjnych odmian, a producentów do wytwarzania produktów o wysokich walorach prozdrowotnych. Efektem współpracy sektora hodowlanego, rolniczego i przemysłu przetwórczego byłyby produkty, które można by zaliczyć do żywności funkcjonalnej. Aby sprostać współczesnym wymaganiom gospodarki żywnościowej konieczna jest bowiem identyfikacja, porównanie cech i ocena składników biologicznie czynnych w produktach pochodzenia roślinnego, które mogłyby być surowcem do otrzymywania produktów o charakterze prozdrowotnym (2, 3).

Badania profilu chemicznego dowodzą, iż produkty pochodzenia roślinnego różnią się składem związków bioaktywnych zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. Gatunki i odmiany mają genetycznie ustalony potencjał prozdrowotny, który podlega wahaniom pod wpływem czynników środowiska, a intensywność tych zmian zależy od genotypu (4). Wysokie różnice w profilu chemicznym między odmianami i liniami pozwalają na zwiększanie wartości biologicznej owoców i warzyw podczas zabiegów hodowlanych (5, 6). W efekcie, nowe, ulepszone odmiany owoców i warzyw są czynnikiem intensyfikującym produkcję rolniczą.

1.1. Rola postępu biologicznego w rolniczej produkcji roślinnej

Dzięki nieustannemu tworzeniu i umiejętnemu wrażaniu innowacji do każdej dziedziny życia człowieka obserwuje się coraz wyższy stopień rozwoju gałęzi światowej gospodarki. Podobnie jest w dziedzinie rolnictwa, gdzie największy udział we wzroście produktywności przypisywany jest postępowi biologicznemu (7).

W literaturze spotykamy się często z synonimami charakteryzującymi postęp biologiczny i jego efekty. Zamiennie używa się takich pojęć, jak: postęp hodowlany, postęp odmianowy, postęp hodowlano – odmianowy lub postęp genetyczny (8, 9). Krzymuski (9) definiuje postęp biologiczny w rolnictwie jako wzrost wartości użytkowej roślin uprawnych i zwierząt gospodarskich tworzony przez hodowlę roślin i zwierząt oraz wykorzystanie efektów tej hodowli w produkcji. Jest to wielofazowy proces tworzenia i przekazywania do produkcji nowych odmian roślin oraz ras i typów użytkowych zwierząt. Postęp biologiczny według Świtońskiego i Malepszego (10) to tworzenie nowych genotypów roślin i zwierząt, które gwarantują otrzymanie cech spełniających wymagania współczesnej praktyki rolniczej. Cechy te wiążą się z produktywnością i zdrowotnością roślin i zwierząt, przydatnością otrzymanych surowców do przemysłu przetwórczego i oczekiwaniami konsumentów. Według Runowskiego (8), „w odniesieniu do hodowli roślin efektami postępu biologicznego są nowe metody krzyżowania i selekcji, nowe sposoby korygowania genotypu roślin i uzyskiwanie nowych odmian”. W praktyce zawęża się zwykle postęp biologiczny do postępu hodowlanego. Postęp hodowlany definiowany jest jako suma różnych elementów wartości gospodarczej i użytkowej wnoszonych przez nowe odmiany i gatunki roślin, do zarejestrowanych zestawów odmianowych określonych roślin uprawnych (8). Zadaniem postępu biologicznego według Mańkowskiego (11) jest podniesienie wydajności i/lub poprawienie jakości produkcji rolniczej. Runowski (8) stwierdził, że postęp biologiczny jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na wzrost poziomu plonów i poprawy wartości biologicznej, technologicznej i konsumpcyjnej uzyskiwanych produktów rolniczych.

W zależności od gatunku i poziomu intensywności uprawy, udział postępu biologicznego w kreowaniu wzrostu produktywności w produkcji roślinnej w Polsce w okresie 1985 – 2004 oszacowano od 7 do 10% w warunkach polowych (12, 13) i od 30 do 60% w warunkach doświadczeń poletkowych (14). Według Święcickiego i in. (1) osiągnięcia polskich twórców odmian porównywalne są z sukcesami hodowców zagranicznych, o czym świadczy dynamika postępu odmianowego w doświadczeniach COBORU i liczna nowo zarejestrowanych odmian w Krajowym Rejestrze.

Postęp biologiczny przejawia się w czynnikach, które wpływają na plon w sposób bezpośredni i pośredni. Plenność odmian jest uwarunkowana genetycznie i jest czynnikiem działającym bezpośrednio. Cechy odpornościowe, działając pośrednio, warunkują pełniejsze wykorzystanie plenności poprzez ograniczenie strat plonu. Efektem hodowli i uprawy jest plon, który jest wynikiem współpracy tych czynników w konkretnych warunkach środowiska. Wahania wysokości otrzymywanych plonów to rezultat wzajemnego oddziaływania między genotypem lub odmianą, a środowiskiem (klimat i warunki siedliskowe) (11).

Wprowadzanie do produkcji roślinnej odmian o wyższej wartości gospodarczej (wysokiej i stabilnej plenności, wysokiej wartości żywieniowej, paszowej, technologicznej otrzymanego plonu, zwiększonej odporności na stresy m.in. biotyczne i abiotyczne) należy do głównych zadań hodowli roślin rolniczych. Obecna sytuacja na rynku, gdzie przeważa zjawisko podaży nad popytem stawia określone wymagania hodowli w zakresie nowych odmian. Dynamiczny rozwój społeczeństwa jak i coraz większa dbałość o środowisko naturalne wymusił opracowanie nowych lub modyfikację istniejących priorytetów wobec hodowli roślin. W efekcie, obserwuje się coraz wyraźniejszy wzrost wymagań co do jakości surowców przeznaczonych do produkcji żywności i pasz. Upowszechnianie postępu biologicznego w produkcji roślinnej zachodzi w wyniku zastosowania nowych odmian i gatunków roślin oraz kwalifikowanego materiału siewnego (7, 9, 15). Zastosowanie w produkcji rolniczej nowych odmian o wysokim potencjale produkcyjnym prowadzi nie tylko do otrzymania dobrych jakościowo plonów, ale i przyczynia się do ograniczenia nakładów na takie środki produkcji jak nawozy mineralne i środki ochrony roślin (16).

Podsumowując, należy stwierdzić, że intensyfikacja produkcji rolniczej nie będzie możliwa bez postępu biologicznego, który umożliwia dostosowanie produkcji do zmieniających się wymagań: producentów, konsumentów i przetwórców produktów rolniczych.

Działania mające na celu intensyfikację produkcji roślinnej, uprawę i wprowadzenie do obrotu odmian o wyższej wartości użytkowej realizowane są w Polsce przez przemysł hodowlano-nasienny. Zajmuje się on w szerokim rozumieniu przenoszeniem postępu biologicznego do praktyki rolniczej prowadząc hodowlę zachowawczą, hodowlę twórczą oraz reprodukcję i obrót materiałem siewnym (16).

Hodowla zachowawcza roślin warzywnych koncentruje się na utrzymaniu stałości cech dziedzicznych, zachowaniu genotypów istniejących odmian oraz wytwarzaniu odpowiedniej ilości nasion cechujących się wysoką jakością (superelity i elity hodowlanej). Działania prowadzące do zachowania cech biologicznych odmian umożliwiają produkcję

stabilnego materiału siewnego o wysokiej jakości. Materiał ten jest wyselekcjonowany, wolny od patogenów i chorób oraz pozwala na otrzymanie wysokich i stabilnych plonów o dobrej jakości (17, 18).

Hodowla twórcza jest najważniejszym nośnikiem postępu biologicznego. Prowadzi do wytworzenia nowych odmian o poprawionych cechach biologicznych, dopasowanych do warunków środowiska, zmieniających się technologii uprawy i potrzeb użytkowników (18, 19). W polskich firmach nasiennych, prace hodowlane obejmują wytwarzanie nowych typów odmian i uszlachetnianie typów już występujących (20). Nowe odmiany powinny cechować: oryginalność pod względem jednej lub kilku cech, wyrównanie i trwałość. Zależnie od panujących trendów wśród konsumentów wyznaczany jest kierunek hodowli danego gatunku. Istotne znaczenie w wyborze kierunku hodowli ma również technologia uprawy i zbioru oraz warunki środowiskowe (19, 20, 21). Nie wszystkie nowe odmiany spełniają szereg wymagań stawianych przez współczesną hodowlę. Niektóre nie sprawdzają się w warunkach powszechnej uprawy, inne cechuje niedostateczny i niestabilny plon, jeszcze inne wymagają określonych warunków środowiskowych w tym klimatyczno–glebowych lub niekonwencjonalnych zabiegów uprawowych w celu uzyskania dobrych wyników. Często się zdarza, że niektóre odmiany dopiero w toku produkcji wykazują wady lub z innych powodów nie spełniają wymagań stawianych przez użytkowników (19).

Zdaniem Żurawicz i in. (18) zadania hodowli twórczej nowych odmian gatunków roślin warzywnych realizowane są w trzech kierunkach i obejmują:

- hodowlę adaptacyjną – prowadzi do otrzymania odmian dobrze dostosowanych do warunków glebowo–klimatycznych oraz nadających się do nowoczesnych i innowacyjnych technologii produkcji warzyw,
- hodowlę jakościową – ukierunkowana na otrzymywanie odmian o wysokich walorach prozdrowotnych i użytkowych przeznaczonych do przetwórstwa i bezpośredniej konsumpcji oraz spełniających wymagania żywności funkcjonalnej (18). Analizując parametry użytkowe ważne znaczenie mają cechy zewnętrzne, które w dużej mierze warunkują atrakcyjność handlową odmian. Wynika to z obowiązujących trendów na rynku gdzie coraz więcej uwagi kieruje się na kształt, barwę, wielkość i wyrównanie warzyw. W obrębie cech jakościowych polskie programy hodowlane kładą również duży nacisk na walory smakowe (19, 20). Istotnym problemem w doskonaleniu i kształtowaniu nowych odmian do przemysłu i bezpośredniego spożycia jest określenie przez żywieniowców wymagań w zakresie składu warzyw. Ważne znaczenie ma tutaj bowiem właściwy stosunek zawartości

poszczególnych składników, a stan wiedzy hodowców i naukowców o związkach biologicznie aktywnych, interakcji między nimi i bezpiecznej ich dawki dla człowieka jest nadal ubogi. Przykładowo, w niektórych ośrodkach wyhodowano nowe odmiany selera o dużej zawartości związków kumarynowych co zaowocowało intensywnym smakiem i zapachem surowca oraz jego podwyższonej odporności na choroby. Odmiany te nie zostały jednak dopuszczone do uprawy z powodu zbyt wysokiej zawartości związków kumarynowych, które wywołują silne reakcje uczuleniowe u człowieka. Istotne znaczenie przy kreowaniu i doskonaleniu nowych odmian mają również upodobania i przyzwyczajenia konsumentów. Nowe odmiany kalafiora poprzez wzbogacone dużą ilością karotenoidów spotkały się z mieszanymi reakcjami wśród konsumentów z powodu intensywnej pomarańczowej barwy (22). Wytyczne odnośnie przydatności do przechowywania, możliwości wykorzystania w przetwórstwie spożywczym mają także istotne znaczenie. Przedmiot zainteresowania hodowlanego stanowi również ocena trwałości cech jakościowych od momentu zbioru do czasu sprzedaży. Natomiast producenci przy wyborze nowej odmiany do uprawy zwracają uwagę na takie cechy jak: wczesność plonowania, koncentracja dojrzewania, udział plonu handlowego, wrażliwość na niekorzystne warunki uprawy i inne czynniki warunkujące o sukcesie towarowej produkcji (19).

– hodowlę odpornościową – polega na uzyskiwaniu odmian odpornych lub mało podatnych na patogeny i szkodniki (18). Otrzymywanie nowych odmian warzyw o zwiększonej odporności na choroby może być realizowane np. poprzez zwiększenie zawartości związków bioaktywnych, w tym polifenoli, które pełnią istotną rolę w mechanizmie obronnym roślin (22). Wprowadzenie do uprawy takich odmian pozwala na otrzymanie warzyw bez szkodliwych dla zdrowia pozostałości pestycydów, zapobiega nadmiernej degradacji środowiska naturalnego, prowadzi do obniżenia kosztów produkcji przyczyniając się tym samym do zwiększenia konkurencyjności polskiego warzywnictwa. Dużo uwagi kieruje się w programach hodowlanych na hodowlę odpornościową na czynniki abiotyczne (chłodoodporność, niedobór wody, zasolenie) (18).

W zależności od gatunku warzywa, przemysł hodowlano–nasienny kieruje prace hodowlane w kierunku określonych parametrów decydujących o jakości plonu. Przykładowo, prace mające na celu wprowadzanie nowych typów odmian i ulepszanie istniejących już typów cebuli zwyczajnej dotyczą zawartości:

– cukrów ogółem, w tym cukrów redukujących,

- ekstraktu,
- kwasu askorbinowego,
- suchej masy i
- kwercetyny
- oraz odnoszą się do barwy łuski i
- zwiększenia trwałości przechowalniczej i odporności na mączniaka rzekomego.

Prace mające na celu wprowadzanie nowych typów odmian i doskonalenie istniejących już typów fasolki szparagowej dotyczą:

- zawartości włókna w strąku,
- wprowadzenia nowych typów odmian fasolki szparagowej o szerokich i płaskich strąkach,
- wprowadzenia odmian o zwiększonej tolerancji wobec chłódów, przeznaczonych do upraw przyspieszonych i odpornych na choroby (antraknoza fasoli, bakterioza obwódkowa fasoli, wirus zwykłej mozaiki fasoli – BYMV) (20).

Zakres prac branży hodowlano–nasiennej w hodowli pomidora dotyczy:

- wysokiej jakości owoców i
- zawartości składników odżywczych, w tym likopenu,
- równomierności dojrzewania owoców,
- długiej trwałości rozbiorczej owoców,
- uwzględnia się otrzymanie nowych odmian o różnorodnym przeznaczeniu (owoce zbierane luzem, odmiany gałązkowe, do bezpośredniego spożycia oraz do przemysłu spożywczego) (21),
- hodowla odpornościowa dąży do otrzymania odmian pomidora odpornych na: bakteryjną cętkowatość pomidora, zarazę ziemniaka, spektoriozę pomidora, wirusa mozaiki tytoniu – TMV, wirusa brązowej plamistości pomidora – TSWV (20).

Z uwagi na dużą skalę prowadzonej produkcji warzyw w Polsce, znaczna część odmian pochodzi z zagranicznych ośrodków hodowlanych. Jednakże, efektem polskiej hodowli twórczej jest zwiększenie z roku na rok w Krajowym Rejestrze odmian COBORU udziału odmian pochodzących z rodzimej hodowli. Jak podkreślają eksperci, polskie odmiany warzyw odznaczają się dobrą odpornością na czynniki biotyczne i abiotyczne, wykazują wysoką produktywność, zapewniają plody bogate w związki biologicznie aktywne, wykazują silne właściwości prozdrowotne, są dobrze dostosowane do warunków glebowo–klimatycznych Polski oraz umożliwiają podnoszenie konkurencyjności polskiego warzywnictwa. Potencjał uprawianych odmian spełnia dodatkowo wymagania polskich

producentów, konsumentów oraz przemysłu przetwórczego przyczyniając się tym samym do zapewnienia bezpieczeństwa żywnościowego kraju (18, 19).

Ważnymi warzywami uprawianym w polu, na które polskie przedsiębiorstwa hodowlane kierują swoją uwagę w realizowanych programach hodowlanych są przede wszystkim warzywa strączkowe, cebulowe, kapustne i psiankowate. Duże zainteresowanie sektora hodowlanego tymi warzywami wynika z niezaprzeczalnej pozycji jaką zajmują one w produkcji i handlu. Ponadto cieszą się one dużą popularnością wśród konsumentów i są spożywane z dużą częstotliwością w kraju, w Europie i na świecie.

Specjaliści podkreślają, że mimo zagranicznej konkurencji, polski sektor hodowlano-nasienny obroni swoją dobrą pozycję na rynku profesjonalnym w hodowli twórczej i zachowawczej warzyw (18, 20).

1.2. Warzywa jako ważne elementy żywności funkcjonalnej

Żywność funkcjonalna pojawiła się na rynku w wyniku zainteresowania konsumentów produktami spożywczymi o ukierunkowanym, prozdrowotnym działaniu na organizm człowieka. Koncepcja żywności funkcjonalnej pochodzi z Japonii, gdzie po raz pierwszy, w latach 80. XX wieku rozpoczęto badania, wprowadzono regulacje prawne i zapoczątkowano produkcję żywności funkcjonalnej na skalę masową. Rynek żywności funkcjonalnej jest najszybciej rozwijającą się gałęzią gospodarki żywnościowej, głównie w krajach wysokorozwiniętych (23).

Jak to tej pory nie ustalono oficjalnej definicji żywności funkcjonalnej i nie uregulowano jej stanu prawnego. Najbardziej uniwersalną definicję żywności funkcjonalnej przedstawia dokument programu badawczego FUFOS (Functional Food Science in Europe) rozpoczęty w 1996 roku i finansowany przez Unię Europejską. Założeniem programu miało być wypracowanie naukowych podstaw żywności funkcjonalnej i zaprojektowanie kryteriów i kierunków opracowania i wdrażania takiej żywności na rynek europejski. Ważnym zadaniem programu było ukierunkowanie i rozwinięcie współpracy pomiędzy ośrodkami naukowymi a producentami żywności celem opracowania dobrej praktyki produkcyjnej (23). Najbardziej powszechna definicja żywności funkcjonalnej mówi, iż „żywność może być uznana za funkcjonalną, jeżeli udowodniono jej korzystny wpływ, ponad normalny odżywczy efekt żywności, na jedną lub więcej funkcji docelowych ciała, w sposób, który jest istotny dla poprawy stanu zdrowia i samopoczucia i/lub redukcji ryzyka zachorowań” (24). Żywność

o właściwościach prozdrowotnych musi przypominać postacią żywność konwencjonalną i wywierać korzystne oddziaływanie w ilościach, które oczekuje się, że będą normalnie spożywane w prawidłowej diecie, nie są to tabletki ani kapsułki, a część składowa diety. Żywność funkcjonalna może występować jako niezmodyfikowany, naturalny produkt lub produkt modyfikowany technologicznie. Żywność funkcjonalna w postaci konwencjonalnej wytwarzana jest metodami ogólnie stosowanymi, przy czym surowce do jej produkcji pochodzą najczęściej ze specjalnych hodowli lub upraw prowadzonych w konkretnych warunkach (np. środowisko, pasza) lub ze specjalnie selekcionowanych odmian i ras (w tym modyfikowanych biotechnologicznie i genetycznie). Dzięki takim zabiegom możliwe jest otrzymanie optymalnej zawartości pożądaných składników w surowcu lub zredukowanie zawartości składników niepożądanych. Żywność ta posiada nową informację na temat jej potencjalnego znaczenia w poprawie zdrowia (większość warzyw, owoców i zbóż). Żywność funkcjonalną modyfikowaną technologicznie otrzymuje się w wyniku: wzbogacenia w konkretne substancje bioaktywne lub ich całe kompozycje, odpowiedniego ułożenia konkretnych składników recepturowych, eliminacji lub zastępowania substancji niepożądanych (np. soli, cukru, cholesterolu) innymi oraz zwiększania przyswajalności i biodostępności składników odżywczych. Produkt funkcjonalny musi ponadto zachować korzystne cechy sensoryczne oraz stabilność i trwałość w czasie przechowywania (23, 25).

Do głównych kierunków oddziaływania żywności funkcjonalnej na organizm człowieka można wymienić:

- działanie lecznicze w przebiegu niektórych schorzeń i hamowanie niepożądanych zmian w organizmie,
- dostarczanie potrzebnych składników odżywczych w konkretnych stanach chorobowych (np. w cukrzycy, otyłości, nadciśnieniu),
- dostarczenie zwiększonej ilości składników odżywczych w fizjologicznych stanach zwiększonego zapotrzebowania na nie (np. w okresie intensywnego wzrostu, wzmoczonego wysiłku fizycznego, w ciąży),
- poprawę samopoczucia i zwiększenie wydolności psychofizycznej organizmu.

Tylko klinicznie udowodnione działanie prozdrowotne upoważnia do przyjęcia określonego produktu za żywność biologicznie aktywną (23, 26).

Wartość prozdrowotna żywności funkcjonalnej związana jest z obecnością w jej składzie substancji biologicznie aktywnych, które pobudzają pożądaną przebieg przemian metabolicznych i z optymalnych fizjologicznie ich wzajemnej proporcji i/lub działania synergicznego. Do substancji bioaktywnych występujących w żywności funkcjonalnej zalicza

się m. in.: błonnik pokarmowy, oligosacharydy, białka, aminokwasy, peptydy, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, prebiotyki i probiotyki, składniki mineralne, witaminy, cholinę, lecytynę i fitozwiązki, m.in. o właściwościach przeciwutleniających (23, 27).

Naturalne składniki bioaktywne stosowane do wzbogacania żywności funkcjonalnej według wyników działania dzieli się m.in. na:

- wspomagające funkcje układu krążenia: wielonienasycone kwasy tłuszczowe, substancje o działaniu przeciwutleniającym (karotenoidy, witamina C, flawonoidy),
- usprawniające gospodarkę lipidową organizmu: preparaty błonnikowe, substancje prebiotyczne,
- wzmacniające działanie układu pokarmowego i pomagające zachowanie prawidłowej wagi ciała: preparaty błonnikowe, substancje prebiotyczne i probiotyczne, ekstrakty roślinne,
- wspomagające funkcje układu odpornościowego i regulacje procesów metabolicznych: witaminy, składniki mineralne, substancje o działaniu przeciwutleniającym,
- wspomagające sprawność fizyczną i umysłową organizmu: kofeina, cholina, lecytyna, ekstrakty roślinne (np. z miłorzębu lekarskiego) (23, 28, 29).

W ostatnim czasie obserwuje się wzrost wytwarzania żywności funkcjonalnej w oparciu o warzywa i ich przetwory. Stanowią one bowiem bogate źródło substancji biologicznie aktywnych, pozytywnie oddziałujących na zdrowie człowieka, a ich spożycie w ostatnich latach stale wzrasta. Warzywa zaliczane są do żywności niskokalorycznej, bogatej m.in. w błonnik pokarmowy i łatwo przyswajalne cukry, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, witaminy, sole mineralne i związki polifenolowe. Będąc stałym składnikiem diety człowieka, warzywa zapewniają w miarę regularne przyjmowanie określonych ilości substancji bioaktywnych przyczyniając się tym samym do utrzymania równowagi organizmu. Szczególne działanie warzyw w zapobieganiu i leczeniu schorzeń dietozależnych wynika z faktu, iż są one bogatym źródłem substancji biologicznie aktywnych (2, 22, 27). Aktualna literatura światowa dostarcza dowodów potwierdzających korzystny wpływ warzyw w profilaktyce i zwalczaniu chorób o charakterze degradacyjnym np. miażdżycy naczyń tętniczych, nadciśnienia, udaru mózgu, cukrzycy, otyłości, zaćmy, przewlekłej choroby płuc (30, 31). Badania kliniczne i eksperymentalne wykazały istotną korelację między dietą bogatą w duże ilości związków bioaktywnych, w tym o właściwościach przeciwutleniających obecnych w warzywach a zachorowalnością m.in. na choroby układu sercowo-naczyniowego, niektóre typy nowotworów, cukrzycę, otyłość i nadwagę (32, 33). U podłoża

chorób dietozależnych leży stres oksydacyjny wywołany nadmierną produkcją reaktywnych form tlenu i wolnych rodników. Wolne rodniki tlenowe reagują wówczas ze składnikami komórek, prowadząc do ich modyfikacji i uszkodzenia (32, 2).

Wyniki badań epidemiologicznych wykazały, iż ryzyko zachorowania na choroby dietozależne ludzi spożywających dużo warzyw jest o połowę mniejsze w porównaniu ze spożywającymi ich mało (34). Według Bienkiewicz i in. (35) ok. 20% Polaków cierpi na różne choroby i odchylenia stanu zdrowia związane ze sposobem żywienia. Aune i in. (36) w raporcie Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) wykazali, że niewystarczające spożycie warzyw i owoców jest jedną z głównych przyczyn wzrostu śmiertelności. WHO zaleca codzienne spożycie minimum 400g warzyw i owoców (5 porcji) w profilaktyce chorób przewlekłych, w tym: chorób serca, nowotworów, cukrzycy i otyłości (37). Przy minimalnej zalecanej porcji warzyw i owoców spadek ryzyka zachorowań szacuje się na 29%, a przy 5–7 porcjach na 42% (38).

1.3. Warzywa jako źródło naturalnych substancji prozdrowotnych

Wartość prozdrowotna warzyw wynika głównie z obecności w jej składzie naturalnych substancji bioaktywnych (prozdrowotnych) stymulujących pożądany przebieg przemian metabolicznych oraz optymalnej fizjologicznie proporcji poszczególnych składników biologicznie czynnych. Do najważniejszych grup związków obecnych w warzywach, a odpowiedzialnych za prozdrowotne oddziaływanie na organizm człowieka wymienia się m.in.: związki polifenolowe, karotenoidy, błonnik pokarmowy, oligosacharydy, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, witaminy, składniki mineralne, cholinę i glukozynolany (22, 27). Dowody na pozytywne efekty spożywania warzyw gromadzone są na podstawie badań klinicznych i epidemiologicznych. Związki bioaktywne warzyw wpływają w różny sposób na organizm człowieka:

- pobudzają sekrecyjne, absorpcyjne i immunologiczne funkcje przewodu pokarmowego, w tym przeciwdziałają chorobie wrzodowej i biegunkom (39): błonnik pokarmowy (40),
- wykazują działanie przeciwnowotworowe wynikające m.in. z właściwości przeciwutleniających, modulacji aktywności enzymów, blokowania receptorów hormonów oraz ograniczenia aktywności mutagenów (39): błonnik pokarmowy (35), związki polifenolowe (32), karotenoidy (41), glukozynolany (42), wielonienasycone

kwasy tłuszczowe, składniki mineralne, witaminy (43), likopen (44),

- chronią naczynia krwionośne (w wyniku m. in. hamowania aktywności hialuronidazy i usieciowania kolagenu), zmniejszają agregację płytek krwi, obniżają poziom cholesterolu we krwi, ułatwiają trawienie tłuszczów (39): błonnik pokarmowy (35), wielonienasycone kwasy tłuszczowe (45), związki polifenolowe (32), likopen (44),
- działają przeciwzapalne (w wyniku m.in. stymulowania układu immunologicznego) i zapobiegają reakcjom alergicznym (np. poprzez pobudzanie wydzielania histaminy) (39): związki polifenolowe (46), wielonienasycone kwasy tłuszczowe (45),
- wykazują działanie antybakteryjne i antywirusowe (47): związki polifenolowe (46),
- sprzyjają regulacji gospodarki hormonalnej (46): glukozynolany (42), składniki mineralne, witaminy (43), związki polifenolowe (46), cholina (48).

Wśród substancji bioaktywnych warzyw dużą rolę przypisuje się związkom polifenolowym, które wykazują właściwości przeciwutleniające, przeciwmiażdżycowe, antyagregacyjne, przeciwnowotworowe, antymutagenne, immunomodulacyjne, przeciwzapalne, przeciwdrobnoustrojowe, przeciwalergiczne i przeciwobrzękowe (49, 50).

Przeciwutleniające właściwości polifenoli zostały wykazane w układach *in vitro*, kulturach komórkowych oraz badaniach *in vivo*. Stwierdzono wysoką korelację pomiędzy zawartością polifenoli obecnych w warzywach a aktywnością przeciwutleniającą (51). Polifenole ze względu na swój charakter elektrono-donorowy wspomagają i wzmacniają naturalną obronę ustroju przed reaktywnymi formami tlenu (RFT). Mechanizm działania przeciwutleniającego jest wielokierunkowy i może obejmować: usuwanie wolnych rodników i reaktywnych form tlenu, kompleksowe usuwanie jonów żelaza i miedzi, hamowanie aktywności enzymów uczestniczących w powstawaniu reaktywnych form tlenu oraz blokowanie enzymatycznej i nieenzymatycznej peroksydacji lipidów. Ponadto polifenole powodują wzrost aktywności enzymów antyoksydacyjnych i przyczyniają się do wzrostu stężenia niskocząsteczkowych antyoksydantów (kwasu askorbinowego i α -tokoferolu) (52, 53, 54). Inną cechą polifenoli, wpływającą na ich właściwości przeciwutleniające, jest ich zdolność do wbudowywania się w błony komórkowe co powoduje zmianę stabilności struktur komórkowych i zmniejsza wrażliwość na działanie czynników niekorzystnych, w tym RFT (54). Występujące w warzywach polifenole wykazują od 2 do 3 – krotnie wyższą aktywność przeciwutleniającą niż witaminy C i E (52).

Przykładem pierwszego zaobserwowanego kompleksowego kardioprotekcyjnego działania związków polifenolowych jest zjawisko określane mianem „paradoksu francuskiego”. Zaobserwowano bowiem, że we Francji pomimo diety bogatej w tłuszcze

zwierzęce, braku aktywności fizycznej i zanieczyszczenia środowiska, wskaźnik umieralności na choroby układu krążenia jest niższy niż w innych krajach o porównywalnym standardzie życia. Zjawisko „paradoksu francuskiego” kojarzono z dużym spożyciem we Francji wina, które jest bogatym źródłem związków polifenolowych, wykazujących działanie przeciwutleniające i kardioprotekcyjne (22, 32). Biologiczna aktywność związków polifenolowych polega m.in. na obniżeniu stężenia cholesterolu całkowitego, regulacji procesu utleniania cholesterolu LDL, zwiększeniu stężenie „dobrego” cholesterolu i hamowaniu tworzenia się blaszek miażdżycowych (55). W efekcie, dochodzi do zmniejszenia zmian miażdżycowych dzięki bezpośredniej aktywności przeciwutleniającej polifenoli i ich wpływie na gospodarkę lipidową. Poprzez zwiększanie aktywności śródbłonkowej syntezy tlenku azotu, polifenole powodują rozszerzenie naczyń krwionośnych, obniżenie ciśnienia tętniczego, zapobiegają arytmii oraz hamują procesy zapalne, adhezji i agregacji krwinek płytkowych i przyczyniają się do działania przeciwmiażdżycowego (32, 47). Polifenole wykazują korzystny wpływ na czynność płytek krwi. Oddziałując na integryny płytek utrudniają ich zlepianie. Istnieją dane potwierdzające, że ich aktywność antyagregacyjna jest związana z metabolizmem tlenku azotu i zdolnością polifenoli do hamowania aktywności enzymów, takich jak fosfodiesteraza i cyklooksygenaza (56).

Choroby nowotworowe są współcześnie obok chorób układu krążenia główną chorobą odpowiedzialną za największą liczbę zgonów na świecie. Badania epidemiologiczne dowodzą, że występowanie nowotworów związane jest w znaczącej mierze ze sposobem odżywiania, głównie z ilością spożywanych produktów pochodzenia roślinnego (32). Działanie przeciwnowotworowe związków polifenolowych związane jest z ich właściwościami przeciwutleniającymi, ponieważ powstawanie REF, prowadzące do zmian w budowie lipidów, białek i kwasów nukleinowych jest czynnikiem prokarcynogennym (47). Wiele badań epidemiologicznych potwierdza, iż dieta bogata w związki o działaniu przeciwutleniającym i antyproliferacyjnym m.in. w polifenole, witaminę E oraz silnie antoksydacyjne witaminy A i C może przyczyniać się do zmniejszenia ryzyka zachorowania na niektóre typy nowotworów (32). Czynnikiem hamującymi promocję i progresję nowotworów są m.in.: β -karoten, kurkumina, gingerol, galusan (-)-epigallokatechiny i fitoestrogeny (np. resweratrol) (57). Polifenole wykazują również działanie przeciwmutagenne i zmniejszają ryzyko rozwoju guzów nowotworowych, w wyniku aktywności detoksykacyjnej w stosunku do kancerogenów. Do takich substancji zalicza się izoflawony i ligany, które hamują aktywność enzymów biorących udział w syntezie hormonów steroidowych, obniżają poziom estrogenów, hamując w ten sposób rozwój

nowotworów estrogenozależnych (58, 59). Polifenole pełnią także rolę w hamowaniu rozwoju istniejących zmian nowotworowych. Badania wykazały, iż związki te zatrzymują powstawanie naczyń krwionośnych pojawiającego się guza nowotworowego, którymi jest on zaopatrywany w składniki odżywcze. Zapobiegają w ten sposób rozrostowi raka i przerzutom (55, 59).

Zarówno niedobory immunologiczne, jak i wzmożona reakcja zapalna mogą być przyczyną chorób neurodegeneracyjnych, zwyrodnieniowych i autoimmunologicznych. Aktywność przeciwzapalna polifenoli związana jest z oddziaływaniem na komórki układu immunologicznego. Związki polifenolowe pełnią funkcję ochronną przed różnego typu immunologicznymi zaburzeniami przez stymulowanie nabytej i wrodzonej odpowiedzi immunologicznej i zmniejszenie stanu zapalnego (47, 60). Wśród składników o największym potencjale przeciwzapalnym zalicza się: flawonole (kwercetyna, kemferol), flawony (apigenina) i resweratrol. Właściwości immunomodulacyjne związków polifenolowych, znalazły praktyczne zastosowanie w procesie gojenia ran (47). Polifenole (np. luteolina, kwercetyna) mogą interferować z kolejnymi etapami gojenia ran, przyspieszając ten proces i dając lepsze efekty gojenia. Ważne są w tym przypadku właściwości antyoksydacyjne, przeciwdrobnoustrojowe i przeciwbólowe polifenoli (61).

Polifenole wpływają na wiele elementów i etapów reakcji zapalnej, dzięki czemu mogą one interferować z rozwojem alergii. Związki te mogą wpływać na ekspresję receptorów powierzchniowych oraz wzmocnienie lub osłabienie aktywności komórek zaangażowanych w odpowiedź na alergen (47).

Polifenole roślinne cechują się istotną aktywnością w stosunku do drobnoustrojów (47). Wykazano, że flawonoidy wstrzymują kiełkowanie spor patogenów roślinnych. Wyniki badań dostarczyły dowodów na aktywność flawanonów, flawanów i flawonów przeciwko *Candida albicans* i *Aspergillus flavus*. Mirycetyna i kwercetyna hamują integrację HIV. Wykazano, iż polifenole działają hamująco na wirusa opryszczki i polio (62).

Przeciwbólowe i znieczulające działanie polifenoli w testach na szczurach (63) wykazały ekstrakty z kory *Bauhinia racemosa* L. Podobne działanie w badaniach na myszach wykazał ekstrakt z korzenia soi *Glycine tomentella* (64).

Antybakteryjne działanie polifenoli opiera się m.in. na ich właściwościach prooksydacyjnych (47). Grupą polifenoli wykazujących działanie bakteriostatyczne i bakteriobójcze w stosunku do wielu drobnoustrojów, np. *Bacillus*, *Helicobacter*, *Klebsiella* są antocyjany (65). Kwas kawowy i chlorogenowy hamują natomiast wzrost szczepów *E. coli* i *S. aureus* (66).

Wyniki innych badań sugerują, że polifenole odznaczają się działaniem przeciwcukrzycowym. Epikatechina wykazuje działanie hipoglikemiczne i przyczynia się do wzrostu syntezy i wydzielania insuliny. Również daidzeina i luteolina spowalniają wchłanianie glukozy, w wyniku zatrzymywania aktywności α -amylazy i α -glukozydazy będącymi enzymami biorącymi udział w hydrolizie węglowodanów w przewodzie pokarmowym (67). Natomiast genisteina może zwiększać tolerancję na glukozę i zmniejszać insulinoodporność u kobiet po menopauzie (68).

1.4. Przykłady żywności naturalnej o szczególnych właściwościach prozdrowotnych

Z trendem produkcji i spożycia żywności funkcjonalnej związany jest dynamiczny rozwój rynku, który koncentruje się na poszukiwaniu nowych surowców o właściwościach prozdrowotnych (2). Potencjalnym surowcem spełniającym wymagania stawiane żywności funkcjonalnej mogą być warzywa strączkowe, cebulowe, kapustne i psiankowate. Dodatkową zaletą wymienionych warzyw jest duża popularność wśród konsumentów i wysokie spożycie, a ich uprawa w warunkach klimatyczno-glebowych Polski jest możliwa na szeroką skalę. Zastosowanie fasolki szparagowej, cebuli zwyczajnej, kapusty brukselki, brokułu zwyczajnego i pomidora zwyczajnego jako surowca do produkcji żywności funkcjonalnej przez krajowy przemysł owocowo-warzywny jest bardzo dobrą sposobnością do wdrożenia na rynek żywnościowy nowych produktów bogatych w związki bioaktywne wykazujące działanie prozdrowotne. Poszczególne rodziny i gatunki warzyw wykazują jednak różną efektywność w przeciwdziałaniu i zwalczaniu chorób cywilizacyjnych co uzależnione jest od rodzaju substancji bioaktywnych obecnych w danych produktach (22).

Rośliny strączkowe są po zbożach drugim pod względem ważności źródłem pożywienia roślinnego dla ludzi. Cenną rośliną strączkową, która kryje w sobie ogromny potencjał prozdrowotny jest fasolka szparagowa będąca odmianą fasoli zwykłej (*Phaseolus vulgaris*) i należąca do rodziny bobowate (*Fabaceae*). Krajem pochodzenia fasolki szparagowej jest Ameryka Środkowa i Południowa (69).

W Polsce, produkcja fasolki szparagowej na skalę towarową jest mało rozpowszechniona, częściej uprawiana w ogródkach na własny użytek. Żółte strąki uprawiane są w większości z przeznaczeniem na rynek świeży, do bezpośredniego spożycia, a zielone odmiany przeznaczone są do zakładów przetwórczych celu mrożenia i konserwowania (70). Słoma z roślin fasoli może stanowić paszę dla zwierząt

przezuwających (69).

Fasolka szparagowa należy do roślin jednorocznych i wykorzystywana jest w całości jako warzywo. Łodyga jest słabo rozgałęziona, w dolnej części zdrewniała. Owocem fasolki szparagowej są wydłużone, cylindryczne i mięsiste strąki zawierające nasiona. Częścią użytkową fasoli szparagowej są niedojrzałe strąki. Odmiany fasolki szparagowej mają strąki bezwłókniste (69, 71).

Fasola szparagowa należy do roślin ciepłolubnych, wrażliwych na gwałtowne spadki temperatury i niedobór wody w podłożu. Minimalna temperatura do wzrostu wynosi 10°C, zaś optimum – 23°C. Wyrastanie nowych strąków utrudniają sierpniowe opady powyżej 90 mm. Najlepiej rośnie na glebach żyznych, zasobnych w próchnicę i szybko nagrzewających się wiosną. Optymalny odczyn gleby to lekko kwaśny bądź zbliżony do obojętnego (69).

Wartość prozdrowotna fasolki szparagowej związana jest m.in. z obecnością w zielonych i żółtych strąkach: związków polifenolowych, z grupy kwasów fenolowych i flawonoidów oraz karotenoidów. Głównymi flawonoidami wykazującymi silne działanie bioaktywne są związki flawonolowe, flawony, izoflawony i flawanony (72). Nasiona są bogate w naturalne związki nieodżywcze, tak zwane fosforany inozytolu, które uważane są za synergenty, wzmacniające efektywność działania antyoksydantów (73). Fasolka szparagowa jest bogatym źródłem witamin: A, C, E, K i witamin z grupy B oraz składników mineralnych – cynku, fosforu, fluoru, magnezu, manganu, miedzi, potasu, seleniu, sodu, wapnia i żelaza (69, 74). Wyniki badań naukowych potwierdzają znaczącą rolę fasolki szparagowej w leczeniu i prewencji chorób dietozależnych, jak np. chorób serca, nowotworów, cukrzycy i schorzeń związanych z zaburzeniami układu pokarmowego (75).

Cebula jest jednym z najstarszych warzyw uprawianych na świecie. Najwięksi światowi producenci warzywa to Chiny i Indie. W Europie głównymi producentami są Holandia i Hiszpania. Uwzględniając wielkości produkcji w Polsce, cebula jest jednym z ważniejszych warzyw uprawianych w kraju (76). Najprawdopodobniej pochodzi z Azji Środkowo-Zachodniej. Jednym z podstawowych kierunków jej użytkowania jest spożycie w stanie nieprzetworzonym. Cebulę można kupić po zbiorze lub po przechowywaniu (cebula dojrzała). Część zbiorów wykorzystywana jest w przemyśle przetwórczym; może być konserwowana, suszona lub mrożona.

Cebula jest dwuletnią byliną, należącą do rodziny amarylkowatych (*Amaryllidaceae*). W produkcji handlowej uprawiana jako roślina jednoroczna. Łodyga cebuli jest silnie skrócona, przy czym tworzy łodygę pozorną, będącą skupieniem liści. Liście są częścią jadalną, mają zgrubiałe i mięsiste pochwy liściowe w dolnej części rośliny tworzące organ

spichrzowy oraz zielone, o obłym kształcie liście szczypioru w górnej (77, 78, 79 79).

Warzywo należy do roślin klimatu umiarkowanego. Wymagania cieplne zależą od fazy rozwojowej cebuli. W momencie kiełkowania optymalna temperatura wynosi 18°C, okresie intensywnego wzrostu ok. 12–15°C. Najlepiej rośnie w miejscach słonecznych na żyznej, bogatej w próchnicę i przepuszczalnej glebie o pH 6,5–7,0. Ze względu na płytki system korzeniowy cebula jest wrażliwa na niedobór wody (80).

Aktywność biologiczna cebuli wynika z wysokiej zawartości w jej składzie m.in. związków polifenolowych (głównie flawonoli, a w odmianach o czerwonej barwie łuski również antocyjanów), saponin, karotenoidów (np. β -karoten, luteina i zeaksantyna), fitosteroli, olejków lotnych z siarkowymi substancjami, soli mineralnych (żelazo, potas, magnez, mangan, wapń, cynk, selen), witamin (C, A, E, witaminy z grupy B) i błonnika pokarmowego (78, 81, 82). Aktualne wyniki badań potwierdzają korzystną rolę cebuli zwyczajnej w niwelowaniu chorób cywilizacyjnych m.in. chorób układu krążenia i układu pokarmowego, nowotworów i cukrzycy. Ponadto badania kliniczne i epidemiologiczne wykazały bakteriobójcze, przeciwzapalne, przeciwgrzybowe i antyalergiczne działanie cebuli zwyczajnej (77, 81, 83).

Kapusta warzywna brukselka (*Brassica oleracea* L. var. *gemmifera*) pochodzi od kapusty dzikiej (*Brassica oleracea* L. var. *Silvestris* L.), a powstała na drodze naturalnej mutacji, krzyżowania i długotrwałej hodowli. Wywodzi się prawdopodobnie ze skrzyżowania jarmużu i kapusty głowiastej (71). Kapusta brukselka pochodzi z Belgii, gdzie uprawiana jest od stuleci. W Polsce cieszy się nadal małym zainteresowaniem, choć w niektórych rejonach kraju jest powszechnie uprawiana i spożywana. Brukselka zachowuje walory odżywcze i smakowe po zamrożeniu. Spożywana jest w stanie świeżym, może być konserwowana lub suszona, przy czym 70% jej plonu w kraju przeznacza się do produkcji mrożonek (84).

Kapusta brukselka jest rośliną dwuletnią. Warzywo jest rośliną klimatu chłodnego i wilgotnego. Cechuje się wytrzymałością na niskie temperatury, przeżywa chłody do – 12 °C, a nawet do – 20°C. Należy do roślin o dużych wymaganiach wodnych, a do prawidłowego wzrostu wymaga dużej wilgotności gleby i powietrza. Jest światłolubna.

Brukselka jest surowcem o wysokiej wartości bioaktywnej. Poza wysokim stężeniem glukozyzolanów oraz związków polifenolowych z grupy kwasów fenolowych i flawonoidów odznacza się bogatą zawartością karotenoidów (α -karoten, β -karoten, luteina, zeaksantyna), witamin: A, C, E, K, PP i witamin z grupy B oraz choliny. Warzywo jest cennym źródłem soli mineralnych (m.in. fosfor, wapń, żelazo, sód, potas, magnez, cynk), kwasu foliowego i błonnika pokarmowego (85, 86).

Brokuł (*Brassica oleracea* L. var. *italica*) pochodzi prawdopodobnie ze wschodniej części basenu Morza Śródziemnego. Nazwa warzywa pochodzi od włoskiego słowa *broccolo*, a ta od słowa *brachium* co w łacinie oznacza gałąź, ramię. Uprawa brokułu sięga jeszcze czasów starożytnej Grecji i Rzymu gdzie był znany pod nazwą *cyma* (71). W Europie uprawa została rozpowszechniona w XVIII w. W Polsce pojawił się w latach 60., ale prawie do końca XX w. był warzywem mało popularnym. Największe obszary produkcji brokułu znajdują się w USA, w Wielkiej Brytanii, Włoszech, Francji, Hiszpanii i Niemczech. Brokuł produkowany jest z przeznaczeniem na rynek warzyw świeżych i dla zakładów przemysłu chłodniczego (84, 87).

Brokuł to roślina jednoroczna. Warzywo charakteryzuje się długą i mięsistą łodygą, na końcu której tworzy się baldachogroniasty kwiatostan zwany różą. Róża jest główną częścią użytkową warzywa. Klimat umiarkowany i chłodny sprzyja jego uprawie. Optymalną temperaturą do rozwoju jest 15–17°C, co ułatwia prawidłowe zawiązywanie się róż. Wysoka wilgotność podłoża i powietrza sprzyja jego uprawie. Warzywo posiada duże wymagania wodne, ale za to dobrze znosi słabe warunki glebowe. Najlepiej jednak rozwija się na glebach żyznych, o dobrych właściwościach retencyjnych i wysokim poziomie próchnicznym (6,5–7 pH) (87).

O wysokiej wartości prozdrowotnej brokułu świadczy bogata różnorodność związków bioaktywnych m.in. związków polifenolowych z grupy kwasów fenolowych i flawonoidów, glukozynolanów i karotenoidów (α -karoten, β -karoten, luteina i zeaksantyna). Wysokie stężenie sulforafanu, choliny, witamin C, A, K, PP oraz witamin z grupy B, soli mineralnych (wapń, potas, żelazo, magnez, fosfor, sód, mangan) oraz błonnika pokarmowego wzmacniają dodatkowo bioaktywną wartość warzywa (85, 86, 88).

Wyniki badań naukowych dostarczyły dowodów potwierdzających istotną rolę warzyw kapustnych, w tym kapusty brukselki i brokułu zwyczajnego w profilaktyce i leczeniu różnych typów nowotworów. Właściwości kancerogenne warzyw kapustnych wynikają z wysokiej zawartości glukozynolanów i enzymu miozyny. W momencie ich kontaktu powstają izotiocyjaniiny, indole i inne pochodne o wysokiej aktywności biologicznej, które odgrywają istotną rolę w prewencji nowotworowej (85, 88). Wyniki badań klinicznych i epidemiologicznych potwierdziły korzystną rolę kapusty brukselki i brokułu zwyczajnego w niwelowaniu chorób naczyniowo-sercowych, cukrzycy, schorzeń związanych z zaburzeniami układu pokarmowego, nerwowego i hormonalnego. Warzywa kapustne wykazują ponadto silne właściwości antybakteryjne i antywirusowe (86, 88, 89).

Mimo malejącej ogólnej powierzchni uprawy pomidora zwyczajnego (*Lycopersicon*

esculentum Mill) w Polsce pozostaje on nadal jednym z najważniejszych gatunków warzyw uprawianych w kraju.

Ojczyzną pomidora są północne rejony Ameryki Południowej skąd uprawa rozprzestrzeniła się na tereny Ameryki Środkowej i Północnej. Do Europy pomidor został przywieziony w XVI w. Początkowo odgrywał wyłącznie rolę dekoracyjną i traktowany był jako afrodyzjak, a od połowy XIX w. zaczęto spożywać go w większych ilościach. Do Polski trafił na przełomie 1914/1915 na teren zaboru austriackiego (90). Chiny są od wielu lat największym światowym producentem pomidorów, w Europie do głównych producentów należą Włochy i Hiszpania. Producenci dostarczają owoce na rynek świeży, do bezpośredniego spożycia oraz do zakładów przemysłu przetwórczego. Pomidory przetwarzane są najczęściej na soki, przeciery, koncentraty i keczup (91).

Pomidor to roślina jednoroczna z rodziny psiankowatych (*Solanaceae*). Jest warzywem gruczołowatym, lekko owłosionym o charakterystycznym zapachu. Owocem pomidora są soczyste i duże jagody, które po dojrzeniu przybierają czerwony, pomarańczowy, żółty, zielony lub czarny odcień. Jagody mają najczęściej kształt kulisty, wydłużony lub żebrowany (92).

Pomidor wymaga siedliska dobrze nasłonecznionego i osłoniętego od wiatru. Optymalna gleba powinna łatwo się nagrzewać, być żyzna o odczynie lekko kwaśnym. W okresie wiązania owoców zapotrzebowanie na wodę jest wysokie a jej dostępność decyduje o wysokości i jakości plonu (93).

Kompozycję związków bioaktywnych pomidora tworzą m.in. związki polifenolowe z grupy kwasów fenolowych i flawonoidów (m.in. flawonole, flawanony), karotenoidy (likopen, α -karoten, β -karoten, luteina, zeaksantyna), witaminy A, C, E, K, witaminy z grupy B, kwas pantotenowy i szczawiowy, sole mineralne (m.in. potas, magnez, miedź, wapń, cynk), cholina i błonnik pokarmowy (91, 92, 94, 95). Badania naukowe potwierdziły korzystny wpływ pomidora zwyczajnego w zapobieganiu chorobom dietozależnym, w tym chorobom układu krążenia, nowotworom, cukrzycy i schorzeniom związanym z nieprawidłowym funkcjonowaniem układu hormonalnego. Ponadto, owoce pomidora wspomagają odchudzanie, zabezpieczają skórę przed promieniowaniem UV i zwiększają odporność organizmu (91).

1.5. Charakterystyka związków polifenolowych

Przedstawione w powyższych podrozdziałach właściwości prozdrowotne warzyw i ich wielokierunkowa aktywność biologiczna udowodniona na podstawie badań *in vivo* i *in vitro* związana jest ściśle z występowaniem różnorodnych związków polifenolowych.

Związki polifenolowe należą do wtórnych metabolitów roślinnych i charakteryzują się zróżnicowaną strukturą, masą cząsteczkową, właściwościami fizycznymi, biologicznymi i chemicznymi. Gromadzone są w wszystkich częściach roślin: w kwiatach, owocach, nasionach, liściach, korzeniach, korze i częściach zdrewniałych nadając żółtą, czerwoną lub fioletową barwę owocom i kwiatom (96). Polifenole pełnią istotną rolę we wzroście i reprodukcji rośliny oraz odpowiadają za kształtowanie cech sensorycznych żywności (97, 98).

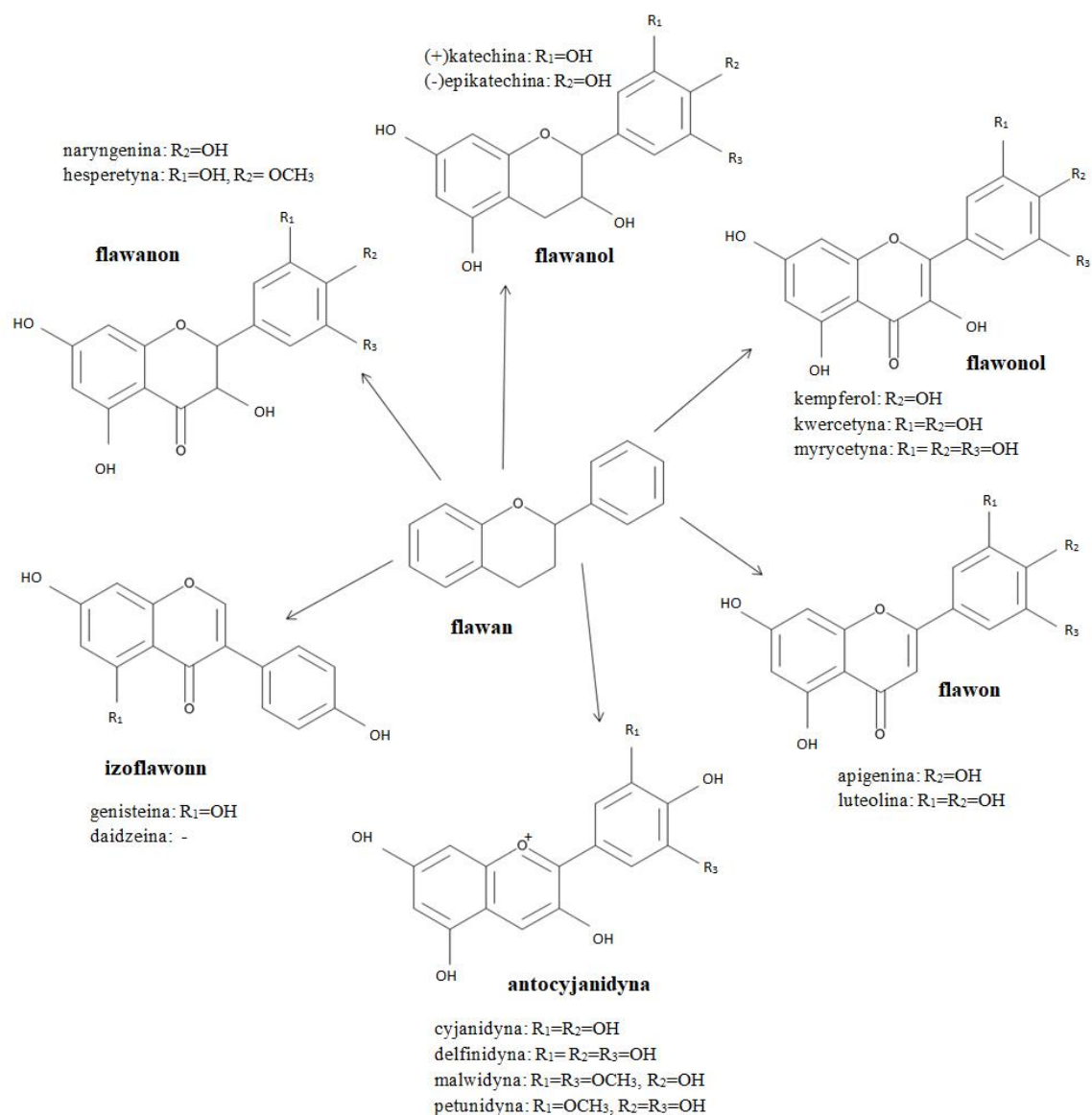
Związki polifenolowe pełnią wiele ważnych funkcji w fizjologii roślin. Pełnią one rolę hormonów roślinnych i regulatorów wzrostu, przenośników energii w systemach fotosyntezy, inhibitorów i prekursorów enzymatycznych. Wykazują funkcję protektantów chroniąc komórki roślinne przed szkodliwym działaniem słońca, grzybów i owadów oraz funkcję atraktantów, ponieważ wabią niektóre owady. Ponadto, uczestniczą aktywnie w morfogenezie, przepływie energii, oddychaniu, determinacji płci, regulacji ekspresji genów i regulacji syntezy hormonów wzrostu (99) chroniąc przed promieniowaniem ultrafioletowym i wolnymi rodnikami tlenowymi (100).

Związki polifenolowe są syntetyzowane na drodze dwóch szlaków metabolicznych. Kwasy hydroksycynamonowe i kumaryny powstają na drodze szlaku kwasu szikimowego, a proste fenole i chinony tworzą się na drodze przemian kwasu octowego. Bardziej złożone strukturalnie flawonoidy powstają w wyniku połączenia tych dwóch cykli (101). Związki polifenolowe posiadają pierścień benzenowy z dwiema lub więcej grupami hydroksylowymi. Wiele z nich spotyka się w połączeniu z cukrami, kwasami organicznymi i estrami, a niewielka część występuje w postaci aglikonów (102). Dotychczas opisano budowę ponad 8000 związków polifenolowych, które charakteryzują się dużą różnorodnością budowy. Mogą one występować w postaci niskocząsteczkowych związków (np. fenolokwasy) i wysokocząsteczkowych spolimeryzowanych tanin. W naturze spotykane są w postaci glikozydów, ale mogą występować w połączeniu m.in. z kwasami organicznymi, aminami, lipidami (103). Polifenole w zależności od funkcji i liczby grup fenolowych w pierścieniu benzenowym i sposobu połączenia pierścieni klasyfikowane są na różne klasy. Do głównych klas wymienia się: kwasy fenolowe, flawonoidy, stilbeny i lignany (100).

Fenolokwasy są związkami powszechnie występującymi w żywności zawierającymi grupę hydroksylową i karboksylową. Uważa się, że w prawidłowo zbilansowanej diecie typowego Europejczyka stanowią jedną trzecią związków polifenolowych. Wśród fenolokwasów wyróżnia się dwie klasy: pochodne kwasu hydroksybenzoesowego i hydroksycynamonowego. Zawartość pochodnych kwasu hydroksybenzoesowego w żywności jest niska z wyjątkiem czerwonych owoców, czerwonej cebuli i rzodkiewki. Głównymi przedstawicielami kwasów hydroksobenzoesowych są: kwas galusowy, protokatechowy, *p*-hydroksybenzoesowy i elagowy. Pochodne kwasu hydroksycynamonowego są bardziej rozpowszechnione wśród roślin niż pochodne kwasu hydroksybenzoesowego. Reprezentowane są przez: kwas *p*-kumarowy, kawowy, ferulowy i synapowy. Najczęściej występują one w postaci związanej jako glikozydy lub estry kwasów: chinowego, szikimowego i winowego. Bogatym źródłem fenolokwasów oprócz warzyw i owoców są ziarniaki zbóż (104, 105).

Najliczniejszą grupę związków polifenolowych tworzą flawonoidy. Według różnych badań udział flawonoidów w całkowitej zawartości polifenoli w warzywach szacuje się w zakresie od 51 do 79% (106). Nazwa flawonoidów pochodzi od łacińskiego słowa *flavus* i w dosłownym tłumaczeniu znaczy żółty kolor, stąd wiele flawonoidów warunkuje żółte zabarwienie fragmentów roślin. Natomiast część z nich tworząca grupę antocyjanów nadaje roślinom barwę od czerwonej do fioletowej. Poza barwą, flawonoidy determinują zapach i smak owoców i kwiatów (105). Flawonoidy są obecne w zielonych częściach roślin i zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych połączonych trójwęglowym łańcuchem. W większości z nich pomiędzy pierścieniami znajduje się heterocykliczny układ pironu. Flawonoidy różnią się miejscem podstawienia grup hydroksylowych, metoksyłowych i bocznych ugrupowań glikozydowych jak i układem łączącym pierścienie (50). W zależności od liczby, rodzaju i miejsca położenia podstawników cząsteczce, flawonoidy cechują się odmiennymi właściwościami fizycznymi, chemicznymi, aktywnością biologiczną i metabolizmem (107). Aktywność przeciwutleniająca flawonoidów uzależniona jest od obecności grup hydroksylowych i występowania wiązań podwójnych. Uwzględniając położenie pierścienia fenolowego i stopień utlenienia pierścienia piranowego do flawonoidów zalicza się: flawony, flawanony, flawonole, flawanole, izoflawony i antocyjany (rys.1) (50).

Spośród flawonoidów najbardziej rozpowszechnione w żywności są flawonole, a głównymi ich przedstawicielami są kwercetyna i kempferol. W naturze, występują w postaci glikozydów, w połączeniu z glukozą, ramnozą, rutynozą. Bogatym ich źródłem są: cebula czerwona, cebula szalotka, brokuły, kapusta brukselka, sałata, por (50, 105).



Rysunek 1. Struktura flawonoidów

Flawony są mniej rozpowszechnione w produktach pochodzenia roślinnego niż flawonole. Związki te występują głównie jako glikozydy luteoliny i apigeniny. Znajdują się one w warzywach, kwiatach, zbożach, przyprawach i ziołach. Głównym źródłem flawonów jest seler i pietruszka (102).

Flawanony występują w największych ilościach w cytrusach i odpowiedzialne są za kształtowanie swoistego smaku owoców. W niewielkich ilościach flawanony występują w pomidorach i ich przetworach oraz w roślinach aromatycznych, jak np. mięta. Występują one najczęściej w formie rutynozydów, a ich głównymi przedstawicielami w grejpfrutach jest naryngenina, w pomarańczach – hesperetyna, a w cytrynach – eriodyktol (108).

Flawanole występują w formach monomerycznej i spolimeryzowanej. Przykładem monomerów flawanoli są katechiny, które znajdują się powszechnie w owocach pestkowych, jagodowych i ziarnkowych. Bogatym ich źródłem są morele i niektóre odmiany jabłek. W dużych ilościach związki te występują również w orzechach, czerwonym winie, herbacie i gorzkiej czekoladzie. (+)-Katechina i (-)-epikatechina są głównymi reprezentantami flawanoli w owocach, zaś (+)-galokatechina i (-)-epigalokatechinogalusan występują w nasionach roślin strączkowych (bób, fasola, soczewica), winogronie i herbacie (109). W formie spolimeryzowanej flawanole nazywane są taninami. Determinują one właściwości sensoryczne produktów roślinnych. Związki te są odpowiedzialne za nadawanie gorzkiego i cierpkiego smaku owocom (kiwi, jabłka, gruszki, aronia, winogrona), napojom (wina, piwo, herbata) i gorzkiej czekoladzie (110). Wraz z dojrzewaniem owoców cierpkość ich maleje i często znika gdy owoce są w pełni dojrzałe (111).

Antocyjany to barwniki pochodzenia roślinnego rozpuszczalne w wodzie. Występują one w wielu organach i tkankach roślinnych, takich jak owoce, płatki kwiatów, liście, łodygi, a nawet nasiona. Głównym źródłem antocyjanów są owoce jagodowe i winogrona, ale także warzywa – buraki, bakłażan, czerwona cebula, kapusta i rzodkiewka. W poszczególnych gatunkach owoców i warzyw występuje od kilku do kilkunastu antocyjanów. W zależności od budowy antocyjany charakteryzują się różnorodną barwą, od pomarańczowej poprzez czerwoną i fioletową, aż do barwy niebieskiej. Antocyjany biorą udział w kształtowaniu odcienia i stabilności barwy produktów, np. w truskawkach dominującym barwnikiem jest 3-glukozyd pelargonidyny, a w winogronach 3-glukozyd malwidyny (112).

Izoflawony są związkami przypominające budową chemiczną estrogeny, ale nie są steroidami. Ich grupa hydroksylowa umiejscowiona jest w pozycji 7 i 4' w konfiguracji analogicznej jak grupy hydroksylowe w cząsteczce estradiolu. Taki układ w budowie cząsteczek izoflawonów warunkuje ich właściwości pseudohormonalne i w efekcie nadaje się im rolę fitoestrogenów. Izoflawony występują w dużych ilościach w roślinach strączkowych, przy czym soja i produkty z niej otrzymane są ich najbogatszym źródłem. Zawierają one podstawowe cząsteczki izoflawonów: daidzeinę, genisteinę i gliceretynę (111, 113, 114).

Stilbeny spożywane są w niewielkiej ilości w diecie człowieka. Większość z nich pełni w roślinach funkcję fitoaleksyn przeciwgrzybowych i są syntetyzowane wyłącznie w odpowiedzi na zakażenia lub uszkodzenia. Najbardziej znanym przedstawicielem stilbenów jest resweratrol występujący w dużych ilościach w winogronach, czerwonym winie gronowym i owocach jagodowych (111, 115).

Lignany występują powszechnie w naturze, a niektóre z nich pełnią rolę

fitoestrogenów. Najbogatszym źródłem lignanów jest siemię lniane. Inne produkty zbożowe, owoce, warzywa zawierają ich śladowe ilości (105).

2. CEL I ZAKRES PRACY

Wielokierunkowa i wysoka aktywność biologiczna związków polifenolowych oraz ich powszechność w świecie roślin czynią je cennym i łatwo osiągalnym składnikiem diety. W efekcie zmiany nawyków żywieniowych oraz wzrostu świadomości społeczeństwa, konsumenci poszukują żywności o specyficznych cechach prozdrowotnych – żywności funkcjonalnej. Wymagania stawiane produkcji roślinnej przez rynek produktów o cechach prozdrowotnych wymuszają rozwój badań nad aktywnością bioaktywną surowców w celu zachęcenia hodowców do doskonalenia odmian, producentów do uprawy atrakcyjnych odmian, a przetwórców do wytwarzania produktów o wysokiej wartości prozdrowotnej. Z trendem produkcji i spożycia żywności funkcjonalnej związany jest intensywny rozwój rynku żywnościowego, który nieustannie poszukuje nowych surowców o właściwościach prozdrowotnych (2, 3).

Celem pracy była ocena wpływu zróżnicowania odmianowego na wartość prozdrowotną wybranych gatunków warzyw, obejmująca identyfikację i określenie zawartości związków polifenolowych, analizę zawartości cech chemicznych, a także określenie przeciwutleniającego kierunku aktywności biologicznej dla ekstraktów otrzymanych z surowca.

Szczegółowe badania realizowane w zakresie niniejszej pracy obejmowały:

- izolację związków polifenolowych przy zastosowaniu metody chromatografii ekstrakcji do fazy stałej SPE (ang. solid-phase extraction),
- analizę profilu związków polifenolowych przy zastosowaniu ultrasprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z detektorem mas – UPLC-PDA-ESI-MS,
- ustalenie struktury chemicznej wyodrębnionych związków na pomocą metod spektralnych (UV, LC-MS i LC-MS/MS),
- oznaczenia zawartości związków polifenolowych w surowcu przy zastosowaniu rejestracji jonu pojedynczego (ang. single ion recording – SIR),
- analizę zawartości podstawowych składników chemicznych (sucha masa, ekstrakt, kwasowość ogólna, pH),
- analizę zawartości kwasu askorbinowego przy zastosowaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej – HPLC,
- badanie aktywności przeciwutleniającej ekstraktów z surowców wybranymi metodami spektrofotometrycznymi (ABTS, DPPH) i metodą oznaczania pojemności przeciwutleniającej (ORAC).

Założono, że wyniki badań wskażą odmiany które mogą urozmaicić bazę surowcową w sektorze hodowlanym, owocowo-warzywnym i w przetwórstwie, a charakteryzując się wysoką zawartością związków biologicznie aktywnych, wysokim stężeniem kwasu askorbinowego i wysoką aktywnością przeciwutleniającą oraz dobrą jakością składu chemicznego mogą być polecane jako surowiec w produkcji żywności funkcjonalnej.

3. MATERIAŁ I METODY

3.1. Podstawowe odczynniki chemiczne i biochemiczne

- ABTS – 2,2'-azynobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) (98%) Sigma Aldrich,
- acetonitryl (99,9%) Merck,
- acetonitryl (cz.d.a.) Chempur,
- apigenina (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- bufor fosforanowy PBS (5mM, pH= 7,4),
- chloroform (99,9%) Aldrich,
- DPPH – 2,2-difenył-1-pikrylohydrazyl (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- genisteina (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- katechina (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- kemferol (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- kwas askorbinowy (cz.d.a.) Polfa Kraków,
- kwas ferulowy (cz.d.a.) Sigma Aldrich.
- kwas galusowy GA (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- kwas kawowy (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- kwas mrówkowy (98 %) Merc,
- kwas siarkowy (95-97%) Merc,
- kwas solny (cz.d.a.) Chempur,
- kwas synapowy (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- kwercetyna (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- luteolina (cz.d.a.) Sigma Aldrich,
- metanol (99,9%) Sigma Aldrich,
- metanol (cz.d.a.) POCH S.A.,
- nadsiarczan potasu, Sigma Aldrich,
- kwas askorbinowy (99%) Sigma,
- woda demineralizowana, Hydrolab Polska,
- wodorotlenek sodu (cz.d.a.) Chempur.

3.2. Aparatura pomiarowa i pomocnicza

- ultrasprawny chromatograf cieczowy Auity Waters (Micromass, Manchester, Wielka Brytania) sprzężony z detektorem o matrycy diodowej (PDA) oraz tandemowym detektorem mas w postaci podwójnego kwadrupola (TQD),
- kolumna chromatograficzna C18BEH o wymiarach 100 mm x 2,1 mm i wielkości ziaren 1,7 μm , Waters (Wielka Brytania),
- wysokosprawny chromatograf cieczowy YoungLin (Anyang, Korea),
- kolumna chromatograficzna RP C18 o wymiarach 250 mm x 4,6 mm i wielkości ziaren 5 μm , Waters (Irlandia),
- ekstraktor do ekstrakcji równoległej model Speed Extractor E-916, BÜCHI (Szwajcaria),
- spektrofotometr UV-VIS model Nicolet Evolution 300 EVO300 PC, Thermo Fischer Scientific (USA),
- liofilizator model ALPHA 1-2 LD plus, Christ (Niemcy),
- photochem, Analytik Jena AG (Niemcy),
- wyparka rotacyjna model Rotavapor R-210/R-215, BÜCHI (Szwajcaria),
- wirówka laboratoryjna model Eppenndorf Centrifuge 5430, Eppendorf (Niemcy),
- wytrząsarka laboratoryjna model MS 3 Basic, Ika (USA),
- pH – metr model InoLab pH/ION/Cond 750, WTW (Niemcy),
- waga analityczna model Axis AGN200, Axis (Polska),
- termo-blok z wytrząsarką model Thermomixer Comfort 5355, Eppendorf (Niemcy),
- homogenizator wysokoobrotowy model Ultra Turax T25 Basic, IKA (Niemcy),
- łąźnia ultradźwiękowa model Sonic 10, Polsonic (Polska),
- suszarka laboratoryjna model SLN 115 Simple, POL-EKO (Polska),
- refraktometr cyfrowy model PAL-1, Atago (Polska),
- demineralizator laboratoryjny model HLP 5S, Hydrolab Polska (Polska).

3.3. Materiał badawczy

Surowiec do badań stanowiły partie świeżych warzyw pochodzące z upraw polowych prowadzonych przez Stacje Doświadczalne Oceny Odmian (SDOO) i Zakłady Doświadczalne Oceny Odmian (ZDOO) COBORU (tab. 1). Uprawa warzyw prowadzona była zgodnie

z zasadami agrotechnicznymi, właściwymi dla określonego gatunku, według metodyki założonej przez COBORU w Słupi Wielkiej. Wykonano nawożenie mineralne z uwzględnieniem zasobności gleby, ograniczając zabiegi chemiczne do niezbędnych tj. zaprawianie nasion, zabiegi odchwaszczające oraz przeciwko szkodnikom jeżeli wystąpiły. Doboru odmian do uprawy dokonał Wojewódzki Zespół Porejestrzowego Doświadczalnictwa Odmianowego (PDO). Uprawy zakładano w terminie agrotechnicznym. Zabiegi ochrony były wykonywane zgodnie z zaleceniami Instytutu Ochrony Roślin. Plony były wysokie i cechowały się dobrą zdrowotnością i korzystną strukturą plonu. Zbiór warzyw był wykonywany w optymalnej fazie dojrzałości zbiorczej, w zależności od odmiany, w latach 2011, 2012 i 2013. Warzywa przeznaczone do badań były zdrowe, jędrne i bez uszkodzeń.

Tabela 1. Charakterystyka warunków klimatyczno–glebowych upraw polowych, z których pozyskano warzywa do badań

Wyszczególnienie	ZDOO Kościelna Wieś, woj. wielkopolskie	ZDOO Czesławice, woj. lubelskie	SDOO Szczecin Dąbie, woj. zachodniopomorskie
Powierzchnia upraw	55 ha	1,08 ha	5,43 ha
Kompleksy przydatności rolniczej gleb	pszenny dobry, pszenny wadliwy	pszenny bardzo dobry, pszenny dobry	żytni słaby, żytni bardzo słaby
Klasy bonitacji gleb	II - VI	II - IIIa	IVa - VI
Średnia temperatura roczna	9,0°C	8,1°C	8,9°C
Roczna suma opadów	481 mm	594 mm	568 mm
pH gleby	6,5	6,5	7,0
Nasłonecznienie	silne nasłonecznienie przez cały dzień	umiarkowane nasłonecznienie	silne nasłonecznienie przez cały dzień
Uprawiane warzywa	fasolka szparagowa, pomidor zwyczajny	cebula zwyczajna	kapusta brukselka, brokuł zwyczajny

Przedmiotem pracy było:

- 12 odmian fasolki szparagowej (*Phaseolus vulgaris* L.): Arkana, Bartava, Bogatka, Delfina, Ekskalibur, Eliza, Erla, Korona, Paulinera, Paulista, Stanley, Urania,
- 18 odmian cebuli zwyczajnej (*Allium cepa* L.): Armstrong, Bila, Błońska, Cyklop, Cymes, Grabowska, Lorenzos, Ławica, Majka, Mission, Napoleon, Petra, Polana, Polanowska, Stuttgarten Riesen, Torunianka, Wama, Wola,
- 5 odmian kapusty brukselki (*Brassica oleracea* L. var. *Gemmifera*): Aurelius, Brilliant, Cobus, Diabło, Philemon,
- 4 odmiany brokułu zwyczajnego (*Brassica oleracea* L. var. *Italica*): CBR, Grand Prix, Monako, Parthenon,

- 4 odmiany pomidora zwyczajnego (*Lycopersicon esculentum* Mill): Faustyna, Hektor, Magnus, Promyk.

3.4. Metody analiz

W świeżym surowcu zostały oznaczone podstawowe parametry chemiczne, tj. sucha masa, ekstrakt, kwasowość ogólna, pH i zawartość kwasu askorbinowego. Do określenia zawartości związków polifenolowych metodą ultrasprawną chromatografii cieczowej (UPLC) i aktywności przeciwutleniającej materiał badawczy zabezpieczono przez zamrożenie, a następnie liofilizację.

3.4.1. Sposób otrzymania frakcji fenolowej materiału roślinnego

Materiał roślinny po dostarczeniu do laboratorium, w postaci świeżych warzyw oczyszczono z grudek ziemi i drobnych zanieczyszczeń, rozdrobniono za pomocą noża, podzielono na porcje i zabezpieczono poprzez zamrożenie (-27°C). Po upływie 24 godzin zamrożony materiał poddano procesowi liofilizacji. Otrzymane liofilizaty zmielono i poddano procesowi ekstrakcji równoległej przy pomocy wysokociśnieniowego ekstraktora w celu otrzymania ekstraktów roślinnych.

Ilość materiału użyta do ekstrakcji wynosiła ok. 300 mg. Temperatura procesu wynosiła 100°C przy ciśnieniu 100 barów. Rozpuszczalnik jaki zastosowano to 70% metanol w wodzie. Ekstrakcję przeprowadzono w dwóch powtórzeniach, a łączny czas ekstrakcji wynosił 25 min.

Następnie otrzymane ekstrakty roślinne poddawano procesowi frakcjonowania w celu oczyszczenia i wyodrębnienia związków fenolowych z zastosowaniem metody chromatografii ekstrakcji do fazy stałej SPE. W tym celu ekstrakty roślinne odparowano na wyparce próżniowej celem pozbycia się metanolu, pozostałość uzupełniono wodą i naniesiono na mikrokolumnienki Sep-Pack C-18 uprzednio ustabilizowane metanolem i wodą. Zaabsorbowany ekstrakt przemyto wodą celem usunięcia cukrowców a następnie 40% metanolem w celu wymycia frakcji fenolowej. Następnym etapem było odparowanie frakcji do sucha i jej rozpuszczenie w 2 ml mieszaniny acetonitryl : woda (50:50). Tak otrzymane frakcje poddano analizie profilu związków polifenolowych i analizie aktywności biologicznej z uwzględnieniem aktywności przeciwutleniającej.

3.4.2. Analiza profilu związków polifenolowych metodą UPLC-PDA-ESI-MS

Analizę profilu związków polifenolowych wykonano metodą ultrasprawną chromatografię cieczową sprzężoną z detektorem mas – UPLC-PDA-ESI-MS. Użyto ultrasprawnego chromatografu cieczowego Aquity firmy Waters sprzężonego z detektorem o matrycy diodowej (PDA) oraz tandemowym detektorem mas w postaci podwójnego kwadrupola (TQD). Rozdział przeprowadzono na kolumnie C₁₈BEH o wymiarach 100 mm x 2,1 mm i wielkości ziaren 1,7 µm. Temperatura kolumny wynosiła 50°C. Rozdziały wykonano przy prędkości przepływu fazy ruchomej 0,35 ml/min. w układzie gradientowym woda:acetonitryl. Czas analizy wynosił 9.5 min. Objętość nastrzyku wynosiła 2 µl. Detekcję polifenoli przeprowadzono w trybie jonów ujemnych w zakresie *m/z* od 120–1200. Gromadzenie i analizę danych wykonano przy użyciu oprogramowania Mass-Lynx 4.1 firmy Waters.

3.4.2.1. Analiza jakościowa związków polifenolowych

Na podstawie porównania typowych dla danej grupy związków polifenolowych widm maksimum absorpcji promieniowania UV zakwalifikowano poszczególne związki do określonej grupy polifenolowej. Identyfikację pojedynczych związków przeprowadzono z użyciem detektora mas oraz poprzez wyznaczenie masy cząsteczkowej wyznaczonej na podstawie stosunku masy do ładunku, czasów retencji oraz widm fragmentacyjnych z dostępnymi wzorcami oraz danymi literaturowymi. Ubytki masy i powstałe jony potomne pozwoliły na identyfikację poszczególnych składowych cząsteczki, a także pozwoliły stwierdzić typ występującego aglikonu.

3.4.2.2. Analiza ilościowa związków polifenolowych

W celu przeprowadzenia analizy ilościowej zastosowano rejestrację jonu pojedynczego (single ion recording – SIR) dla wybranych jonów, charakterystycznych dla szukanych związków o zidentyfikowanych wcześniej widmach. Obliczenia wykonano w oparciu o krzywe kalibracyjne zależności pola powierzchni pików od stężenia wprowadzanej na kolumnę substancji wzorcowej w przedziale stężeń 50–150% oczekiwanej ilości. Obliczenia wykonano z użyciem oprogramowania Microsoft Excel 2010.

3.4.3. Oznaczenie właściwości chemicznych

Próbki przygotowano ze świeżego i rozdrobnionego metodą homogenizacji materiału.

W surowcu oznaczono:

- suchą masę – metodą wagową (Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. PN-90/A-75101/03) (116),
- ekstrakt refraktometryczny – (Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. PN-90/A-75101/02) (117),
- kwasowość ogólną – metodą miareczkową (Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. PN-90/A-75101/04) (118),
- pH – metodą potencjometryczną (Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. PN-90/A-75101/06) (119).

3.4.4. Oznaczenie kwasu askorbinowego metodą HPLC

Próbki przygotowano ze świeżego i rozdrobnionego metodą homogenizacji materiału. Z homogennego materiału (500 g) sporządzono oddzielne naważki (ok. 10 g) i ekstrahowano w ekstraktach wodnych (2% roztwór wodny kwasu meta-fosforowego). Zawartość kwasu askorbinowego oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC. Użyto chromatografu cieczowego YoungLin (Anyang, Korea) wyposażonego w pompę poczwórną z mieszaniem eluentu po stronie niskiego ciśnienia YL9110, tacę na odczynniki sprzężonej z próżniowym odgazowywaczem fazy YL9101, termostat kolumnowy YL9131 i detektor diodowy z serii YL9120. Rozdział prowadzono na kolumnie RP C18 o wymiarach 250 mm x 4,6 i.d, 5 µm firmy Waters w temperaturze 20°C. Jako eluentu użyto 0,1% roztworu wodnego kwasu meta-fosforowego. Rozdziały wykonano przy prędkości przepływu fazy ruchomej 1,0 ml/min. Kwas askorbinowy monitorowano przy długości fali 245 nm. Gromadzenie i analizę danych wykonano przy użyciu oprogramowania YLClarity (YoungLin Korea).

3.4.5. Pomiar aktywności przeciwutleniającej

3.4.5.1. Pomiar aktywności przeciwutleniającej metodą z kationorodnikiem ABTS^{•+}

Zasada tej techniki polega na spektrofotometrycznym pomiarze spadku wartości absorbancji rodnika ABTS wywołanego działaniem przeciwutleniacza. Główna reakcja zachodzi między ABTS i nadsiarczanem potasu, w wyniku której tworzy się kationorodnik. Do otrzymanego roztworu ABTS^{•+} dodawane są przeciwutleniacze, następnie zachodzi redukcja rodnika i obserwuje się odbarwienie roztworu. Zmiana barwy jest proporcjonalna do zawartości przeciwutleniaczy w roztworze. Pomiar aktywności przeciwutleniającej metodą z kationorodnikiem ABTS^{•+} wykonano według metody podanej przez Re i in. (120). Do badania wykorzystano roztwór kationorodnika ABTS^{•+} wykonany poprzez: sporządzenie wodnego roztwór nadsiarczanu potasu o stężeniu 2,45 mM, a następnie wykonanie roztworu ABTS o stężeniu 7 mM we wcześniej sporządzonym roztworze nadsiarczanu potasu. Mieszaninę reakcyjną inkubowano (6h–48h bez dostępu światła), a następnie rozcieńczono metanolem do uzyskania maksimum absorpcji przy długości fali 734 nm. Do 10 µl ekstraktu fenolowego i roztworów wzorcowych kwasu galusowego (GA) o określonych stężeniach dodawano 1 ml metanolewego roztworu mieszaniny reakcyjnej. Pomiar absorbancji dokonywano wobec próby odniesienia przy długości fali 734 nm i po 6 minutach od dodania roztworu rodnika. Wartość aktywności przeciwutleniającej ekstraktów przeliczano na ilość równoważników GA korzystając z równań odpowiednich krzywych kalibracyjnych. Zdolność przeciwutleniającą ekstraktów przeliczano na ilość równoważników GA przypadających na próbkę liofilizatu surowca masie 100g sm.

3.4.5.2. Pomiar aktywności przeciwutleniającej metodą zmiatania stabilnych syntetycznych rodników DPPH[•]

DPPH[•] stanowi stabilny rodnik azowy. Roztwór rodnika DPPH[•] wykazuje barwę purpurową, a w wyniku redukcji pod wpływem przeciwutleniaczy przyjmuje zabarwienie jasnożółte. Zastosowana w badaniu metoda polega na spektrofotometrycznym monitorowaniu zmiany zabarwienia. Stopień zmiany barwy roztworu DPPH[•] po dodaniu do niego roztworu zawierającego przeciwutleniacze stanowi miarę zdolności zmiatania wolnych rodników. Pomiar aktywności przeciwutleniającej z zastosowaniem odczynnika DPPH[•] wykonano w oparciu o metodykę podaną przez Yen i in. (121) i Marxen i in. (122). Do badania

wykorzystano 0,1 mM roztwór DPPH[·], który wykazywał maksimum absorpcji przy długości fali 517 nm. Do 0,2 ml ekstraktu fenolowego i roztworów wzorcowych GA o określonych stężeniach dodawano 1,4 ml metanolowego roztworu DPPH[·]. Próbkę przygotowano w fiolkach owiniętych aluminiową folią. Pomiar absorbancji dokonywano wobec próby odniesienia przy długości fali 517 nm i po 30 minutach od dodania roztworu rodnika. Wartość aktywności przeciwutleniającej ekstraktów przeliczano na ilość równoważników GA korzystając z równań odpowiednich krzywych kalibracyjnych. Zdolność przeciwutleniającą ekstraktów przeliczano na ilość równoważników GA przypadających na próbkę liofilizatu surowca masie 100g sm.

3.4.5.3. Pomiar aktywności przeciwutleniającej metodą oznaczenia pojemności przeciwutleniającej ORAC

Metoda ta służy do oznaczania zdolności absorpcji rodników tlenowych. Zasada metody opiera się na rejestracji spadku fluorescencji, spowodowanym uszkodzeniem chemicznym sondy molekularnej. Traci ona swoje właściwości fluorescencyjne w wyniku reakcji z termicznie generowanymi rodnikami nadtlenkowymi (pochodzącymi z AAPH - 2,2'-diazobis(2-amidinopropan)dichlorowodoru – związek azotowy). Gdy do środowiska reakcji wprowadzi się substancję wykazującą aktywność przeciwutleniającą dochodzi do zahamowania rozkładu znacznika fluorescencyjnego i zachodzi neutralizacja wolnych rodników przez cząsteczki przeciwutleniacza. Wydłuża się czas indukcji i spadek stałej szybkości reakcji rozkładu sondy. Jako sonda molekularna wykorzystywana jest fluoresceina. W celu określenia potencjału przeciwutleniającego wyznacza się krzywą fluorescencji dla próby badanej i dla próby ślepej (wzorca), a następnie integruje się pole powierzchni (AUC, ang. area under curve) między nimi (123). Pomiar aktywności przeciwutleniającej metodą oznaczania pojemności przeciwutleniającej ORAC wykonano według metody podanej przez Ninfali i in. (124) (tab. 2) z wykorzystaniem zestawu Photochem firmy Analytik Jena AG. Zestaw Photochem zawierał reagenty:

- reagent 1 – ACW rozpuszczalnik próbki (ACW – ang. the water soluble compounds),
- reagent 2 – bufor reakcyjny,
- reagent 3 – bufor podstawowy (fotosensybilator i odczynnik wykrywający),
- reagent 4 – wzorzec do ilościowego oznaczenia właściwości przeciwutleniających związków rozpuszczalnych w wodzie w ekwiwalencie kwasu askorbinowego.

Do badania wykorzystano roztwory robocze 3-WS i 4-WS (WS – ang. the working solution), które sporządzono z dostępnych w zestawie Photochem reagentów 1 i 2. Wyniki analizy podano w mg witaminy C/100g sm.

Tabela 2. Schemat postępowania stosowany podczas pomiaru aktywności przeciwutleniającej metodą oznaczenia pojemności przeciwutleniającej ORAC

Wyszczególnienie	Reagent 1*	Reagent 2*	3-WS*	4-WS*	Badana próba*
Próba ślepa	1500	1000	25	0	0
Krzywa kalibracji	1500 – (X)	1000	25	X	0
Pomiar	1500 – (Y)	1000	25	0	Y

*objętość reagentów, roztworów roboczych i badanej próby w μl

3.5. Statystyczne opracowanie wyników

Otrzymane wyniki badań poddano analizie statystycznej przy użyciu pakietu STATISTICA 13.1. firmy StatSoft, stosując jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Różnice oceniono testem Duncana, na poziomie istotności $\alpha=0,05$. Grupy jednorodne zaznaczono literami a, b, c... (w kolumnach) lub A, B, C... (w kolumnach). Wyniki badań przedstawiono jako wartości średnie ($\bar{x}$). Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach ($n=3$).

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

4.1. Przebieg warunków pogodowych w latach prowadzenia badań 2010 – 2013

Charakterystykę warunków pogodowych w latach 2010 – 2013 na obszarze upraw polowych, z których pozyskano warzywa do badań wykonano w oparciu o wybrane elementy udostępnione przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMGW) oraz obserwacje i badania własne prowadzone przez ZDOO Kościelna Wieś, ZDOO Czesławice i SDOO Szczecin Dąbie.

4.1.1. Przebieg warunków pogodowych podczas uprawy fasolki szparagowej i pomidora zwyczajnego

Miesięczny rozkład temperatur i opadów w ZDOO Kościelna Wieś w latach 2011 – 2013 przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka warunków pogodowych w latach 2011 – 2013 w ZDOO Kościelna Wieś

Rok	Miesiąc												Średnia
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Średnia temperatura powietrza (°C)													
2011	0,1	-3,0	3,9	11,4	14,7	18,5	17,8	19,2	15,8	9,5	4,0	3,0	9,6
2012	0,0	-4,8	5,7	9,7	15,8	16,6	20,1	19,4	14,8	8,8	5,6	-1,6	9,2
2013	-2,9	-0,6	-2,3	8,1	14,5	17,5	19,9	19,3	12,6	10,8	5,2	2,9	8,7
Suma opadów (mm)													
2011	21,2	19,5	15,5	16,9	27,3	89,1	82,6	40,9	28,9	21,1	0,7	27,9	391,6
2012	47,2	20,8	10,0	11,9	24,0	106,7	37,8	40,2	45,5	33,7	25,5	24,0	427,3
2013	43,6	22,4	46,0	22,4	86,0	99,9	38,3	56,4	69,0	13,4	31,3	13,8	542,5

Przebieg warunków pogodowych w latach prowadzenia badań 2011 – 2013 był różnicowany. W analizowanym okresie, średnia temperatura wahała się od 8,7°C do 9,6°C i była wyższa w stosunku do średniej z wielolecia. Najcieplejszy sezon wegetacyjny odnotowano w 2011 roku – średnia temperatura była wyższa o 0,8°C od średniej wieloletniej.

Wyjątkowo ciepłymi miesiącami były: kwiecień, maj i czerwiec 2011. Suma opadów atmosferycznych w sezonach wegetacyjnych w tym okresie wahała się od 391,6 mm do 542,5 mm. Tylko w sezonie 2013 suma opadów przekroczyła sumę z wielolecia i była wyższa o 44 mm w stosunku do średniej wieloletniej.

4.1.2. Przebieg warunków pogodowych podczas uprawy cebuli zwyczajnej

Miesięczny rozkład temperatur i opadów w ZDOO Czesławice w latach 2011 – 2013 przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka warunków pogodowych w latach 2011 – 2013 w ZDOO Czesławice

Rok	Miesiąc												Średnia
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Średnia temperatura powietrza (°C)													
2011	-0,4	-3,7	3,0	10,7	14,6	19,2	18,7	18,8	14,8	7,9	2,6	2,5	9,1
2012	-0,9	-6,3	4,9	9,9	15,7	17,9	21,4	19,0	14,7	8,1	5,6	-3,3	8,9
2013	-3,4	-0,6	-1,6	8,8	15,6	18,9	20,0	19,5	11,9	9,9	5,6	1,9	8,9
Suma opadów (mm)													
2011	30,2	18,3	14,7	24,5	62,0	54,9	222,5	43,0	6,2	22,3	0,5	38,2	537,3
2012	42,1	19,9	20,3	34,3	35,8	72,9	93,1	87,9	20,8	80,7	29,0	30,4	567,2
2013	63,8	40,6	49,8	46,3	103,3	94,2	31,9	7,5	57,1	5,2	46,6	16,1	562,4

Odnotowano zróżnicowanie warunków pogodowych w latach prowadzenia badań 2011 – 2013. Najcieplejszy sezon wegetacyjny odnotowano w 2011 roku – średnia temperatura powietrza była wyższa o 0,6°C w stosunku do średniej z wielolecia. Sezon 2012 i 2013 ze średnią temperaturą 8,9°C okazały się chłodniejsze, ale w ujęciu średnim temperatura powietrza była o 0,4°C wyższa od średniej wieloletniej. Suma opadów atmosferycznych w sezonach wegetacyjnych w tym okresie wahała się od 537,3 mm do 567,2 mm. W 2011 roku odnotowano najmniejszą sumę opadów, a wrzesień odznaczał się silną posuchą. Najwyższą sumę opadów odnotowano w 2012 roku przy czym suma opadów była niższa o 10,2 mm w stosunku do średniej z wielolecia.

4.1.3. Przebieg warunków pogodowych podczas uprawy kapusty brukselki i brokołu zwyczajnego

Miesięczny rozkład temperatur i opadów w SDOO Szczecin Dąbie w latach 2010 – 2013 przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 4. Charakterystyka warunków pogodowych w latach 2010 – 2013 w SDOO Szczecin Dąbie

Rok	Miesiąc												Średnia
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Średnia temperatura powietrza (°C)													
2010	-5,6	-0,4	4,0	8,8	11,1	16,5	21,7	18,5	13,1	7,6	4,8	-4,6	8,0
2011	0,9	-1,0	3,8	11,6	14,2	17,8	17,6	18,0	15,1	9,8	4,3	4,4	9,7
2012	1,8	-2,4	6,2	8,8	14,5	15,8	18,3	17,9	14,6	8,8	5,5	-0,2	9,1
2013	-0,3	0,4	-1,0	8,4	14,4	16,9	19,3	18,7	13,0	10,9	5,6	4,4	9,2
Suma opadów (mm)													
2010	35,1	22,6	42,8	26,7	74,9	21,2	62,6	172,4	54,6	32,3	109,2	61,1	715,5
2011	22,9	31,7	27,7	16,9	37,1	49,8	184,6	51,7	76,5	52,6	1,1	77,5	630,1
2012	67,4	34,5	10,5	35,3	25,3	44,1	114,6	56,6	31,4	42,2	37,7	29,1	528,7
2013	54,6	31,6	25,5	20,8	88,1	112,5	50,4	35,9	43,9	45,8	37,8	37,7	584,6

Poszczególne lata, w których prowadzona była uprawa warzyw były dość zróżnicowane, pod względem średnich temperatur i sum opadów oraz ich rozkładu. Dla kapusty brukselki, średnia temperatura okresu 2010 – 2013 wahała się od 8,0°C do 9,7°C, dla brokołu zwyczajnego od 9,1°C do 9,7°C. Najcieplejszy sezon wegetacyjny w uprawie kapusty brukselki i brokołu zwyczajnego odnotowano w 2011 roku – średnia temperatura powietrza była wyższa o 0,6°C w stosunku do średniej z wielolecia. Najchłodniejszym sezonem wegetacyjnym dla kapusty brukselki okazał się 2010 (średnia temperatura była niższa o 1,1°C w stosunku do średniej wieloletniej), a dla brokołu sezon 2012 (średnia temperatura pokrywała się ze średnią wieloletnią). Suma opadów atmosferycznych w sezonach wegetacyjnych w tym okresie wahała się od 528,7 mm do 715,5 mm. Dla kapusty brukselki rok 2010 charakteryzował się najwyższą sumą opadów (suma opadów przekroczyła sumę z wielolecia o 158 mm), a dla brokołu sezon wegetacyjny 2011 (suma opadów była wyższa o 72,5 mm od średniej z wielolecia). Wyjątkowo niekorzystny rozkład opadów zanotowano w sierpniu 2010, lipcu 2011, lipcu 2012 i czerwcu 2013.

4.2. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013

W tabeli 6 przedstawiono porównanie składu związków polifenolowych i ich zawartość, skład chemiczny oraz aktywność przeciwutleniającą w analizowanych warzywach. Wyniki przedstawiono w postaci średniej z odmian zebranych w trzech kolejnych rocznikach (2011, 2012, 2013).

Przedstawione wyniki badań wskazują, iż gatunek jest czynnikiem istotnie wpływającym na skład i zawartość związków polifenolowych, podstawowe składniki chemiczne i aktywność przeciwutleniającą w warzywach.

Tabela 5. Skład i zawartość związków polifenolowych skład chemiczny i aktywności przeciwutleniająca w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013

Wyszczególnienie	Fasolka szparagowa	Cebula zwyczajna	Kapusta brukselka	Brokuł zwyczajny	Pomidor zwyczajny
Rodzaj związków polifenolowych	flawonole flawony	flawonole	flawonole kwasy fenolowe	flawonole kwasy fenolowe	flawonole kwasy fenolowe flawanony
Związki polifenolowe [mg/100g sm.]	129,57a	261,24b	206,63b	488,66c	65,23d
Sucha masa [%]	10,70a	12,23b	14,21c	9,77a	6,04d
Ekstrakt [°Brix]	5,11b	10,65c	8,40a	8,23a	5,55b
Kwasowość ogólna [g kwasu jabłkowego 100g ⁻¹]	0,05a	0,13b	0,14b	0,16b	0,31c
Kwas askorbinowy [mg/100g]	14,86a	10,97ac	95,67b	85,13b	9,87c
pH	6,53b	5,50b	6,26b	6,37b	4,59a
ABTS mg GA/100g sm.	87,94a	78,63b	73,07b	77,22b	10,53c
DPPH mg GA/100g sm.	228,40b	238,58b	231,54b	188,08a	37,83c
ORAC mg wit. C/100g sm.	114,52a	135,13a	393,84b	129,57a	59,80c

Litery a, b, c ... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p<0,05)

4.2.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w badanych gatunkach warzyw

W badaniach własnych stwierdzono, iż badane gatunki warzyw różniły się istotnie składem związków polifenolowych zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym.

Wykazano, iż cebula zwyczajna w porównaniu do pozostałych ocenianych warzyw charakteryzowała się najuboższym profilem związków polifenolowych, na który składały się wyłącznie związki flawonolowe. Profil polifenolowy fasolki szparagowej reprezentowany był przez flawonole i flawony, podczas gdy w kapuście brukselce i brokułach zwyczajnym stwierdzono obecność flawonoli i kwasów fenolowych. Najbogatszym profilem związków polifenolowych charakteryzowały się owoce pomidora zwyczajnego. We frakcji polifenolowej owoców pomidora stwierdzono obecność związków flawonolowych, kwasów fenolowych i flawanonów.

Najwyższą zawartością związków polifenolowych w badanych latach odznaczały się brokuł zwyczajny > cebula zwyczajna > kapusta brukselka > fasolka szparagowa > pomidor zwyczajny.

4.2.2. Skład chemiczny badanych gatunków warzyw

Analiza statystyczna wykazała, iż gatunek jest czynnikiem istotnie determinującym zawartość podstawowych składników chemicznych..

Pomidor zwyczajny wykazywał istotnie niższą zawartość suchej masy w porównaniu do pozostałych ocenianych warzyw. Jego owoce posiadały średnio 38–57% niższą zawartość suchej masy aniżeli inne warzywa.

Zawartość ekstraktu wśród badanych warzyw była mało zróżnicowana, a najwyższą jego zawartością charakteryzowała się cebula zwyczajna > kapusta brukselka > brokuł zwyczajny > pomidor zwyczajny > fasolka szparagowa.

Różnice w wartościach średnich dla kwasowości ogólnej ocenianych warzyw były niewielkie. Wysoką kwasowością ogólną cechował się pomidor zwyczajny, a w dalszej kolejności brokuł zwyczajny > kapusta brukselka > cebula zwyczajna > fasolka szparagowa.

Badane warzywa odznaczały się zróżnicowaną zawartością kwasu askorbinowego, a jego stężenie było istotnie wyższe w warzywach z rodziny kapustnych oraz istotnie niższe w pomidorze zwyczajnym w porównaniu z fasolką szparagową. Najwyższą zawartością

kwasu askorbinowego w badanych latach charakteryzowała się kapusta brukselka > brokuł zwyczajny > fasolka szparagowa > cebula zwyczajna > pomidor zwyczajny. Zawartość kwasu askorbinowego w warzywach z rodziny kapustnych była około 6–9-krotnie wyższa aniżeli w pozostałych warzywach.

Pomidor zwyczajny wykazywał się istotnie niższą wartością wskaźnika pH w porównaniu do pozostałych ocenianych warzyw.

4.2.3. Właściwości przeciwutleniające badanych gatunków warzyw

Na podstawie trzyletnich badań zaobserwowano, iż czynnik gatunkowy istotnie determinował aktywność przeciwutleniającą analizowanych warzyw.

Najwyższą aktywnością przeciwutleniającą charakteryzowały się warzywa kapustne, a w dalszej kolejności warzywa cebulowe, strączkowe i psiankowate. Aktywność przeciwutleniająca była ściśle związana z zawartością związków polifenolowych w surowcu.

Pomidor zwyczajny charakteryzował się najniższą aktywnością wygaszania wolnych rodników, jak i najniższą zdolnością pochłonięcia RFT przez przeciwutleniacze. Wyniki oceny aktywności przeciwutleniającej dla pomidora zwyczajnego były niższe o 86–88% (ABTS), 80–84% (DPPH) i 38–85% (ORAC) w porównaniu do pozostałych ocenianych warzyw.

4.3. Identyfikacja związków polifenolowych w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013

4.3.1. Identyfikacja związków polifenolowych w fasolce szparagowej

W strąkach fasolki szparagowej zidentyfikowano łącznie 11 związków polifenolowych należących do 2 klas: flawonole (10 pochodnych) i flawony (1 pochodna). Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych w fasolce szparagowej przedstawiono na rysunku 2 i 3. W tabeli 7 natomiast przedstawiono wynik identyfikacji związków polifenolowych. Numery na chromatogramach odpowiadają związkom wymienionym w tab. 7.

Dokładna identyfikacja była możliwa po przeprowadzeniu fragmentacji

wyodrębnionych pików pseudomolekularnych.

Związek nr 1 o piku pseudomolekularnym m/z wynoszącym 771 był pochodną kwercetyny. W wyniku fragmentacji powstały trzy fragmenty o kolejnych masach: 609, 463, 301. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu), drugi powodował ubytek masy o 308 jednostek amu. Uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy, kolejna odczepiona cząsteczka posiadała masę amu 146, co wskazuje na obecność reszty ramnozy. Ostatni fragment pochodził od kwercetyny (m/z 301). Związek nr 1 zidentyfikowano jako 3-O-glukoza-ramnozyd kwercetyny.

Wśród glikozydów kwercetyny zidentyfikowano dwa ksylozydy, których m/z w ujemnej jonizacji wyniosło 741. Różnica masy między pikiem macierzystym, a pierwszym fragmentem wyniosła 132 jednostki amu, co jest charakterystyczne dla pentozy. Drugi fragment powodował ubytek masy o 440 jednostki amu, uwzględniając wcześniejszy ubytek pentozy, kolejna odszczepiona cząsteczka miała masę 308 amu, co świadczy o obecności ramnozy. Fragment o m/z 301 jest charakterystyczny dla kwercetyny. Na podstawie danych literaturowych udało się stwierdzić, że związek nr 2 i nr 3 to 3-O-ksylo-rytynozyd kwercetyny.

Związek nr 4 o zarejestrowanym pik pseudomolekularnym m/z 725 był pochodną kemferolu, o czym świadczy obecny w wyniku fragmentacji pik o m/z 285. Bazując na dostępnej literaturze naukowej zidentyfikowano ten związek jako 3-O-rutynozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Związek nr 5 zawierał pik pseudomolekularny m/z 609, podczas fragmentacji zaobserwowano pik o m/z 301, który świadczy o obecności kwercetyny. Jon potomny wskazywał na ubytek masy wynoszący 308 jednostek amu, co odpowiada cząsteczce rutynozy. Dzięki dostępnym danym literaturowym zidentyfikowano ten związek jako 3-O-rutynozyd kwercetyny.

Wśród glikozydów kwercetyny zidentyfikowano glukuronid (związek nr 6), którego m/z w ujemnej jonizacji wyniosło 477. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wskazywała na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). Fragment o m/z 301, świadczy o obecności kwercetyny. Dzięki literaturze naukowej rozpoznano ten związek jako 3-O-glukuronid kwercetyny.

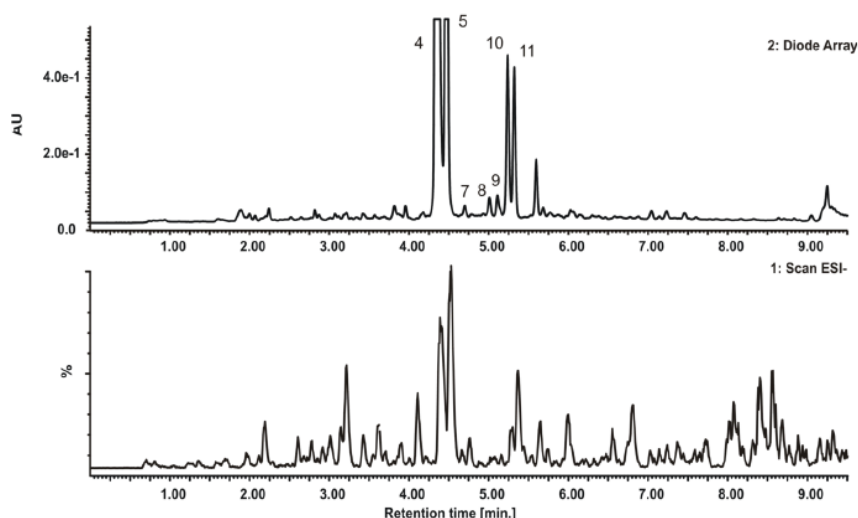
Związek nr 7 o zarejestrowanym pik pseudomolekularnym m/z 463 w trakcie fragmentacji rozpadał się dając tylko jeden fragment o m/z 301, który świadczy o obecności kwercetyny. Na podstawie danych literaturowych oraz porównując z dostępnym wzorcem związek ten zidentyfikowano jako 3-O-glukozyd kwercetyny.

Związek nr **8** wykazywał pik pseudomolekularny o m/z 597. W wyniku fragmentacji rozpadł się na dwa fragmenty o masach kolejno: 435 i 285. Różnica masy między pikiem macierzystym, a pierwszym jonem potomnym wskazywała na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). Drugi fragment o m/z 285 był charakterystyczny dla kemferolu. Dzięki danym literaturowym zidentyfikowano ten związek jako 3-O-ksylozo-glukozyd kemferolu.

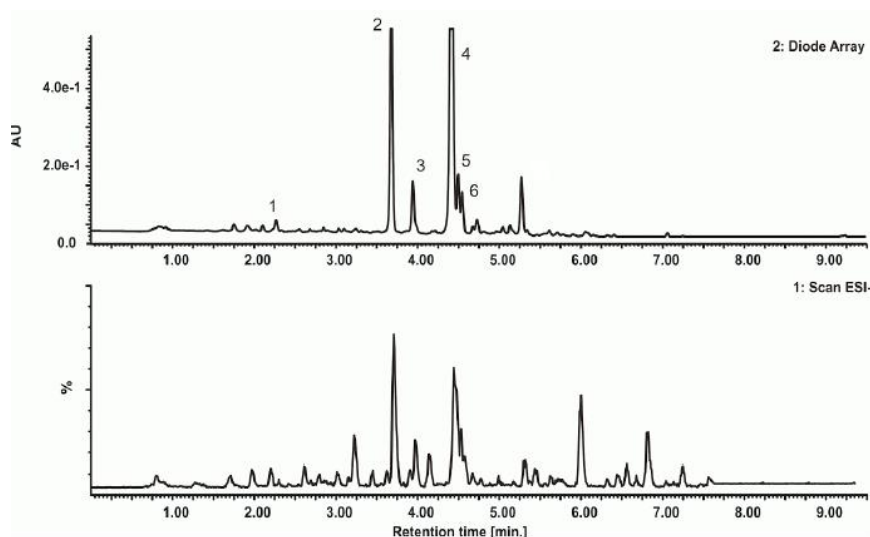
Pik nr **9** zawierał jon pseudomolekularny m/z 593. W trakcie fragmentacji zaobserwowano, że związek zawierał aglikon dający sygnał m/z 285, co wskazywało na obecność kemferolu. Różnica mas pomiędzy pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 308 jednostki amu, co odpowiadało cząsteczce rutyny. Mając na uwadze dane literaturowe związek ten zidentyfikowano jako 3-O-rutynozyd kemferolu.

Pik nr **10** zidentyfikowano jak 3-O-rutynozyd izoramnetyny, związek wykazywał pik pseudomolekularny o m/z 632. W widmie fragmentacyjnym obecny był pik o m/z 315 charakterystyczny dla izoramnetyny, a różnica mas pomiędzy jonem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 308 jednostki amu, co wskazuje na obecność rutyny.

Związek nr **11** miał pik pseudomolekularny wynoszący m/z 564. W trakcie fragmentacji związek rozpadł się dając tylko jeden fragment (m/z 269) odpowiadającej apigeninie. Ubytek 162 jednostek amu, odpowiadający heksozie wskazywał na obecność glukozy w cząsteczce, zaś ubytek 132 jednostek amu wskazywał na obecność pentozy. Dzięki dostępnym danym literaturowym związek też zidentyfikowano jako glukozyd-pentozyd apigeniny.



Rysunek 2. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych fasolki szparagowej



Rysunek 3. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych (dokładniejszy skan) fasolki szparagowej

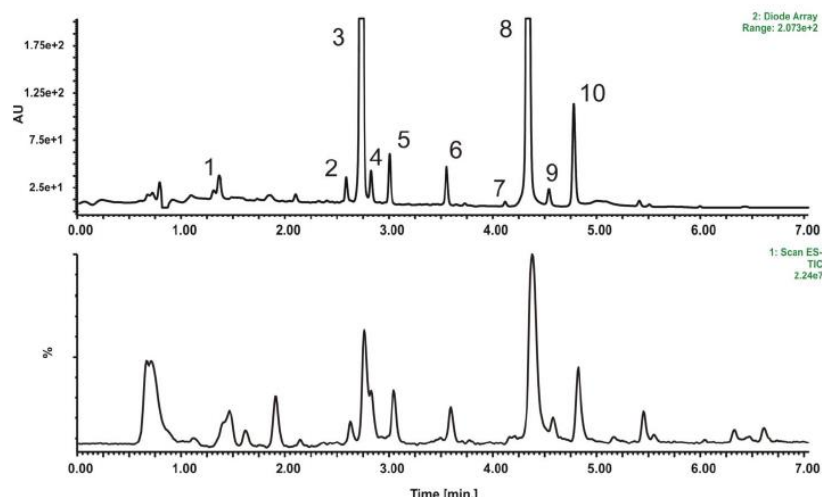
Tabela 6. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w fasolce szparagowej

Nr	Związek	Rt* (min.)	[M-H] ⁻ (m/z)	[MS/MS] (m/z)
1	3-O-glukoza-ramnozyd kwercetyny	2,29	771	609, 463, 301
2	3-O-ksylo-rutynozyd kwercetyny	3,69	741	609, 301
3	3-O-ksylo-rutynozyd kwercetyny	3,98	741	609, 301
4	3-O-rutynozyd-7-O-glukozyd kemferolu	4,38	725	547, 285
5	3-O-rutynozyd kwercetyny	4,50	609	301
6	3-O-glukuronid kwercetyny	4,64	477	301
7	3-O-glukozyd kwercetyny	4,76	463	301
8	3-O-ksylo-glukozyd kemferolu	5,02	597	435, 285
9	3-O-rutynozyd kemferolu	5,32	593	285
10	3-O-rutynozyd izoramnetyny	5,56	623	315
11	glukozyd-pentozyd apigeniny	5,59	564	269

Rt* - czas retencji

4.3.2. Identyfikacja związków polifenolowych w cebuli zwyczajnej

W cebuli zwyczajnej zidentyfikowano łącznie 10 związków polifenolowych należących do klasy flawonole. Rysunek 4 przedstawia chromatogram UPLC-PDA-MS związków flawonolowych dla ekstraktu z cebuli zwyczajnej, natomiast wynik identyfikacji związków bioaktywnych przedstawiono w tabeli 8. Numery na chromatogramach odpowiadają związkom wymienionym w tab. 8.



Rysunek 4. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych cebuli zwyczajnej

Tabela 7. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w cebuli zwyczajnej

Nr	Związek	Rt* (min.)	[M-H]- (m/z)	[MS/MS] (m/z)
1	3,7,4'-triglukozyd kwercetyny	1,39	787	625, 463, 301
2	7,4'-diglukozyd kwercetyny	2,60	625	463, 301
3	3,4'-diglukozyd kwercetyny	2,73	625	463, 301
4	3-O-rutynozyd kwercetyny	2,83	609	301
5	3,4'-diglukozyd izoramnetyny	3,01	639	477, 315
6	3-O-glukozyd kwercetyny	3,55	463	301
7	3-O-ramnozyd kwercetyny	4,12	447	301
8	4'-glukozyd kwercetyny	4,34	463	301
9	3-O-ramnozyd kwercetyny	4,54	447	301
10	4'-glukozyd izoramnetyny	4,78	477	315

Rt* - czas retencji

Związek nr 1 miał pik pseudomolekularny o m/z 787, zaś w widmie jonów fragmentacyjnych, charakterystyczny dla kwercetyny jon o m/z 301. Pomiedzy pikiem macierzystym, a potomnym jonem różnica masy wyniosła 486 jednostki amu, co odpowiadało utracie trzech cząsteczek heksozy. Sygnalizowały to także wcześniej zarejestrowane fragmenty m/z 625 [M-162] oraz m/z 463 [M-162-162]. Dzięki danym literaturowym zidentyfikowano ten związek jako 3,7,4'-triglukozyd kwercetyny.

Związek nr 2 i związek nr 3 pokazywały podobne właściwości spektralne, tylko że ich piki pseudomolekularne były pomniejszone o 162 jednostki amu. Wskazuje to na brak jednej heksozy w cząsteczce. Na podstawie danych literaturowych udało się zidentyfikować te związki jako: 7,4'-diglukozyd kwercetyny (pik 2) i 3,4'-diglukozyd kwercetyny (pik 3).

Związek nr 4 zawierał pik pseudomolekularny m/z 609, podczas fragmentacji zaobserwowano pik o m/z 301, który świadczy o obecności kwercetyny. Jon potomny wskazywał na ubytek masy wynoszący 308 jednostek amu, co odpowiada cząsteczce rutynozy. Dzięki dostępnym danym literaturowym zidentyfikowano ten związek jako 3-O-rutynozyd kwercetyny.

Związek nr 5 miał pik pseudomolekularny o m/z 639. Różnica masy pomiędzy pikiem macierzystym a pierwszym jonem potomnym wskazywała na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). W widmie jonów fragmentacyjnych zidentyfikowano również charakterystyczny dla izoramnetyny jon o m/z 315. Mając na uwadze dane literaturowe oraz porównanie z posiadanym wzorcem, związek ten zidentyfikowano jako 3,5'-diglukozyd izoramnetyny.

Dwa związki, nr 6 i nr 8 wykazywały bardzo zbliżoną polarność, ich piki pseudomolekularne były identyczne i wynosiły m/z 463. Podczas fragmentacji oba związki uwalniały pik m/z 301 wskazujący na obecność aglikonu jakim była kwercetyna, ubytek masy wskazywał na występowanie heksozy w cząsteczce. Dzięki posiadanym danym literaturowym udało się zidentyfikować te związki odpowiednio jako 3-O-glukozyd kwercetyny i 4'-glukozyd kwercetyny.

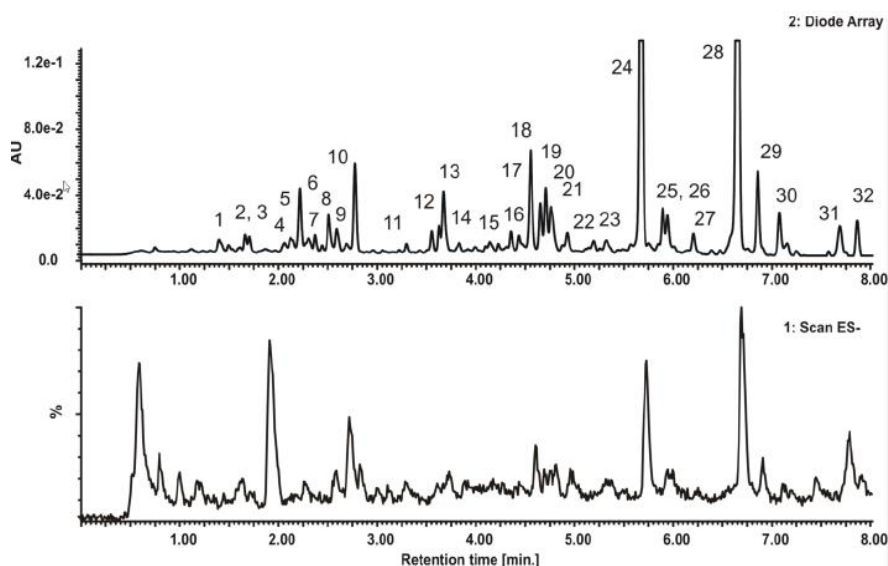
Związek nr 7 i nr 9 miał pik pseudomolekularny wynoszący m/z 447. Zawierał on aglikon dający sygnał m/z 301, co wskazywało na obecność kwercetyny. Różnica masy pomiędzy pikiem macierzystym, a jonem potomnym wskazywała, że odszczepiona cząsteczka posiada masę 146 amu, która jest charakterystyczna dla ramnozy. Na podstawie dostępnej literatury naukowej, związek ten zidentyfikowano jako 3-O-ramnozyd kwercetyny.

Związek nr 10 zawierał pik pseudomolekularny o stosunku wynoszącym m/z 477. W wyniku fragmentacji uwolnił on jon o m/z 315, który świadczył o obecności izoramnetyny. Różnica masy pomiędzy pikiem macierzystym, a jonem potomnym wskazywała na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). Na podstawie danych literaturowych zidentyfikowano ten związek jako 4'-glukozyd izoramnetyny.

4.3.3. Identyfikacja związków polifenolowych w kapuście brukselce

W kapuście brukselce zidentyfikowano 30 związków polifenolowych należących do 2 klas: flawonole (20 pochodnych) i fenolokwasy (10 pochodnych). Na rysunku 5 przedstawiono chromatogram związków polifenolowych uzyskany z rozdziału na kolumnie preparatu polifenolowego z kapusty brukselki, natomiast wyniki identyfikacji związków

polifenolowych zestawiono w tabeli 9. Numery na chromatogramach odpowiadają związkom wymienionym w tab. 9.



Rysunek 5. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych kapusty brukselki

Związek nr 1 i nr 5 miały ten sam pik pseudomolekularny wynoszący m/z 353. W trakcie fragmentacji, związek rozpadał się dając dwa fragmenty o masach kolejno: 191 i 171. Są to dwa typowe jony masowe dla kwasu 5-*O*-kawowo-chinowego (kwas chlorogenowy).

Związek nr 2 posiadał pik pseudomolekularny m/z równy 771. W wyniku fragmentacji powstały dwa fragmenty o masach kolejno: 609 i 285. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). Drugi fragment zawierał aglikon dający sygnał m/z 285, co wskazywało na obecność kemferolu. Na podstawie danych literaturowych stwierdzono, że związek nr 2 to 3-*O*-diglukozyd-7-*O*-glukozyd kemferolu.

Związek nr 3 zawierał pik pseudomolekularny m/z wynoszący 447, podczas fragmentacji zaobserwowano pik o m/z 285, który świadczy o obecności kemferolu. Różnica masy pomiędzy pikiem macierzystym, a tym jonem potomnym wyniosła 162 jednostki amu, odpowiadająca utracie cząsteczki heksozy. Mając na uwadze dane literaturowe związek zidentyfikowano jako 3-*O*-glukozyd kemferolu.

Związek nr 4 o piku pseudomolekularnym m/z wynoszącym 1095, podobnie jak zidentyfikowany wcześniej związek nr 2 i nr 3 był pochodną kemferolu. Wskazywała na to obecność fragmentu m/z 285. Dodatkowo w widmie fragmentacyjnym występował jon o masie m/z 771, a następny sygnał o m/z 609 wskazywał na utratę cząsteczki heksozy.

W widmie fragmentacyjnym zidentyfikowano sygnał pochodzący od kwasu kawowego. Związek nr 4 na podstawie danych literaturowych zidentyfikowano jako 3-O-kawylodiglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Związek nr 6 charakteryzował się stosunkiem masy do ładunku m/z 993. W wyniku fragmentacji powstały dwa fragmenty o masach kolejno: 831 i 625. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). W widmie fragmentacyjnym zidentyfikowano sygnał typowy dla kwasu synapowego i kwercetyny. Dzięki dostępnej literaturze zidentyfikowano ten związek jako 3-O-synapylodiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny.

Związek nr 7 zawierał pik pseudomolekularny m/z wynoszący 963. W trakcie fragmentacji związek rozpadł się na dwa fragmenty. Pik o m/z 801 odpowiadał utracie cząsteczki heksozy [M-162]. Następny sygnał wykazał m/z równe 609. Różnica masy między pikiem macierzystym, a tym jonem potomnym wyniosła 354 jednostki amu, uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy, cząsteczka miała masę 192 amu, co wskazuje na obecność kwasu ferulowego. Na podstawie dalszej analizy zauważono sygnał pochodzący od kwercetyny. Mając na uwadze dane literaturowe związek ten zidentyfikowano jako 3-O-ferulodiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny.

Pik nr 8 zidentyfikowano jako 3-O-disynapylodiglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu, pik miał jon pseudomolekularny o m/z 1139. W wyniku fragmentacji powstały dwa fragmenty o masach odpowiednio: 815 i 609. Dokładna analiza widma fragmentacyjnego potwierdziła występowanie glukozy, kemferolu i kwasu synapowego.

Pik oznaczony nr 9 i nr 15 nie udało się zidentyfikować.

Związek nr 10 o zarejestrowanym piku pseudomolekularnym m/z 977 w trakcie fragmentacji rozpadał się dając dwa fragmenty, o m/z 815 i m/z 447. Pierwszy fragment wskazywał na utratę cząsteczki heksozy (162 amu). W widmie jonów fragmentacyjnych zauważono sygnały pochodzące od kemferolu i kwasu synapowego. Związek zidentyfikowano jako 3-O-synapylodiglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Związek nr 11 o piku pseudomolekularnym m/z wynoszącym 947 był pochodną kwercetyny. W wyniku fragmentacji powstały trzy fragmenty o kolejnych masach: 785, 609 i 301. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). W trakcie fragmentacji zaobserwowano, że związek zawierał aglikon dający sygnał m/z 301, co wskazywało na obecność kwercetyny. W widmie jonów fragmentacyjnych zaobserwowano sygnał typowy dla kwasu kawowego. Na podstawie dostępnych literaturowych związek ten zidentyfikowano jako 3-O-kawylodiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny.

Związek nr **12** zawierał pik pseudomolekularny o m/z 385, w trakcie fragmentacji rozpadł się na tylko jeden fragment o m/z 223, który świadczy o obecności kwasu synapowego. Różnica masy pomiędzy pikiem macierzystym, a tym jonem potomnym wyniosła 162 jednostki amu, co odpowiadało utracie cząsteczki heksozy. Dzięki dostępnym danym literaturowym związek ten zidentyfikowano jako glukozyd kwasu synapowego.

Związek nr **13** miał pik pseudomolekularny w ujemnej jonizacji o m/z 477. W widmie fragmentacyjnym zidentyfikowano sygnał pochodzący od kwercetyny (m/z 301). Dokładna analiza widma fragmentacyjnego i dostępna literatura umożliwiła zidentyfikowanie związku jako 3-O-glukuronid kwercetyny.

Pik nr **14** zawierał jon pseudomolekularny o m/z wynoszącym 1125. W czasie fragmentacji powstały trzy fragmenty o kolejnych masach: 801, 625 i 301. Pierwszy fragment wskazywał na utratę dwóch cząsteczek heksozy. Ostatni fragment pochodził od kwercetyny (m/z 301). W widmie jonów fragmentacyjnych po dokładnej analizie zaobserwowano sygnał pochodzący od kwasu ferulowego (m/z 194). Związek nr 14 zidentyfikowano jako 3-O-ferulo-diglukozyd-7-O-diglukozyd kwercetyny.

Związek nr **16** zawierał pik pseudomolekularny o m/z równym 871. W widmie fragmentacyjnym obecny był pik o m/z 301 charakterystyczny dla kwercetyny. Bazując na dostępnych danych z literatury związek ten sklasyfikowano jako acylowaną pochodną kwercetyny.

Pik nr **17** zidentyfikowano jako diferulo-triglukozyd. Związek ten zawierał pik pseudomolekularny m/z 855. W trakcie fragmentacji powstały dwa fragmenty o masie 693 i 499. Ubytek masy w pierwszym fragmencie wskazywał na utratę cząsteczki heksozy [M-162], natomiast drugi powodował ubytek masy o 356 jednostek amu. Uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy, kolejna odszczepiona cząsteczka miała masę 194 amu co wskazywało na obecność kwasu ferulowego.

Związek nr **18** zawierał pik pseudomolekularny m/z wynoszący 885. W wyniku fragmentacji tego piku zaobserwowano dwa sygnały o m/z kolejno 723 i 449. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). W widmie jonów fragmentacyjnych zaobserwowano sygnał typowy dla kwasu synapowego i ferulowego. Mając na uwadze dane literaturowe związek ten zidentyfikowano jako synapylo-ferulo-triglukozyd.

Pik nr **19** o zarejestrowanym jonie pseudomolekularnym m/z 1462 w trakcie fragmentacji rozpadał się na trzy fragmenty o kolejnych masach: 1139, 609 i 285. Różnica masy pomiędzy pikiem macierzystym, a pierwszym jonem potomnym wyniosła 323 jednostki

amu do odpowiadało utracie dwóch cząsteczek heksozy. W trakcie fragmentacji zaobserwowano, że związek zawierał aglikon dający sygnał m/z 285, co wskazywało na obecność kemferolu. W trakcie dalszej analizy w widmie jonów fragmentacyjnych zaobserwowano sygnał typowy dla kwasu ferulowego (m/z 194). Dzięki dostępnym danym literaturowym związek ten udało się zidentyfikować jako 3-*O*-ferulo-hydroxyferulo-triglukozyd-7-*O*-diglukozyd kemferolu.

Związek nr **20** zidentyfikowano jako 3-*O*-sinapoyl-triglukozyd-7-*O*-diglukozyd kemferolu. Związek ten zawierał pik pseudomolekularny m/z wynoszący 1301. W wyniku fragmentacji powstały dwa fragmenty o kolejnych masach: 771 i 285. W widmie fragmentacyjnym obecny był pik o m/z 285 charakterystyczny dla kemferolu. Dalsza szczegółowa analiza widma jonów fragmentacyjnych pozwoliła na zaobserwowanie sygnału charakterystycznego dla kwasu synapowego (m/z 224).

Związek nr **21** charakteryzował się stosunkiem masy do ładunku m/z 1508. W wyniku fragmentacji pojawiły się trzy fragmenty o masach odpowiednio: 1183, 609 i 285. Różnica masy pomiędzy pikiem macierzystym, a pierwszym jonem potomnym wyniosła 325 jednostki amu, co odpowiadało utracie dwóch cząsteczek heksozy. Dalsza analiza wskazywała na obecność aglikonu dającego sygnał m/z 285, co wskazywało na obecność kemferolu. W widmie fragmentacyjnym zaobserwowano sygnał o m/z 224, co świadczy o obecności kwasu synapowego. Dzięki dostępnym danym literaturowym udało się zidentyfikować ten związek jako 3-*O*-disynapylo-triglukozyd-7-*O*-diglukozyd kemferolu.

Związek nr **22** zawierał pik pseudomolekularny m/z 1061. W widmie fragmentacyjnym obecny był tylko jeden pik o m/z 301, który jest charakterystyczny dla kwercetyny. Na podstawie danych literaturowych, zidentyfikowano ten związek jako acylowaną pochodną kwercetyny.

Związek nr **23** o piku pseudomolekularnym m/z 1091 w widmie jonów fragmentacyjnych obejmował dwa piki. Pik o m/z 929 wskazywał na utratę cząsteczki heksozy (162 amu). Drugi natomiast powodował ubytek masy o 386 jednostek amu. Biorąc pod uwagę wcześniejszy ubytek heksozy, kolejna odszczepiona cząsteczka miała masę odpowiadającą 224 amu, co wskazuje na obecność kwasu synapowego. Dokładna analiza widma jonów fragmentacyjnych pozwoliła zauważyć sygnał pochodzący od kwasu ferulowego. Na podstawie dostępnych danych z literatury związek ten zidentyfikowano jako disynapylo-ferulo-triglukozyd.

Związek nr **24** zidentyfikowano jako 3-*O*-disynapylo-triglukozyd-7-*O*-glukozyd kemferolu. Związek ten miał pik pseudomolekularny o m/z 1345, zaś w widmie jonów

fragmentacyjnych, dawał dwa sygnały o m/z odpowiednio 1183 i 771. Ubytek masy fragmentu pierwszego wskazywał na utratę cząsteczki heksozy. Dodatkowo w widmie jonów fragmentacyjnych zauważono sygnały odpowiadające kwasowi synapowemu (m/z 224).

Związek nr **25** zidentyfikowano jako 3-*O*-disynapylo-triglukozyd-7-*O*-glukozyd kemferolu. Pik pseudomolekularny cechował się m/z równym 1182, a w widmie jonów fragmentacyjnych dawał trzy fragmenty o masach kolejno 959, 609 i 285. Ostatni z nich zawierał aglikon dający sygnał m/z 285, co wskazywało na obecność kemferolu. W widmie fragmentacyjnym zaobserwowano sygnał typowy dla kwasu synapowego (m/z 224). Bazując na dostępnych danych literaturowych i po dokładnej analizie widma fragmentacyjnego udało się zidentyfikować związek.

Związek nr **26**, nr **27** i nr **28** zidentyfikowano jako acylowane pochodne kwercetyny. Dla związku nr 26 pik pseudomolekularny wykazał m/z równe 745, dla związku nr 27 m/z 657, a dla związku nr 28 m/z 663. Podczas fragmentacji każdego z wyżej wymienionych związków zaobserwowano pik o m/z 301, który świadczy o obecności kwercetyny.

Pik nr **29** zawierał jon pseudomolekularny m/z 753, podczas fragmentacji zaobserwowano tylko jeden pik o m/z 529. Analiza widma fragmentacyjnego wykazała sygnał dla kwasu synapowego (m/z 224). Posługując się dostępną literaturą zidentyfikowano ten związek jako 1,2-disynapylo-gentobiozyd.

Związek nr **30** zidentyfikowano jako 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd. Związek miał pik pseudomolekularny m/z wynoszący 723, a w widmie jonów fragmentacyjnych dawał tylko jeden sygnał o m/z 449. Dokładna analiza wykazała sygnały charakterystyczne dla kwasu synapowego i kwasu ferulowego.

Związek nr **31** miał pik pseudomolekularny m/z 959. W trakcie fragmentacji, związek rozpadł się tworząc jon potomny pomniejszony o 224 jednostki amu co wskazywało na kwas synapowy. Na podstawie danych literatury związek zidentyfikowano jako 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd.

Ostatni zidentyfikowany związek nr **32** to 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozyd. Pik pseudomolekularny wykazał m/z 929. W trakcie fragmentacji rozpadł się na tylko jeden fragment o m/z 705. Różnica masy między pikiem macierzystym, a tym jonem potomnym wyniosła 224 jednostki amu, co odpowiadało kwasowi synapowemu. Analiza wykazała sygnał charakterystyczny dla kwasu ferylowego. Mając na uwadze dostępną literaturę udało się zidentyfikować ten związek.

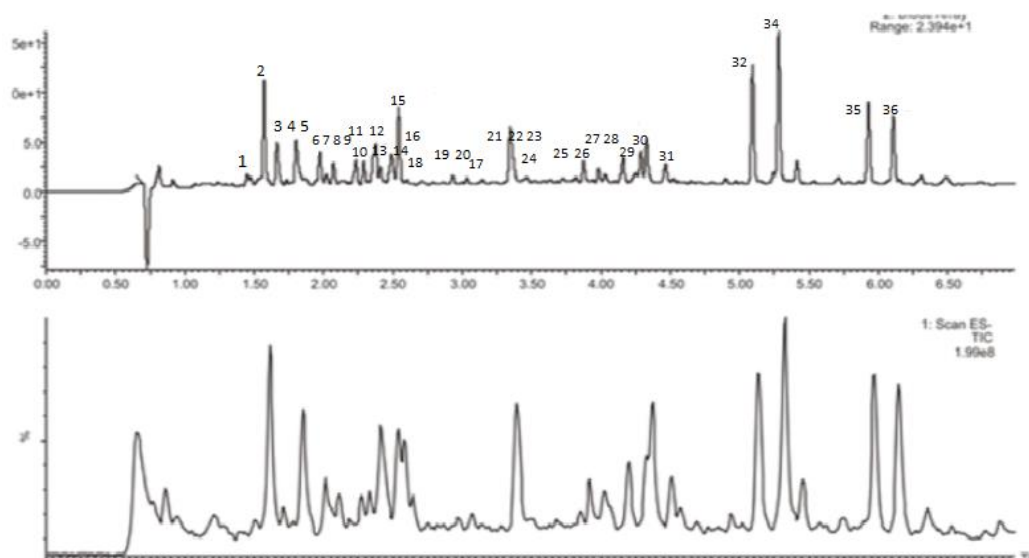
Tabela 9. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w kapuście brukselce

Nr	Związek	Rt* (min.)	[M-H] ⁻ (m/z)	[MS/MS] (m/z)
1	kwasy 5-O-kawowo-chinowy	1,48	353	191, 171
2	3-O-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu	1,54	771	609, 285
3	3-O-glukozyd kemferolu	1,84	447	285
4	3-O-kawylodiglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu	2,01	1095	771, 609, 285
5	kwasy 5-O-kawowo-chinowy	2,05	353	191, 171
6	3-O-synapylodiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny	2,11	993	831, 625
7	3-O-ferulodiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny	2,17	963	801, 609
8	3-O-disynapylodiglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu	2,17	1139	815, 609
9	niezidentyfikowana pochodna	2,23	371	-
10	3-O-synapylodiglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu	2,30	977	815, 447
11	3-O-kawylodiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny	2,38	947	785, 609, 301
12	glukozyd kwasu synapowego	2,46	385	223
13	3-O-glukuronid kwercetyny	2,48	477	301
14	3-O-ferulodiglukozyd-7-O-diglukozyd kwercetyny	2,63	1125	801, 625, 301
15	niezidentyfikowana pochodna	2,84	431	-
16	acylowana pochodna kwercetyny	2,88	871	301
17	diferulotriglukozyd	3,09	855	693, 499
18	synapylotriglukozyd	3,15	885	723, 449
19	3-O-ferulo-hydroxyferulo-triglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu	3,65	1462	1139, 609, 285
20	3-O-sinapylotriglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu	3,81	1301	771, 285
21	3-O-disynapylotriglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu	3,92	1508	1183, 609, 285
22	acylowana pochodna kwercetyny	4,00	1061	301
23	disynapylotriglukozyd	4,05	1091	929, 705
24	3-O-disynapylotriglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu	4,09	1345	1183, 771
25	3-O-disynapylodiglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu	4,09	1182	959, 609, 285
26	acylowana pochodna kwercetyny	4,17	745	301
27	acylowana pochodna kwercetyny	4,23	657	301
28	acylowana pochodna kwercetyny	4,44	663	301
29	1,2-disynapylotriglukozyd	4,86	753	529
30	1-synapylotriglukozyd-2-ferylodiglukozyd	5,05	723	449
31	1,2,2'-trisynapylotriglukozyd	5,67	959	735
32	1,2'-disynapylotriglukozyd-2-ferylodiglukozyd	5,84	929	705

Rt* - czas retencji

4.3.4. Identyfikacja związków polifenolowych w brokule zwyczajnym

W różach brokułu zwyczajnego zidentyfikowano 36 związków polifenolowych należących do 2 klas: flawonole (26 pochodnych) i fenolokwasy (10 pochodnych). Rysunek 6 przedstawia chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych dla ekstraktu brokułu zwyczajnego. W tabeli 10 przedstawiono wynik identyfikacji związków polifenolowych. Numery na chromatogramach odpowiadają związkom wymienionym w tab. 10.



Rysunek 6. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych brokułu zwyczajnego

Tabela 8. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w brokule zwyczajnym

Nr	Związek	Rt* (min)	[M-H]- (m/z)	[MS/MS] (m/z)
1	2	3	4	5
1	kwask 3-O-kawowo-chinowy	1,51	353	191, 171
2	3,7-O-diglukozyd kemferolu	1,57	609	447, 285
3	3-O-(6"-acetylo-galaktozyd) 7-O-ramnozyd kemferolu	1,75	635	593, 285
4	3-O-ferulo-triglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu	1,74	963	801, 609, 285
5	kwask 2,3-O-dikawowo-tartarowy	1,74	473	294
6	3,4'-O-diglukozyd kwercetyny	1,96	625	463, 301
7	3-O-diglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu	2,01	771	609, 447, 285
8	3-O-triglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu	2,08	933	771, 609, 447, 285
9	3-O-kawilo-diglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny	2,10	948	787, 625, 463, 301
10	kwask 5-O-kawowo-chinowy	2,10	353	191, 171
11	3-O-synapilo-diglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny	2,17	993	831, 787, 301
12	3-O-kawilo-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu	2,20	933	771, 609, 447, 285
13	3-O-kawilo-diglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu	2,26	1095	933, 771, 609, 447, 285

Tabela 10. cd.

1	2	3	4	5
14	3- <i>O</i> -ferulo-diglukozyd-7- <i>O</i> -glukozyd kwercetyny	2,31	963	801, 609, 301
15	3- <i>O</i> -synapylo-triglukozyd-7- <i>O</i> -diglukozyd kwercetyny	2,32	1301	771, 301
16	3- <i>O</i> -rutynozyd kwercetyny	2,35	609	301
17	3- <i>O</i> -synapylo-diglukozyd-7- <i>O</i> -glukozyd kemferolu	3,31	977	815, 771, 285
18	3- <i>O</i> -ferulo-diglukozyd-7- <i>O</i> -glukozyd kemferolu	2,49	963	801, 609, 285
19	7,4'- <i>O</i> -diglukozyd kwercetyny	2,89	625	463, 301
20	3- <i>O</i> -galaktozyd-ramnozyd- kwercetyny	2,99	771	609, 463, 301
21	3- <i>O</i> - <i>p</i> -kumarylo-diglukozyd-7- <i>O</i> -glukozyd kemferolu	3,61	755	609, 447, 285
22	3- <i>O</i> -glukozyd kwercetyny	3,73	463	301
23	3- <i>O</i> -ferulo-hydroxyferulo-triglukozyd-7- <i>O</i> -diglukozyd kwercetyny	3,81	1479	1317, 1124, 301
24	3- <i>O</i> -synapylo-hydroxyferulo-triglukozyd-7- <i>O</i> -diglukozyd kemferolu	3,92	1493	1331, 1087, 285
25	3- <i>O</i> -ferulo-diglukozyd-7- <i>O</i> -glukozyd kemferolu	3,92	947	785, 609, 447, 285
26	3- <i>O</i> -ferulo-hydroxyferulo-triglukozyd-7- <i>O</i> -diglukozyd kemferolu	4,02	1462	1139, 609, 285
27	3- <i>O</i> - <i>p</i> -kumarylo-glukozyd-7- <i>O</i> -glukozyd kemferolu	4,09	755	609, 447, 285
28	3,4'- <i>O</i> -diglukozyd izoramnetyny	4,18	639	477, 315
29	3- <i>O</i> -glukozyd kemferolu	4,22	447	285
30	3- <i>O</i> -glukozyd izormanetyny	4,26	477	315
31	1,2-disynapylo-gentobiozyd	5,05	753	529, 233
32	1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd	5,24	723	499
33	1,2-diferylo-gentobiozyd	5,38	693	499
34	1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd	5,89	959	735, 511
35	1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozyd	6,07	929	705
36	1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozyd	6,28	899	675

Rt* - czas retencji

Związek nr **1** o zarejestrowanym piku pseudomolekularnym m/z 353 w trakcie fragmentacji rozpadał się dając dwa fragmenty o masach kolejno: 191 i 171. Są to dwa typowe jony masowe dla kwasu 3-*O*-kawowo-chinowego (kwas neochlorogenowy).

Związek nr **2** miał pik pseudomolekularny o m/z 609, a w widmie jonów fragmentacyjnych, charakterystyczny dla kemferolu jon o m/z 285. Pierwszy jon fragmentacyjny o m/z 447 wykazywał ubytek masy wynoszący 162 jednostek amu odpowiadający cząsteczce heksozy. Bazując na dostępnych danych literaturowych zidentyfikowano ten związek jako 3,7-*O*-diglukozyd kemferolu.

Pik nr **3** miał jon pseudomolekularny o m/z 635. W trakcie fragmentacji związek rozpadł się tworząc jon potomny pomniejszony o 42 jednostki amu, co odpowiadało utracie fragmentu CO₂ pochodzącego od grupy karboksylowej. Jon ten wyniósł m/z 447. W widmie jonów fragmentacyjnych charakterystyczny był dla kemferolu jon o m/z 285. Na podstawie danych literaturowych związek ten zidentyfikowano jako 3-*O*-(6"-acetylo-galaktozyd) 7-*O*-ramnozyd kemferolu.

Związek nr **4** charakteryzował się stosunkiem masy o ładunku m/z 963. W wyniku fragmentacji powstały trzy fragmenty o masach kolejno: 801, 609 i 285. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu), drugi powodował ubytek masy o 354 jednostek amu. Uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy, kolejna odszczepiona cząsteczka miała masę 193, co wskazuje na obecność kwasu ferulowego. Ostatni fragment pochodził od kemferolu – 285 amu. Dzięki dostępnej literaturze związek ten zidentyfikowano jako 3-O-ferulo-triglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Pik nr **5** wykazywał m/z 473, a w widmie fragmentacyjnym dało się zaobserwować fragment o m/z 294. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 179 jednostki amu. Pik o m/z 179 świadczy o obecności kwasu kawowego. Dokładna analiza widma fragmentacyjnego i porównanie zaobserwowanych sygnałów z danymi literaturowymi pozwoliła zidentyfikować związek jako kwas 2,3-O-dikawowo-tartarowy.

Fragmentacja związku nr **6** o m/z 625 powodowała jego rozpad, w wyniku którego uwolnione były dwa fragmenty o masach 463 i 301. Różnica masy między pikiem macierzystym, a pierwszym jonem potomnym wyniosła 162 jednostki amu co odpowiadało utracie cząsteczki heksozy. Drugi jon potomny o m/z 301 wskazywał na obecność kwercetyny. Związek ten zidentyfikowano jako 3,4'-O-diglukozyd kwercetyny.

Związek nr **7** o pikie pseudomolekularnym o stosunku m/z 771 był pochodną kemferolu. W trakcie fragmentacji powstały trzy fragmenty o kolejnych masach 609, 447 i 285. Pierwszy fragment odpowiadał utracie jednej cząsteczki heksozy, drugi odpowiadał utracie dwóch cząsteczek heksozy, a trzeci fragment dawał sygnał typowy dla kemferolu. Związek zidentyfikowano jako 3-O-diglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu.

Związek nr **8** zidentyfikowano jako 3-O-triglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu. Jego pik pseudomolekularny posiadał m/z 933. W wyniku fragmentacji powstały cztery fragmenty o masach kolejno: 771, 609, 447 i 285. Ubytek masy pierwszego fragmentu wskazywał na utratę cząsteczki heksozy, drugiego fragmentu na utratę dwóch cząsteczek heksozy, trzeciego fragmentu na utratę trzech cząsteczek heksozy. Ostatni fragment wykazywał sygnał charakterystyczny dla kemferolu (m/z 285).

Związek nr **9** o pikie pseudomolekularnym m/z wynoszącym 948 był pochodną kwercetyny. W wyniku fragmentacji powstały cztery fragmenty o kolejnych masach: 787, 625, 463, 301. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu), drugi wskazywał na utratę dwóch cząsteczek heksozy, a trzeci trzech cząsteczek heksozy. W trakcie fragmentacji zaobserwowano, że związek zawierał aglikon dający sygnał m/z 301, co

wskazywało na obecność kwercetyny. W widmie jonów fragmentacyjnych zaobserwowano ponadto sygnał typowy dla kwasu kawowego. Na podstawie dostępnych literaturowych związek ten zidentyfikowano jako 3-O-kawylodiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny.

Związek nr **10** wykazywał pik pseudomolekularny m/z 353. W trakcie fragmentacji rozpadał się dając dwa fragmenty o masach kolejno: 191 i 171. Są to dwa charakterystyczne jony masowe dla kwasu 5-O-kawowo-chinowego.

Związek nr **11** o pikie pseudomolekularnym m/z 993 w trakcie fragmentacji rozpadał się na trzy fragmenty, o masach kolejno: 831, 787 i 301. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). W widmie fragmentacyjnym zidentyfikowano sygnał typowy dla kwasu synapowego (m/z 224) i kwercetyny (m/z 301). Dzięki dostępnym literaturowym udało się zidentyfikować ten związek jako 3-O-synaplydiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny.

Związek nr **12** cechował się stosunkiem masy do ładunku m/z 933. W wyniku fragmentacji zostały uwolnione cztery fragmenty o masach: 771, 609, 447 i 285. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu), drugi wskazywał na utratę dwóch cząsteczek heksozy, a trzeci – trzech cząsteczek heksozy. Sygnał o m/z 285 był charakterystyczny dla kemferolu. W widmie fragmentacyjnym zaobserwowano sygnał dla kwasu kawowego. Dysponując dostępną literaturą naukową zidentyfikowano ten związek jako 3-O-kawylodiglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Związek nr **13** miał pik pseudomolekularny o m/z 1095, a w widmie jonów fragmentacyjnych, charakterystyczny dla kemferolu jon o m/z 285. W widmie fragmentacyjnym zaobserwowano dodatkowo cztery inne sygnały. Sygnał o m/z 933 wskazywał na utratę jednej cząsteczki heksozy, sygnał o m/z 771 dwóch cząsteczek heksozy, sygnał o m/z 609 trzech cząsteczek heksozy, a sygnał o m/z 447 czterech cząsteczek heksozy. W widmie fragmentacyjnym zidentyfikowano sygnał typowy dla kwasu kawowego (m/z 179). Związek zidentyfikowano jako 3-O-kawylodiglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu.

Związek nr **14** zawierał pik pseudomolekularny m/z wynoszący 963. Pik o m/z 801 odpowiadał utracie cząsteczki heksozy [M-162]. Następny sygnał wykazał m/z równe 609. Różnica masy między pikiem macierzystym a tym jonem potomnym wyniosła 354 jednostki amu, uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy, cząsteczka miała masę 192 amu, co wskazuje na obecność kwasu ferulowego. Na podstawie dalszej analizy zauważono sygnał wskazujący na obecność kwercetyny (m/z 301). Mając na uwadze dane literaturowe związek ten zidentyfikowano jako 3-O-ferulodiglukozyd-7-O-glukozyd kwercetyny.

Związek nr **15** zidentyfikowano jako 3-O-synapylotriglukozyd-7-O-diglukozyd

kwercetyny. Związek ten zawierał pik pseudomolekularny m/z wynoszący 1301. W wyniku fragmentacji powstały dwa fragmenty o kolejnych masach: 771 i 301. W widmie fragmentacyjnym obecny był pik o m/z 301 charakterystyczny dla kwercetyny. Dalsza szczegółowa analiza widma jonów fragmentacyjnych pozwoliła na zaobserwowanie sygnału charakterystycznego dla kwasu synapowego (m/z 224).

Związek nr **16** zawierał pik pseudomolekularny m/z 609, podczas fragmentacji zaobserwowano pik o m/z 301, który świadczy o obecności kwercetyny. Jon potomny wskazywał na ubytek masy wynoszący 308 jednostek amu, co odpowiada cząsteczce rutynozy. Dzięki dostępnym danym literaturowym zidentyfikowano ten związek jako 3-O-rutynozyd kwercetyny.

Pik nr **17** miał jon pseudomolekularny o ładunku m/z 977. Podczas fragmentacji widma zaobserwowano trzy sygnały. Pierwszy świadczył o ubytku cząsteczki heksozy (162 amu), drugi powodował ubytek masy o 206 jednostek amu. Uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy odszczępiona cząsteczka była pomniejszona o 42 jednostki amu, co odpowiadało utracie fragmentu CO₂ pochodzącego od grupy karboksylowej. Trzeci sygnał był charakterystyczny dla kemferolu (m/z 285). W widmie fragmentacyjnym zidentyfikowano sygnał pochodzący od kwasu synapowego (m/z 224). Na podstawie danych literaturowych zidentyfikowano związek jako 3-O-synapylo-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Związek nr **18** zawierał pik pseudomolekularny m/z wynoszący 963. Pik o m/z 801 wskazywał na utratę cząsteczki heksozy. Następny sygnał wykazał m/z równe 609. Różnica masy między pikiem macierzystym a tym jonem potomnym wyniosła 354 jednostki amu. Uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy, cząsteczka miała masę 192 amu, co wskazuje na obecność kwasu ferulowego. Na podstawie dalszej analizy zauważono sygnał wskazujący na obecność kemferolu (m/z 285). Mając na uwadze dane literaturowe związek ten zidentyfikowano jako 3-O-ferulo-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Pik nr **19** zawierał jon pseudomolekularny m/z 625. W widmie fragmentacyjnym obecny był pik o m/z 463 i pik o m/z 301. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu), drugi wskazywał na obecność kwercetyny. Pik ten zidentyfikowano jako 7,4'-O-diglukozyd kwercetyny.

Związek nr **20** o piku pseudomolekularnym m/z wynoszącym 771 był pochodną kwercetyny. W wyniku fragmentacji powstały trzy fragmenty o kolejnych masach: 609, 463 i 301. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu), drugi powodował ubytek masy o 308 jednostek amu. Uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy, kolejna odczepiona cząsteczka posiadała masę amu 146, co wskazuje na obecność ramnozy

Ostatni fragment pochodził od kwercetyny (m/z 301). Związek identyfikowano jako 3-O-galaktozyd-ramnozyd kwercetyny.

Związek nr **21** miał pik pseudomolekularny o m/z 755. W trakcie fragmentacji związek rozpadł się na trzy fragmenty o masie kolejno 609, 447 i 285. Sygnał o m/z 285 był charakterystyczny dla kemferolu. Analizując widmo fragmentacyjne zaobserwowano sygnały dla kwasu *p*-kumarowego. Bazując na dostępnych danych literaturowych związek ten zidentyfikowano jako 3-O-*p*-kumarylo-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Pik nr **22** o m/z 463 został zidentyfikowany jako 3-O-glukozyd kwercetyny. W trakcie fragmentacji został uwolniony pik o m/z 301 wskazujący na obecność aglikonu jakim była kwercetyna.

Związek nr **23** o m/z 1479 zidentyfikowano jako 3-O-ferulo-hydroxyferulo-triglukozyd-7-O-diglukozyd kwercetyny. Podczas fragmentacji, pierwszy zaobserwowany jon potomny o m/z 1317 świadczył o utracie cząsteczki heksozy (162 amu), drugi powodował ubytek masy o 355 jednostki amu, a uwzględniając wcześniejszy ubytek heksozy, odszczepiona cząsteczka miała masę 193, co wskazywało na obecność kwasu ferulowego. Trzeci sygnał pochodził od kwercetyny (m/z 301).

Pik nr **24** miał jon pseudomolekularny o m/z równym 1493. W trakcie fragmentacji, pierwszy fragmenty wykazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu), drugi powodował ubytek masy o 406 jednostki amu, a biorąc pod uwagę wcześniejszy ubytek heksozy odszczepiona cząsteczka miała masę 244, co świadczy o obecności kwasu synapowego. Ostatni fragment był charakterystyczny dla kemferolu (m/z 285). Dzięki dostępnym danym literaturowym zidentyfikowano ten związek jako 3-O-synapylo-hydroxyferulo-triglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu.

Związek nr **25** o pikie pseudomolekularnym 947 był pochodną kemferolu, na co wskazywał powstały fragment m/z 285. Po fragmentacji, pierwszy jon potomny (m/z 785) wskazywał na brak jednej cząsteczki heksozy. W widmie fragmentacyjnym, po dokładniejszej analizie zaobserwowano sygnał pochodzący od kwasu ferulowego (m/z 193). Bazując na podstawie doniesień naukowych związek zidentyfikowano jako 3-O-ferylo-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu.

Związek nr **26** charakteryzujący się stosunkiem masy do ładunku m/z 1462 w trakcie fragmentacji rozpadał się na trzy fragmenty o masach kolejno: 1139, 609 i 285. Różnica masy między pikiem macierzystym, a pierwszym jonom potomnym wyniosła 323 jednostki amu, co odpowiadało utracie dwóch cząsteczek heksozy. Sygnał pochodzący od ostatniego jonu potomnego był typowy dla kemferolu (m/z 285). Analizując widmo fragmentacyjne

zarejestrowano sygnał pochodzący od kwasu ferulowego. Dzięki dostępnym danym literaturowym związek ten zidentyfikowano jako 3-*O*-ferulo-hydroxyferulo-triglukozyd-7-*O*-diglukozyd kemferolu.

Związek nr **27** miał pik pseudomolekularny o m/z 755. W trakcie fragmentacji rozpadł się na trzy fragmenty o masie kolejno 609, 447 i 285. Sygnał o m/z 285 był charakterystyczny dla kemferolu. Analizując widmo fragmentacyjne zaobserwowano sygnały dla kwasu *p*-kumarowego (m/z 163). Bazując na dostępnych danych literaturowych związek ten zidentyfikowano jako 3-*O-p*-kumarylo-glukozyd-7-*O*-glukozyd kemferolu.

Związek nr **28** miał pik pseudomolekularny o m/z 639 (jego pik pseudomolekularny był pomniejszony o 162 jednostki amu, co wskazuje na brak w cząsteczce jednej heksozy), a w widmie jonów fragmentacyjnych, charakterystyczny dla izoramnetyny jon o m/z 315. Mając na uwadze dane literaturowe oraz porównanie z posiadanym wzorcem, związek ten zidentyfikowano jako 3,4'-*O*-diglukozyd izoramnetyny.

Związek nr **29** o piku pseudomolekularnym m/z 447 podczas fragmentacji dawał tylko jeden fragment o m/z 285, który jest charakterystyczny dla kemferolu. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym odpowiadała utracie cząsteczki heksozy. Dysponując danymi literaturowymi zidentyfikowano związek jako 3-*O*-glukozyd kemferolu.

Związek nr **30** o piku pseudomolekularnym m/z 477 w trakcie fragmentacji dawał tylko jeden sygnał charakterystyczny dla izoramnetyny (m/z 315). Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym odpowiadała utracie cząsteczki heksozy. Mając na uwadze dane literaturowe zidentyfikowano ten związek jako 3-*O*-glukozyd izoramnetyny.

Fragmentacja związku nr **31** o m/z 753 powodowała jego rozpad, w wyniku którego uwolniony był tylko jeden jon o m/z 529. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 224 jednostki amu, co świadczy o obecności kwasu synapowego. Mając na uwadze dostępne dane literaturowe związek ten zidentyfikowano jako 1,2-di-synapylo-gentobiozyd.

Pik nr **32** zawierał jon pseudomolekularny m/z wynoszący 723. W widmie jonów fragmentacyjnych widoczny był jon o m/z 499. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 224 jednostki amu, co odpowiadało kwasowi synapowemu. Dokładna analiza widma fragmentacyjnego wskazała również na sygnał pochodzący od kwasu ferulowego. Bazując na danych naukowych zidentyfikowano ten związek jako 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd.

Związek nr **33** o piku pseudomolekularnym m/z 693 zidentyfikowano jako 1,2-di-ferylo-gentobiozyd. W wyniku fragmentacji uwolniony został jon o m/z 499. Różnica masy

między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 194 jednostki amu, co odpowiadało kwasowi ferulowemu.

Fragmentacja związku nr **34** o m/z 959 powodowała jego rozpad, w wyniku którego widoczny był jeden fragment o m/z 735. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 224 jednostki amu, co wskazywało na obecność kwasu synapowego. Dysponując aktualnymi danymi literaturowymi zidentyfikowano ten związek jako 1,2,2'-tri-synapylo-gentobiozyd.

Związek nr **35** o piku pseudomolekularnym m/z 929 zidentyfikowano jako 1,2'-disynapylo-2-ferylogentobiozyd. W trakcie fragmentacji został uwolniony tylko jeden fragment o m/z 705. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 224 jednostki amu, który był typowy dla kwasu synapowego. Analiza widma fragmentacyjnego wykazała ponadto sygnał typowy dla kwasu ferulowego.

Pik nr **36** miał jon pseudomolekularny o ładunku m/z 899. Podczas fragmentacji związek rozpadł się uwalniając tylko jeden fragment o m/z 675. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 224 jednostki amu, który był typowy dla kwasu synapowego. Analizując widmo fragmentacyjne zidentyfikowano sygnał charakterystyczny dla kwasu ferulowego. Na podstawie danych literaturowych zidentyfikowano ten związek jako 1-synapylo-2,2'-diferylo-gentobiozyd.

4.3.5. Identyfikacja związków polifenolowych w pomidorze zwyczajnym

W owocach pomidora zwyczajnego zidentyfikowano łącznie 16 związków należących do 3 klas: fenolokwasy (12 pochodnych), flawonole (3 pochodne) i flawanony (1 pochodna). Chromatogram związków polifenolowych występujących w pomidorze zwyczajnym przedstawiono na rysunku 7. Wynik identyfikacji związków polifenolowych ukazano natomiast w tabeli 11. Numery na chromatogramach odpowiadają związkom wymienionym w tab. 11.

Pik nr **1** o jonie pseudomolekularnym m/z 341 zidentyfikowano jako glukozyd kwasu kawowego. W widmie fragmentacyjnym występował charakterystyczny dla kwasu kawowego pik o m/z 179. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 162 jednostki amu, co odpowiadało utracie cząsteczki heksozy.

Pik nr **2** wykazywał m/z 325, a w widmie fragmentacyjnym dało się zaobserwować fragment o m/z 163, który jest typowy dla kwasu kumarowego. Na podstawie danych

literaturowych zidentyfikowano ten związek jako glukozyd kwasu kumarowego.

Związek nr **3**, podobnie jak wyżej opisany związek nr **1** w widmie fragmentacyjnym zawierał fragment o m/z 179, który świadczy o występowaniu kwasu kawowego. Dzięki danym literaturowym zidentyfikowano związek ten jako glukozyd kwasu kawowego.

Związek nr **4** zawierał pik pseudomolekularny równy m/z 355. Różnica masy między pikiem macierzystym, a jonem potomnym wyniosła 162 jednostki amu, co odpowiadało utracie cząsteczki heksozy. W widmie fragmentacyjnym zidentyfikowano sygnał, który był typowy dla kwasu ferulowego (m/z 193). Na podstawie danych literaturowych zidentyfikowano ten związek jako glukozyd kwasu ferulowego.

Związek nr **5** posiadał pik pseudomolekularny o m/z równym 771. W wyniku fragmentacji powstały dwa fragmenty o masach kolejno 609 i 285. Pierwszy fragment wskazywał na ubytek cząsteczki heksozy (162 amu). Drugi fragment zawierał aglikon dający sygnał m/z 285, co wskazywało na obecność kemferolu. Na podstawie danych literaturowych stwierdzono że związek nr **5** to 3,7,4'-triglukozyd kemferolu.

Związki nr **6** i nr **7** miały ten sam pik pseudomolekularny wynoszący m/z 353. W trakcie fragmentacji związek rozpadał się dając dwa fragmenty o masach kolejno: 191, 171. Są to dwa charakterystyczne jony masowe dla kwasu 5-O-kawowo-chinowego. Pik nr **8** wykazywał m/z 325, a w widmie fragmentacyjnym dało się zaobserwować fragment o m/z 163, który jest charakterystyczny dla kwasu kumarowego. Na podstawie danych literaturowych zidentyfikowano ten związek jako glukozyd kwasu kumarowego.

Fragmentacja związku nr **9** o m/z 741 powodowała jego rozpad, w wyniku którego powstały dwa fragmenty o m/z 609 i 301. Różnica masy między pikiem macierzystym, a pierwszym jonem potomnym wyniosła 132 jednostki amu, co świadczyło o występowaniu pentozy. Drugi fragment powodował ubytek masy o 440 jednostek amu. Uwzględniając wcześniejszy ubytek pentozy, kolejna odszczepiona cząsteczka miała masę 308 jednostek amu, co odpowiada cząsteczce rutynozy. Fragment o m/z 301 był typowy dla kwercetyny. Na podstawie literatury zidentyfikowano ten związek jako 3-O-xylozo-rutynozyd kwercetyny.

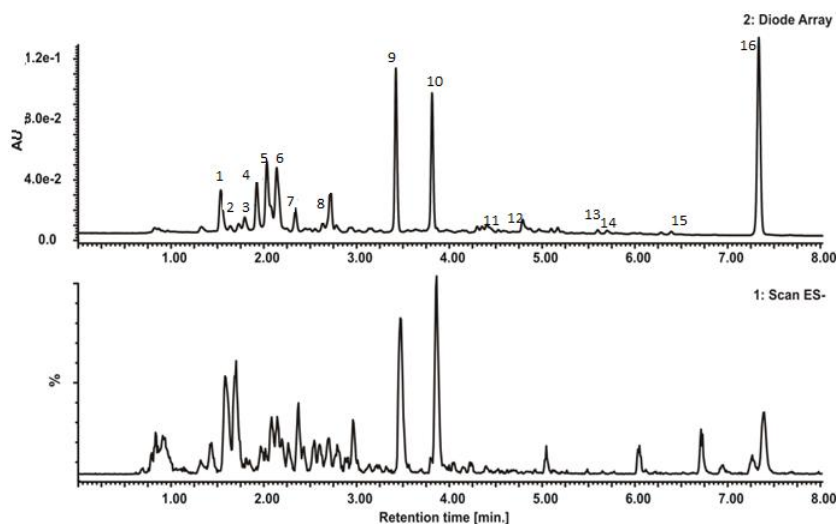
Związek nr **10** zawierał pik pseudomolekularny m/z 609, podczas fragmentacji zaobserwowano pik o m/z 301, który świadczy o obecności kwercetyny. Jon potomny wskazywał na ubytek masy wynoszący 308 jednostek amu, co odpowiada cząsteczce rutynozy. Dzięki dostępnym danym literaturowym zidentyfikowano ten związek jako 3-O-rutynozyd kwercetyny.

Kolejne trzy związki nr **11**, nr **12** i nr **13** miały ten sam pik pseudomolekularny wynoszący m/z 515. Na podstawie sygnałów zaobserwowanych w widmie fragmentacyjnym

zidentyfikowano związek jako kwas 3,5-*O*-dikawowo-chinowy.

Dwa kolejne związki nr **14** i nr **15** charakteryzowały się stosunkiem *m/z* wynoszącym 677. Dzięki dostępnej literaturze i dokładnej analizie widma fragmentacyjnego związki te zidentyfikowano jako kwas-tri-kawowo-chinowy.

Na podstawie dostępnej literatury, związek nr **16** zidentyfikowano jako naryngeninę, pik pseudomolekularny był równy *m/z* równy 271 i świadczy o występowaniu naryngeniny.



Rysunek 7. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych pomidora zwyczajnego

Tabela 9. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w pomidorze zwyczajnym

Nr	Związek	Rt*	[M-H]-	[MS/MS]
		(min)	(m/z)	(m/z)
1	glukozyd kwasu kawowego	1,56	341	179
2	glukozyd kwasu kumarowego	2,33	325	163
3	glukozyd kwasu kawowego	2,09	341	179
4	glukozyd kwasu ferulowego	2,73	355	193
5	3,7,4'-triglukozyd kemferolu	2,3	771	609, 285
6	kwas 5- <i>O</i> -kawowo-chinowy	2,05	353	162, 191
7	kwas 5- <i>O</i> -kawowo-chinowy	2,26	353	162, 191
8	glukozyd kwasu kumarowego	2,47	325	163
9	3- <i>O</i> -xylozo-rutynozyd kwercetyny	3,42	741	609, 301
10	3- <i>O</i> -rutynozyd kwercetyny	3,8	609	463, 301
11	kwas 3,5- <i>O</i> -dikawowo-chinowy	4,66	515	353
12	kwas 3,5- <i>O</i> -dikawowo-chinowy	4,96	515	353
13	kwas 3,5- <i>O</i> -dikawowo-chinowy	6,51	515	353
14	kwas-tri-kawowo-chinowy	5,94	677	353
15	kwas-tri-kawowo-chinowy	6,51	677	352
16	naryngenina	7,31	271	-

Rt* - czas retencji

4.4. Analiza profilu związków polifenolowych w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013

4.4.1. Analiza profilu związków polifenolowych w fasolce szparagowej

W tabeli 12 przedstawiono porównanie zawartości zidentyfikowanych związków bioaktywnych w różnych odmianach fasolki szparagowej. Całkowita zawartość związków polifenolowych wahała się w przedziale od 41,75 mg/100g sm. dla odmiany Bogatka (2013 r.) do 257,58 mg/100g sm. dla odmiany Ekskalibur (2011 r.), co stanowiło dość wyraźną, sześciokrotną rozbieżność. Z analizy trzyletnich badań wynika, że najwyższy poziom zawartości substancji prozdrowotnych odnotowano w strąkach zebranych w 2011 roku, o najwyższej średniej temperaturze powietrza i najmniejszej sumie opadów w ciągu całego sezonu wegetacyjnego. Średnia, całkowita zawartość analizowanych związków dla wszystkich odmian wyniosła 129,57 mg/100g sm. (średnia z trzech lat). Najwyższa średnia zawartość polifenoli była w strąkach odmiany Ekskalibur (202,83 mg/100g sm.). Wysokim stężeniem polifenoli w dalszej kolejności charakteryzowały się odmiany: Paulinera, Korona, Delfina i Eliza z całkowitą zawartością znacznie ponad średnią. Najmniejsza zawartość polifenoli, wyraźnie poniżej średniej występowała w odmianach Urania, Arkana, Bogatka, Paulista i Bartava. Pozostałe odmiany charakteryzowały się zawartością związków polifenolowych na poziomie średniej.

Analizując poszczególne klasy związków polifenolowych wchodzących w skład profilu związków biologicznie aktywnych fasolki szparagowej stwierdzono dominujący odsetek związków flawonolowych. Ich udział określono na poziomie ponad 99% (śr. z trzech lat) całkowitej zawartości polifenoli w strąkach, co odpowiadało średniemu stężeniu na poziomie 128,63 mg/100g sm. Niecały 1% (śr. z trzech lat) udziału w całkowitej zawartości związków polifenolowych przypadał na związek z klasy flawony ze średnim stężeniem w wysokości 0,94 mg/100g sm.

W strąkach fasolki szparagowej wśród 11 związków, które składały się na profil polifenolowy 3-O-rutynozyd kwercetyny (związek nr 5) był związkiem dominującym, drugim w kolejności był 3-O-glukuronid kwercetyny (związek nr 6). Wyraźne odstępstwo od przyjętej tendencji można zaobserwować w odmianie Erla gdzie 3-O-glukuronid kwercetyny był związkiem wyraźnie dominującym i stanowił ponad 49% (śr. z trzech lat) całkowitej zawartości polifenoli w strąkach. Od przyjętej tendencji odbiegają również odmiany: Bartava,

Paulinera, Stanley i Urania, zaś w odmianie Delfina wzajemny stosunek obydwu dominujących związków wynosił blisko 1:1. Maksymalne stężenie 3-O-rutynozytu kwercetyny i 3-O-glukuronidu kwercetyny wynosiło odpowiednio: 116,48 mg/100g sm. (Korona 2013 r.) i 98,18 mg/100g sm. (Paulinera 2013 r.), zaś minimalne, kolejno: 8,37 mg/100g sm. (Stanley 2013 r.) i 12,51 mg/100g sm. (Paulista 2013 r.). Całkowita, średnia zawartość 3-O-rutynozytu kwercetyny wynosiła 52 mg/100g sm., (śr. z trzech lat) co stanowi lekko ponad 40% polifenoli w strąkach, natomiast 3-O-glukuronidu kwercetyny – 51,21 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) z 39,5% udziałem w warzywie. Analiza trzyletnich badań wykazała, że najwięcej 3-O-rutynozytu kwercetyny było w strąkach odmiany Eskalibur (88,63 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Paulinera (86,54 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a 3-O-glukuronidu kwercetyny w odmianie Paulinera (94,30 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Kolejnym związkiem pod względem zawartości jest 3-O-ksylo-rutynozyd kwercetyny (związek nr 2 i nr 3). Jego najwyższe stężenie było w odmianie Stanley w 2011 r. (74,44 mg/100g sm.) i Eskalibur w 2011 r. (56,68 mg/100g sm.), natomiast najniższe stężenie odnotowano w strąkach odmiany Erla w 2013 r. (0,10 mg/100g sm.). Średnia zawartość związku dla wszystkich odmian wynosiła 13,96 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), co stanowi ponad 11% sumy polifenoli w strąkach. Średnie wyniki z trzech lat wykazują, że najbardziej zasobne w 3-O-ksylo-rutynozyd kwercetyny była odmiana Eskalibur (45,53 mg/100g sm.) i Stanley (45,25 mg/100g sm.) zaś najmniej odmiana Erla (0,11 mg/100g sm.) i Arkana (0,36 mg/100g sm.). Zawartość pozostałych związków stanowi ok. 9,5% (śr. z trzech lat) sumarycznej zawartości polifenoli, wśród nich największy odsetek wykazuje 3-O-rutynozyd izoramnetyny (związek nr 10). Warto zwrócić uwagę na zidentyfikowany flawon – glukozyd pentozd apigeniny (związek nr 11). Maksymalne stężenie tego związku było w odmianie Paulinera w 2011 r. (1,31 mg/100g sm.), a w odmianie Bogatka w 2013 r. związek ten nie został wykryty. Trzyletnia analiza wykazała, że do odmian o wyższej zawartości flawonu od wartości średniej należały: Arkana, Bartava, Delfina, Eliza, Erla, Korona, Paulinera i Urania. W pozostałych odmianach zawartość flawonu była poniżej wartości średniej.

Z analizy badań trzyletnich wynika, że wśród pochodnych flawonolowych największy udział stanowiły rutynozydy. Ich średni odsetek wynosił blisko 56% sumarycznej zawartości pochodnych flawonolowych. Największy udział rutynozydów stwierdzono w odmianie Eskalibur (72%) i Paulista (66%), zaś najmniejszy w odmianie Erla (46%). Średni udział glukuronidu w całkowitej zawartości pochodnych flawonolowych stanowił ok. 40%. Średni odsetek glukozydów i ramnozydów był marginalny i wyniósł łącznie 4% sumarycznej zawartości pochodnych flawonolowych.

Tabela 10. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach fasolki szparagowej

Odmiana	Rok	Związki polifenolowe											Suma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Arkana	2011	0,82	0,01	0,11	0,05	48,37	40,10	0,30	0,00	3,09	4,41	1,29	98,54
	2012	0,77	0,01	0,70	0,02	44,68	44,43	0,24	0,01	3,10	5,28	1,20	100,43
	2013	0,15	0,01	0,25	0,01	23,49	16,55	0,07	0,00	1,98	2,65	1,16	46,32
	$\bar{x}$	0,58a	0,01a	0,35a	0,02a	38,85b	33,69a	0,20a	0,00a	2,72a	4,11c	1,22a	81,77a
Bartava	2011	1,40	22,76	0,84	2,30	46,75	56,72	1,24	0,00	3,59	1,31	1,14	138,03
	2012	0,87	21,11	0,37	2,38	8,38	37,38	0,20	0,00	0,63	0,24	1,15	72,71
	2013	0,83	17,74	0,98	1,92	40,36	43,00	0,46	0,01	3,38	1,07	1,12	110,85
	$\bar{x}$	1,03ab	20,53f	0,73a	2,20b	31,83b	45,70a	0,63a	0,00a	2,53a	0,87a	1,13a	107,20ad
Bogatka	2011	1,35	1,13	1,72	0,07	76,42	62,87	1,92	0,00	1,41	7,40	0,48	154,77
	2012	0,99	0,99	1,06	0,02	36,70	27,23	1,42	0,00	0,50	4,29	0,53	73,72
	2013	1,33	1,32	0,90	0,01	19,66	13,59	1,13	0,00	0,46	3,35	0,00	41,75
	$\bar{x}$	1,23ab	1,14a	1,23a	0,04a	44,26b	34,56a	1,49a	0,00a	0,79b	5,01cb	0,34b	90,08a
Delfina	2011	0,68	0,02	0,18	0,05	66,55	58,18	0,60	0,00	2,79	7,37	1,09	137,51
	2012	1,11	0,01	1,00	0,05	70,24	78,58	0,44	0,00	2,90	6,17	1,22	161,73
	2013	0,40	0,03	0,87	0,04	70,22	62,64	0,23	0,01	4,26	7,22	1,16	147,07
	$\bar{x}$	0,73a	0,02a	0,68a	0,05a	69,00a	66,47bc	0,42a	0,00a	3,32a	6,92b	1,15a	148,77a
Ekskalibur	2011	13,24	55,68	0,74	2,49	108,12	59,79	2,17	1,82	2,86	10,13	0,55	257,58
	2012	15,73	48,82	0,76	1,83	94,07	38,06	1,81	0,78	1,91	7,38	0,52	211,66
	2013	12,00	29,83	0,75	1,20	63,71	22,85	2,00	0,36	1,39	4,63	0,55	139,26
	$\bar{x}$	13,66e	44,78b	0,75a	1,84b	88,63ac	40,23a	1,99a	0,98ac	2,05b	7,38b	0,54b	202,83b
Eliza	2011	0,60	0,03	0,15	0,06	50,44	47,60	0,67	1,20	2,40	3,51	1,21	107,86
	2012	0,94	0,07	0,78	0,10	56,27	66,28	0,71	1,64	2,33	3,24	1,27	133,62
	2013	0,33	0,08	0,93	0,13	72,78	83,67	0,30	2,50	4,56	5,09	1,06	171,41
	$\bar{x}$	0,62a	0,06ah	0,62a	0,09a	59,83a	65,85bc	0,56a	1,78c	3,10ac	3,95c	1,18a	137,63a
Erla	2011	0,76	0,12	0,02	0,06	44,45	59,23	1,27	2,11	2,53	1,34	1,08	112,97
	2012	0,85	0,09	0,02	0,07	50,09	69,66	1,56	2,46	2,98	1,54	1,05	130,35
	2013	0,26	0,10	0,00	0,08	67,99	60,82	1,60	3,47	4,31	2,08	1,08	141,78
	$\bar{x}$	0,62a	0,10ah	0,01a	0,07a	54,18a	63,24abc	1,48a	2,68c	3,27ac	1,65a	1,07a	128,37a
Korona	2011	0,51	0,08	0,29	0,07	88,89	48,96	0,94	2,68	6,25	2,13	1,15	151,95
	2012	0,54	0,06	1,71	0,06	48,61	54,75	0,03	0,00	2,74	2,52	1,12	112,14
	2013	0,63	0,12	4,93	0,14	116,48	91,90	2,67	4,19	6,30	6,52	1,10	234,98
	$\bar{x}$	0,56a	0,09ah	2,31b	0,09a	84,66ac	65,21bc	1,21a	2,29c	5,10c	3,72c	1,12a	166,36ae
Paulinera	2011	1,04	0,05	0,27	0,07	82,14	91,54	0,65	0,00	3,84	8,57	1,31	189,48
	2012	1,24	0,06	1,68	0,08	85,35	93,19	0,71	0,00	4,17	7,99	1,30	195,77
	2013	0,53	0,10	1,38	0,10	92,14	98,18	0,34	0,00	4,93	8,76	1,11	207,57
	$\bar{x}$	0,93ab	0,07g	1,11a	0,08a	86,54ac	94,30b	0,57ba	0,00a	4,31b	8,44a	1,24c	197,61c
Paulista	2011	2,53	29,01	1,73	0,87	38,55	33,00	0,95	0,00	0,70	3,95	0,54	111,83
	2012	3,46	30,22	2,09	0,89	53,47	42,61	1,12	0,00	1,00	6,01	0,51	141,38
	2013	2,68	16,47	1,13	0,39	11,29	12,51	0,91	0,00	0,19	1,68	0,65	47,90
	$\bar{x}$	2,89bc	25,24cf	1,65b	0,72a	34,44a	29,37a	0,99bc	0,00b	0,63b	3,88a	0,57b	100,37a
Stanley	2011	8,20	71,24	3,20	2,47	35,96	79,92	2,22	0,00	0,36	3,38	0,53	207,48
	2012	3,71	39,08	1,76	1,04	16,28	37,69	1,42	0,00	0,11	2,06	0,52	103,65
	2013	2,28	19,34	1,14	0,54	8,37	17,13	1,12	0,00	0,10	1,36	0,56	51,94
	$\bar{x}$	4,73c	43,22db	2,03b	1,35a	20,20b	44,91a	1,59b	0,00b	0,19ac	2,27a	0,54b	121,03a
Urania	2011	1,74	16,87	0,03	1,84	8,14	20,22	0,10	1,27	0,34	0,40	1,21	52,16
	2012	4,17	27,58	0,32	2,61	14,10	49,86	0,09	2,86	0,49	0,63	1,26	103,97
	2013	3,42	17,48	0,23	1,83	12,70	22,78	0,05	1,67	0,56	0,56	1,13	62,41
	$\bar{x}$	3,11dc	20,64e	0,19a	2,09b	11,64b	30,95a	0,08a	1,93c	0,47b	0,53a	1,20a	72,85af

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Analiza profilu flawonolowego pod kątem udziału poszczególnych aglikonów w badaniach trzyletnich wskazała na znaczący udział pochodnych kwercetyny. Ich średni udział stanowił blisko 94% całkowitej zawartości flawonoli w warzywie. Wszystkie odmiany charakteryzowały się udziałem kwercetyny powyżej 93%, za wyjątkiem odmiany Arkana (91%). Przeciętnie udział pochodnych kempferolu w całkowitej zawartości pochodnych flawonolowych wyniósł 3%. W odmianie Urania stwierdzono największy udział tej pochodnej (powyżej 6%). Marginalny udział kempferolu, poniżej 1% odnotowano w odmianie Bogatka. Średni udział jednej pochodnej izoramnetyny stwierdzono na poziomie 3%. Największy jej udział, powyżej 5% stwierdzono w odmianach Arkana i Bogatka, najmniejszy natomiast – poniżej 1% odnotowano w odmianach Bartava i Urania.

Współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a warunkami meteorologicznymi przedstawiono w tabeli 13. Wyniki przedstawiono w postaci średniej z odmian zebranych w trzech kolejnych rocznikach (2011, 2012, 2013). Analiza danych, dotyczących wybranych warunków meteorologicznych wykazała praktycznie pełną dodatnią zależność pomiędzy średnią dobową temperaturą a zawartością związków polifenolowych. Pomiędzy ilością opadów a zawartością polifenoli w surowcu wykazano praktycznie pełną zależność ujemną.

Tabela 11. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami meteorologicznymi w fasolce szparagowej

Wyszczególnienie	Związki polifenolowe
Średnia temperatura dobową	0,990
Średnia suma opadów	-0,932

4.4.2. Analiza profilu związków polifenolowych w cebuli zwyczajnej

Porównanie zawartości zidentyfikowanych związków bioaktywnych w różnych odmianach cebuli zwyczajnej przedstawiono w tabeli 14. Całkowita zawartość związków polifenolowych, na które składały się wyłącznie związki flawonolowe wahała się w przedziale od 141,33 mg/100g sm. w odmianie Bila (2012 r.) do 420,87 mg/100g sm. w odmianie Błońska (2013 r.), co stanowiło blisko trzykrotną rozbieżność. Na podstawie trzyletnich badań stwierdzono, że największe ilości związków biologicznie aktywnych były charakterystyczne dla odmian cebuli zebranych w 2011 roku, o najwyższej średniej

temperaturze powietrza i o najmniejszej sumie opadów w okresie sezonu wegetacyjnego. Średnia, całkowita zawartość analizowanych związków dla wszystkich odmian wynosiła 261,24 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Najwyższa zawartość związków polifenolowych (śr. z trzech lat powyżej 300 mg/100g sm.) była w odmianach: Błońska, Polanowska, Stuttgart Riesen, Torunianka i Wama. Również odmianę Cymes charakteryzowała wyższa zawartość związków polifenolowych od wartości średniej. Odmiany: Wola, Cyklop, Petra i Majka odznaczały się stężeniem polifenoli na zbliżonym poziomie odpowiadającym wartości średniej. Pozostałe odmiany charakteryzowały się zaś obniżoną zawartością polifenoli w stosunku do wartości średniej.

Związkiem dominującym we wszystkich odmianach był 3,4'-diglukozyd kwercetyny (związek nr 3), którego maksymalne stężenie wynosiło 225,86 mg/100g sm. (Polanowska 2011 r.), a minimalne 51,65 mg/100g sm. (Grabowska 2012 r.). Średnia zawartość 3,4'-diglukozydu kwercetyny dla wszystkich odmian wynosiła ok. 125,63 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), a sumaryczny udział stanowił ok. 48% całkowitej zawartości flawonoli w cebuli. Analizując trzyletnie wyniki badań, stwierdzono, że największą zawartością dominującego związku charakteryzowały się odmiany Stuttgart Riesen (194,14 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Błońska (152,52 mg/100g sm., śr. z trzech lat) oraz w dalszej kolejności odmiany: Cyklop i Polanowska, z całkowitą zawartością znacznie ponad średnią. Drugim związkiem w kolejności pod względem zawartości był 4'-glukozyd kwercetyny (związek nr 8). Jego najwyższe stężenie było w odmianie Wama w 2012 r. (133,83 mg/100g sm.), a najniższe w odmianie Bila w 2012 r. (39,04 mg/100g sm.). Przeciętnie było go 81,40 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), zaś sumaryczny udział stanowił ok. 31% całkowitej zawartości flawonoli w warzywie. Średnie wyniki z trzech lat wykazują, że najbardziej zasobne w 4'-glukozyd kwercetyny były odmiany: Wama (110,55 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Błońska (107,02 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najmniej odmiana Stuttgart Riesen (58,67 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Maksymalne stężenie kolejnego co do liczebności związku – 4'-glukozydu izoramnetyny (związek nr 10) oznaczono w odmianie Cyklop w 2012 r. (50,03 mg/100g sm.), a minimalne w odmianie Napoleon w 2011 r. (0,89 mg/100g sm.). Średnie stężenie związku wynosiło ok. 21,55 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) co stanowi blisko 8% całkowitej zawartości flawonoli. Analiza badań trzyletnich wykazała, że najbardziej zasobne w 4'-glukozyd izoramnetyny była odmiana Torunianka (41,19 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniej odmiana Ławica (11,96 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Najbogatszym źródłem następnego związku pod względem zawartości – 3-O-rutynozydu kwercetyny (związek nr 4) była odmiana Błońska w 2013 r. (63,26 mg/100g sm.), a najuboższym odmiana Grabowska

w 2011 r. (7,55 mg/100g sm.). Średni udział związku w sumarycznej zawartości flawonoli w warzywie wynosił blisko 8%, co odpowiada przeciętnemu stężeniu na poziomie ok. 21 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Z analizy trzyletnich badań wynika, że największą zawartością 3-O-rutynozydu kwercetyny charakteryzowała się odmiana Błońska (39,27 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniejszą odmiana Grabowska (11,28 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Zawartość pozostałych związków stanowi ok. 5% sumarycznej zawartości flawonoli, wśród nich największy odsetek wykazuje 3,4'-diglukozyd izormanetyny (związek nr 5).

Z analizy badań trzyletnich wynika, że wśród pochodnych flawonolowych największy udział stanowiły glukozydy. Przeciętnie ich zawartość sięgała 91% sumarycznej zawartości pochodnych flawonolowych. Największy udział glukozydów (powyżej 93%) odnotowano w odmianach: Stuttgarten Riesen, Grabowska, Napoleon, Cyklop i Armstrong, zaś najmniejszy w odmianach Petra i Błońska (ok. 87%). W pozostałych odmianach zawartość glukozydów była na zbliżonym poziomie. Średni udział rutynozydów w sumarycznej zawartości pochodnych flawonolowych wynosił blisko 8%. Większy ich odsetek był widoczny w odmianach z mniejszym odsetkiem glukozydów w próbie. Najmniejszą grupę stanowiły ramnozydy, ich przeciętny udział był marginalny i wynosił 1% sumarycznej zawartości pochodnych flawonolowych.

Pod kątem udziału poszczególnych aglikonów w profilu flawonolowym, analiza badań trzyletnich wykazała dominujący udział pochodnych kwercetyny. Średni udział kwercetyny stanowił 90% całkowitej zawartości flawonoli. Największy jej odsetek (powyżej 93%) stwierdzono w odmianach: Wama, Napoleon i Lorenzos. Do odmian o najniższym udziale kwercetyny, należała odmiana Torunianka, Polanowska, Polana, Majka i Cyklop. Przeciętna zawartość pochodnych izoramnetyny stanowiła blisko 10% całkowitej zawartości pochodnych flawonolowych. Zdecydowanie większy odsetek izormanetyny – powyżej ok. 13% zaobserwowano w odmianach z mniejszym odsetkiem kwercetyny.

Współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a warunkami meteorologicznymi przedstawiono w tabeli 15. Wyniki przedstawiono w postaci średniej z odmian zebranych w trzech kolejnych rocznikach (2011, 2012, 2013). Analiza danych, dotyczących wybranych warunków meteorologicznych wykazała istotną zależność dodatnią pomiędzy średnią dobową temperaturą a zawartością związków polifenolowych. Pomiedzy ilością opadów a zawartością polifenoli w surowcu wykazano znaczącą zależność ujemną.

Tabela 12. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach cebuli zwyczajnej

Odmiana	Rok	Związki polifenolowe										Suma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Armstrong	2011	0,31	1,17	123,59	12,92	0,00	0,56	0,14	121,70	1,90	4,16	266,45
	2012	0,19	0,40	77,23	14,05	4,00	1,98	0,23	55,78	0,69	14,13	168,69
	2013	0,27	0,20	110,09	13,84	4,55	2,09	0,23	83,80	3,01	20,97	239,05
	$\bar{x}$	0,26a	0,59a	103,64a	13,60a	2,85a	1,54a	0,20a	87,09a	1,87ac	13,09a	224,73a
Bila	2011	0,44	1,82	160,18	20,50	10,58	3,98	0,02	102,37	2,14	27,31	329,34
	2012	0,20	0,02	67,34	19,85	2,79	0,64	0,06	39,04	0,95	10,46	141,33
	2013	0,03	0,20	87,25	16,63	5,04	1,82	0,09	69,60	1,25	21,20	203,11
	$\bar{x}$	0,22a	0,68a	104,92a	19,00a	6,14b	2,15a	0,06a	70,34a	1,45a	19,66a	224,59a
Błońska	2011	0,85	1,61	143,40	23,22	7,96	3,91	0,16	89,86	0,86	18,17	289,99
	2012	0,07	1,06	133,34	31,33	4,07	4,33	0,17	97,48	2,84	14,12	288,82
	2013	1,19	2,64	180,81	63,26	6,82	5,78	0,26	133,72	4,37	22,02	420,87
	$\bar{x}$	0,70a	1,77ab	152,52ab	39,27b	6,29b	4,67ab	0,19a	107,02a	2,69ac	18,10a	333,23ab
Cyklop	2011	0,94	0,09	155,58	9,65	2,04	0,39	0,09	43,37	1,28	19,12	232,55
	2012	3,39	1,86	92,68	20,78	4,65	2,01	0,48	92,16	4,78	50,03	272,82
	2013	1,95	0,48	189,58	14,02	3,21	0,51	0,01	58,26	1,73	30,02	299,76
	$\bar{x}$	2,09b	0,81a	145,95ab	14,82a	3,30a	0,97ac	0,19a	64,59a	2,60ac	33,06b	268,38a
Cymes	2011	2,29	0,57	191,83	15,33	1,61	0,71	0,02	56,05	2,04	13,35	283,80
	2012	2,89	1,78	102,84	21,21	2,67	2,38	0,84	96,13	5,79	27,74	264,29
	2013	4,04	1,52	125,93	27,36	2,59	2,27	0,92	94,48	5,71	28,60	293,42
	$\bar{x}$	3,08b	1,29a	140,20ab	21,30a	2,29a	1,78ab	0,60a	82,22a	4,51cb	23,23a	280,50a
Grabowska	2011	0,97	0,20	176,81	7,55	1,50	0,45	0,03	54,82	1,09	14,79	258,22
	2012	2,37	1,94	51,65	15,23	2,42	1,51	0,17	93,05	4,90	27,25	200,50
	2013	1,05	0,13	82,09	11,05	1,58	0,69	0,03	62,30	2,23	17,90	179,05
	$\bar{x}$	1,47a	0,76a	103,52a	11,28a	1,84c	0,88ac	0,07a	70,06a	2,74ac	19,98a	212,59ac
Lorenzos	2011	0,96	1,58	119,86	13,87	2,61	6,72	0,05	111,71	1,77	8,36	267,49
	2012	0,35	0,41	125,09	33,01	4,25	1,90	0,07	45,80	1,17	10,57	222,61
	2013	0,23	0,37	90,76	16,90	3,90	6,43	0,16	100,05	2,06	18,05	238,91
	$\bar{x}$	0,51a	0,79a	111,91ab	21,26a	3,59a	5,02ab	0,09a	85,86a	1,66a	12,33a	243,01a
Ławica	2011	0,09	1,01	138,71	29,80	5,16	4,53	0,06	85,43	1,09	13,40	279,26
	2012	0,20	0,03	80,54	16,43	1,25	1,09	0,02	47,43	0,62	6,04	153,65
	2013	0,12	0,16	66,98	10,12	1,87	1,50	0,01	75,73	1,93	16,43	174,86
	$\bar{x}$	0,14a	0,40ac	95,41ab	18,78a	2,76a	2,37a	0,03a	69,53a	1,21a	11,96a	202,59ac
Majka	2011	0,61	1,49	144,90	13,71	12,89	2,93	0,06	72,00	1,69	25,51	275,78
	2012	0,19	0,48	106,77	27,90	8,76	4,51	0,05	61,47	1,19	29,81	241,13
	2013	0,26	1,20	106,95	22,51	5,76	5,60	0,15	102,19	1,99	23,21	269,80
	$\bar{x}$	0,35a	1,06a	119,54a	21,37a	9,14b	4,34ab	0,09a	78,55a	1,62a	26,18a	262,24a
Mission	2011	0,69	1,44	120,52	15,00	6,71	0,00	0,10	114,51	2,21	11,32	272,50
	2012	0,77	0,51	107,01	27,91	2,57	2,01	0,15	42,75	1,11	18,65	203,45
	2013	0,13	0,29	94,22	19,00	3,83	6,51	0,76	98,05	2,78	19,54	245,12
	$\bar{x}$	0,53a	0,75a	107,25ab	20,64a	4,37a	2,84a	0,34a	85,11a	2,03ac	16,51a	240,36a
Napoleon	2011	0,62	1,17	146,71	9,04	0,03	4,80	0,05	57,04	0,16	0,89	220,51
	2012	1,15	1,16	58,99	12,70	2,67	2,46	0,03	52,35	0,60	13,87	146,00
	2013	0,16	0,10	111,04	12,95	1,98	5,95	0,02	115,23	3,00	22,12	272,55
	$\bar{x}$	0,64a	0,81a	105,58a	11,57a	1,56a	4,41ab	0,03a	74,87a	1,25a	12,29a	213,02ac
Petra	2011	0,13	1,18	130,61	33,05	4,13	6,24	0,15	83,83	1,33	15,17	257,81
	2012	0,27	0,45	103,29	33,65	6,23	1,98	0,12	57,27	1,47	18,25	222,99
	2013	0,03	1,02	128,34	29,08	6,02	5,29	0,15	102,52	2,55	21,46	296,46
	$\bar{x}$	0,14a	0,88a	120,74a	31,93b	5,46b	4,51a	0,14a	81,21a	1,78ac	18,29a	259,08a

Tabela 14. cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Polana	2011	0,05	0,74	120,76	17,21	6,11	3,96	0,10	59,42	0,24	15,75	224,36
	2012	0,21	0,11	79,22	11,97	5,07	2,62	0,25	59,63	1,07	27,74	187,89
	2013	0,24	1,21	132,66	37,11	9,82	6,24	0,01	107,38	2,72	34,45	331,83
	$\bar{x}$	0,17a	0,68a	110,88a	22,10a	7,00b	4,27ab	0,12a	75,48a	1,35a	25,98a	248,03a
Polanowska	2011	2,43	1,89	225,86	21,42	3,35	2,30	0,98	84,05	5,23	37,28	384,80
	2012	1,60	1,20	80,40	17,58	2,77	1,32	0,60	80,67	6,09	32,22	224,46
	2013	2,61	1,45	124,16	24,61	3,42	2,83	2,35	98,81	7,71	47,27	315,23
	$\bar{x}$	2,21b	1,52a	143,48a	21,20a	3,18a	2,15a	1,31b	87,84a	6,34b	38,93b	308,16a
Stuttgarten Riesen	2011	2,03	1,11	201,75	18,29	2,70	1,19	0,37	62,11	3,34	26,05	318,95
	2012	0,64	0,12	164,79	10,85	1,55	0,46	0,24	42,57	1,56	15,29	238,09
	2013	2,13	1,12	215,87	20,44	2,95	1,33	0,68	71,34	3,89	31,85	351,61
	$\bar{x}$	1,60b	0,78a	194,14a	16,53a	2,40a	1,00a	0,43a	58,67ab	2,93a	24,40a	302,88a
Torunianka	2011	2,26	1,45	224,47	23,92	3,36	1,25	0,07	75,58	4,49	41,15	377,99
	2012	1,79	0,76	60,21	21,23	3,03	0,65	0,15	70,36	4,45	35,42	198,05
	2013	3,42	2,29	137,87	30,25	4,34	1,36	0,23	97,13	7,13	47,01	331,03
	$\bar{x}$	2,49b	1,50a	140,85a	25,13b	3,58a	1,09a	0,15a	81,03a	5,36b	41,19b	302,36a
Wama	2011	0,70	1,49	153,80	33,35	4,59	7,37	0,03	98,60	1,31	12,65	313,89
	2012	0,32	1,99	158,17	13,51	2,51	6,79	0,17	133,83	5,98	10,19	333,46
	2013	0,03	0,32	109,69	13,80	3,38	6,44	0,26	99,22	1,33	22,12	256,59
	$\bar{x}$	0,35a	1,27a	140,55a	20,22a	3,49b	6,87ab	0,16a	110,55ac	2,87a	14,99a	301,31a
Wola	2011	0,09	1,04	139,42	23,52	4,48	9,34	0,08	102,72	1,91	16,55	299,14
	2012	0,19	0,49	93,44	14,63	4,39	3,11	0,27	73,51	1,14	18,21	209,39
	2013	0,27	0,94	128,23	30,22	4,61	4,44	0,10	109,60	2,43	18,38	299,21
	$\bar{x}$	0,18a	0,82a	120,36a	22,79a	4,49b	5,63ab	0,15a	95,28a	1,83a	17,71a	269,25a

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Tabela 13. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami meteorologicznymi w cebuli zwyczajnej

Wyszczególnienie	Związki polifenolowe
Średnia temperatura dobową	0,593
Średnia suma opadów	-0,707

4.4.3. Analiza profilu związków polifenolowych w kapuście brukselce

Porównanie zawartości zidentyfikowanych związków biologicznie aktywnych w różnych odmianach kapusty brukselki przedstawiono w tabeli 16. Stężenie związków polifenolowych kształtowało się na poziomie od 88,02 (Cobus 2011 r.) do 332,53 mg/100g sm. (Philemon 2013 r.) co stanowiło blisko czterokrotną rozbieżność. Więcej związków biologicznie czynnych było w odmianach zebranych w 2013 r. o korzystnym rozkładzie temperatur i opadów w ciągu sezonu wegetacyjnego.

Tabela 14. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach kapusty brukselki

Odmiana	Rok	Związki polifenolowe																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Aurelius	2011	1,87	0,34	24,89	3,18	1,01	0,46	0,35	0,65	0,34	0,36	0,32	3,29	10,07	0,34	0,87	0,55	1,32
	2012	1,88	0,57	26,87	2,12	1,87	2,73	0,00	0,41	1,00	0,45	0,67	2,97	25,65	0,99	2,01	1,00	2,96
	2013	0,45	1,01	29,24	7,96	2,90	1,91	0,45	4,05	0,64	1,48	0,46	4,42	34,45	0,64	1,46	2,98	4,45
	$\bar{x}$	1,40a	0,64a	27,00a	4,42a	1,93a	1,70a	0,27a	1,70a	0,66a	0,76a	0,49a	3,56a	23,39a	0,66a	1,45a	1,51a	2,91a
Briliant	2011	2,71	3,02	40,30	7,49	1,84	4,72	4,00	7,12	3,36	6,38	2,26	37,19	8,66	3,66	1,87	1,55	3,48
	2012	1,99	2,54	52,01	5,44	2,15	4,77	3,01	9,57	0,01	8,69	3,23	25,20	17,00	4,97	2,99	1,67	3,57
	2013	1,52	2,02	50,03	7,79	1,77	8,07	3,64	10,76	0,51	9,61	0,70	31,96	15,46	5,01	2,26	1,26	4,52
	$\bar{x}$	2,07ad	2,53b	47,45b	6,91ac	1,92a	5,85b	3,55b	9,15b	1,29a	8,23b	2,06b	31,45b	13,70a	4,55b	2,38a	1,49a	3,86a
Cobus	2011	0,99	0,47	14,59	2,33	0,68	1,06	0,55	0,95	0,64	0,48	0,35	2,58	8,61	0,33	0,81	0,80	2,64
	2012	1,01	0,66	12,76	2,65	1,23	1,60	0,00	1,57	1,35	1,00	0,43	2,09	6,72	0,98	3,91	0,99	3,01
	2013	0,62	1,02	12,02	1,48	1,60	1,55	0,96	3,49	1,12	2,68	0,60	2,46	4,46	0,12	0,45	2,67	6,62
	$\bar{x}$	0,87ac	0,71a	13,12c	2,16ab	1,17a	1,40ac	0,50a	2,00a	1,04a	1,39a	0,46a	2,38a	6,60a	0,48ac	1,72a	1,49a	4,09a
Diablo	2011	2,92	1,87	65,89	8,78	2,80	4,03	2,78	4,17	2,94	2,09	0,91	7,40	44,76	0,39	1,39	3,20	6,30
	2012	3,00	1,67	59,42	3,00	0,99	3,67	2,00	7,33	1,30	1,69	1,34	2,55	46,55	1,00	1,98	2,57	7,03
	2013	2,46	1,10	60,99	1,93	1,01	3,23	0,55	7,46	1,41	0,46	0,46	2,47	45,05	0,90	1,22	0,65	8,46
	$\bar{x}$	2,79b	1,55c	62,10d	4,57a	1,60a	3,64ad	1,77ac	6,32c	1,88a	1,41a	0,90ab	4,14a	45,45b	0,76a	1,53a	2,14a	7,26b
Philemon	2011	2,86	0,93	132,09	7,97	1,66	1,95	0,75	2,17	1,05	1,25	0,79	3,00	63,05	0,40	2,53	0,78	1,46
	2012	1,91	1,07	128,00	8,89	2,98	2,84	0,32	4,55	0,93	1,26	1,88	4,00	72,09	2,76	2,56	0,90	2,89
	2013	1,45	1,98	115,00	7,42	2,01	3,62	0,46	5,47	0,35	1,47	0,46	5,40	94,45	4,16	2,33	1,72	2,45
	$\bar{x}$	2,08ab	1,33a	125,03e	8,09ac	2,22a	2,80a	0,51af	4,06ac	0,78a	1,33a	1,04ab	4,13a	76,53c	2,44ad	2,47a	1,13a	2,27a

Tabela 16. cd.

Odmiana	Rok	Związki polifenolowe															Suma
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
Aurelius	2011	2,03	0,42	0,34	0,60	0,97	2,36	0,97	0,43	0,28	0,33	0,28	9,85	2,46	20,87	2,56	94,94
	2012	1,80	1,67	0,13	0,36	5,73	0,02	0,61	0,66	11,73	3,23	4,56	9,46	15,92	8,09	19,06	157,19
	2013	2,78	0,98	0,96	0,00	2,56	2,95	8,55	3,53	19,00	1,35	0,16	16,92	1,10	26,02	3,98	189,80
	$\bar{x}$	2,20a	1,03a	0,48a	0,32a	3,09a	1,77a	3,38a	1,54a	10,34a	1,64a	1,67a	12,07a	6,49a	18,33a	8,53a	147,31a
Briliant	2011	3,76	1,76	1,62	4,04	1,07	1,67	19,72	4,31	2,77	3,57	0,93	10,41	9,40	10,35	5,32	220,32
	2012	3,01	0,46	0,00	0,01	1,18	0,00	29,01	3,49	3,70	1,34	0,58	9,83	13,55	12,94	16,89	244,79
	2013	3,02	0,03	0,79	0,00	1,88	0,05	46,00	4,96	3,77	4,71	0,54	15,22	13,06	18,57	6,73	276,21
	$\bar{x}$	3,26b	0,75a	0,81a	1,35a	1,37a	0,58a	31,57b	4,25a	3,41a	3,21a	0,68a	11,82a	12,00a	13,95a	9,65a	247,11b
Cobus	2011	2,59	0,79	0,42	2,37	1,46	2,48	3,57	0,97	0,27	0,50	0,28	9,33	4,88	14,60	4,64	88,02
	2012	1,66	0,45	0,00	0,00	0,84	0,00	3,56	0,46	3,13	1,25	0,47	9,48	16,01	4,01	15,84	99,11
	2013	1,02	0,42	1,48	0,01	2,10	5,47	5,77	4,01	4,64	2,41	0,54	16,43	4,89	17,01	2,82	112,94
	$\bar{x}$	1,75a	0,55a	0,63a	0,80a	1,47a	2,65a	4,30a	1,81a	2,68a	1,39a	0,43a	11,75a	8,59a	11,87a	7,77a	100,02a
Diablo	2011	6,00	2,85	1,58	5,24	0,95	1,43	18,07	4,10	0,29	2,64	0,28	9,56	10,46	5,84	2,91	234,83
	2012	4,99	0,45	0,00	0,00	1,72	0,01	26,11	4,45	0,34	2,86	0,48	10,46	9,03	10,10	8,01	226,10
	2013	5,09	0,46	1,93	0,24	4,77	0,96	24,90	3,00	4,35	2,63	0,59	17,09	10,10	16,84	1,01	233,74
	$\bar{x}$	5,36c	1,25a	1,17a	1,83a	2,48a	0,80a	23,03d	3,85a	1,66a	2,71a	0,45a	12,37a	9,86a	10,93a	3,97a	231,55b
Philemon	2011	2,08	0,79	0,38	2,05	0,79	1,71	3,20	0,94	0,32	0,46	0,29	8,91	2,63	16,05	3,01	268,27
	2012	2,10	0,89	0,08	0,17	4,81	0,02	3,02	1,09	11,63	2,16	2,21	7,68	18,01	7,95	19,05	320,71
	2013	2,09	0,03	1,42	0,01	1,94	0,79	5,83	4,32	16,10	1,54	0,87	15,79	1,59	25,02	4,99	332,53
	$\bar{x}$	2,09a	0,57a	0,63a	0,74a	2,51a	0,84a	4,02a	2,12a	9,35a	1,39a	1,12a	10,79a	7,41a	16,34a	9,02a	307,17c

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Średnia, całkowita zawartość analizowanych związków polifenolowych w badanych odmianach wynosiła 206,63 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Najwięcej polifenoli oznaczono w odmianie Philrmon (307,17 mg/100g sm., śr. z trzech lat), natomiast najmniej w odmianie Cobus (100,02 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Aurelius (147,31 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Odmiany Brilliant i Diablo charakteryzowały się niewiele wyższą zawartością polifenoli w stosunku do wartości średniej.

Analizując poszczególne klasy związków polifenolowych budujących profil związków bioaktywnych w warzywie stwierdzono obecność związków flawonolowych oraz kwasów fenolowych, które reprezentowane były przez hydroksylowe pochodne kwasu cynamonowego. Dwóch związków nie udało się zidentyfikować. Udział flawonoli w całkowitej zawartości związków polifenolowych w warzywie stanowił ok. 63% (śr. z trzech lat), co odpowiadało średniemu stężeniu na poziomie 139,81 mg/100g sm. Największy ich udział stwierdzono w odmianach Philemon i Diablo, odpowiednio: 80% i 73% całkowitej zawartości polifenoli. Dominujący udział flawonoli w profilu polifenolowym powtarza się niemal we wszystkich odmianach, odstępstwo można zaobserwować jedynie w odmianie Cobus, gdzie kwasy fenolowe stanowią blisko 53% udziału w całkowitej zawartości polifenoli. Odsetek fenolokwasów w sumarycznej zawartości polifenoli wyniósł blisko 35% (śr. z trzech lat) ze średnim stężeniem w wysokości 63,79 mg/100g sm. Przeciętne zawartość dwóch niezidentyfikowanych pochodnych wynosiła 3,04 mg/100g sm., co stanowi blisko 2% (śr. z trzech lat) sumy polifenoli w warzywie. Ich największy odsetek, powyżej 2% zanotowano w odmianie Cobus.

Wśród 32 związków, które składały się na profil polifenolowy kapusty brukselki tylko 3 z nich stanowią jego zdecydowaną większość. Do tej grupy należą: 3-O-glukozyd kemferolu (związek nr 3), 3-O-glukuronid kwercetyny (związek nr 13, zidentyfikowany po raz pierwszy) oraz ester kwasu synapowego i cholicy – 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd (związek nr 31). Związki te stanowią łącznie ok. 47% (śr. z trzech lat) całkowitej zawartości polifenoli w główkach kapusty brukselki. Dominującym związkiem we wszystkich odmianach był 3-O-glukozyd kemferolu. Jego stężenie w zależności od odmiany kształtowało się na poziomie 12,02 mg/100g sm. (Cobus 2013 r.) – 132,09 mg/100g sm. (Philemon 2011 r.). Jego średnia zawartość dla wszystkich odmian wynosiła 54,94 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), co stanowi blisko 24% sumy polifenoli. Na podstawie trzyletnich badań zaobserwowano, że najwięcej 3-O-glukozydu kemferolu było w odmianie Philemon (125,03 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniej w odmianie Cobus (13,12 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Zawartość kolejnego co do liczebności związku – 3-O-glukuronidu kwercetyny mieściła się szerokim

zakresie wartości od 4,46 mg/100 g sm (Cobus 2013 r.) do 94,45 mg/100 g sm (Philemon 2013 r.). Przeciętnie jego stężenie wynosiło 33,14 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), a sumaryczny udział stanowił ok. 15% całkowitej zawartości polifenoli w warzywie. Średnie wyniki z trzech lat wykazują, że najbogatszym źródłem tego związku była odmiana Philemon (76,53 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Diablo (45,45 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najuboższymi odmiany Cobus (6,60 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Następnym związkiem pod względem zawartości w całości związków polifenolowych, a zarazem dominującym związkiem wśród zidentyfikowanych synapolioestrów z gentobiozą był 1,2,2'-trisynapyl-gentobiozyd. Jego najwyższe stężenie oznaczono w odmianie Aurelius w 2013 r. (26,02 mg/100g sm.), zaś najniższe w odmianie Cobus w 2012 r. (4,01 mg/100g sm.). Średni udział związku w sumarycznej zawartości polifenoli w warzywie wynosił 8%, co odpowiada stężeniu na poziomie 14,28 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Zauważalna jest tutaj pewna prawidłowość. W odmianach, w których stwierdzono ponadprzeciętną jego zawartość, zawartość 3-O-glukozydu kempferolu i 3-O-glukuronidu kwercetyny spada w tych odmianach poniżej wartości średniej. Analiza badań trzyletnich wykazała, że najbardziej zasobna w 1,2,2'-trisynapyl-gentobiozyd była odmiana Aurelius (18,33 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najmniej odmiana Diablo (10,93 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Wśród kwasów hydroksycynamonowych zidentyfikowano i oznaczono ilościowo m.in.: kwas chlorogenowy (związek nr 1 i 5). Najwyższe stężenie kwasu chlorogenowego było w odmianie Diablo w 2011 r. (5,72 mg/100g sm.), a najniższe w Cobus w 2011 r. (1,67 mg/100g sm.). Przeciętnie kwasu chlorogenowego było 3,61 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), zaś sumaryczny udział stanowił ok. 1,84 % całkowitej zawartości polifenoli w warzywie. Średnie wyniki z trzech lat wykazują, że najbardziej zasobne w kwas chlorogenowy były odmiany: Diablo (4,39 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Philemon (4,29 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najmniej odmiana Cobus (2,04 mg/100g sm., śr. z trzech lat).

Badane odmiany były bogatym źródłem glukozydów kempferolu i glukozydów kwercetyny acylowanych pochodnymi kwasu cynamonowego. Wysokim stężeniem w profilu polifenolowym odznaczały się glukozydy kempferolu występujące w połączeniu z kwasem synapowym. Wysoką zawartością odznaczał się 3-O-disynapyl-triglukozyd-7-O-glukozyd kempferolu (związek nr 24), którego maksymalne stężenie wynosiło 46,00 mg/100g sm. (Brilliant 2013r.), a minimalne – 0,61 mg/100g sm. (Aurelius 2012r.). Przeciętnie było go 13,26 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) co stanowi 6,12% sumy polifenoli w warzywie. Z analizy trzyletnich badań wynika, że najbardziej zasobne w 3-O-disynapyl-triglukozyd-7-O-glukozyd kempferolu były odmiany Brilliant (31,57 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Diablo

(23,03 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najmniej – odmiany Aurelius (3,38 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Cobus (4,30 mg/100g sm., śr. z trzech lat).

Analizując trzyletnie wyniki badań pod kątem udziału poszczególnych aglikonów w profilu związków flawonolowych stwierdzono dominujący udział pochodnych kemferolu. Przeciętnie odsetek kemferolu sięgał ok. 60% sumarycznej zawartości pochodnych flawonolowych. Największy jego udział stwierdzono odmianach Brilliant i Diablo, odpowiednio: 69% i 63% całkowitej zawartości flawonoli, zaś najmniejszy w odmianie Aurelius – 49%. Średni udział pochodnych kwercetyny w całkowitej zawartości pochodnych flawonolowych wynosił blisko 40%. Wśród pochodnych flawonolowych największy udział stanowiły glukozydy, a w dalszej kolejności glukuronidy.

Współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a warunkami meteorologicznymi przedstawiono w tabeli 17. Wyniki przedstawiono w postaci średniej z odmian zebranych w trzech kolejnych rocznikach (2011, 2012, 2013). Analiza danych, dotyczących wybranych warunków meteorologicznych wykazała praktycznie pełną zależność dodatnią pomiędzy średnią dobową temperaturą a zawartością związków polifenolowych. Pomiedzy ilością opadów a stężeniem polifenoli w surowcu wykazano znaczącą zależność ujemną.

Tabela 15. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami meteorologicznymi w kapuście brukselce

Wyszczególnienie	Związki polifenolowe
Średnia temperatura dobową	0,991
Średnia suma opadów	-0,688

4.4.4. Profil związków polifenolowych w brokule zwyczajnym

Porównanie zawartości zidentyfikowanych związków biologicznie aktywnych w różnych odmianach brokułu zwyczajnego przedstawiono w tabeli 18. W różyczkach brokułu całkowita zawartość związków polifenolowych wynosiła od 281,49 mg/100g sm. (Monako 2012 r.) do 668,75 mg/100g sm. (Monako 2011 r.), co stanowiło blisko dwu i półkrotną rozbieżność. Największe ilości związków biologicznie czynnych były charakterystyczne dla odmian brokułu zebranych w 2013 roku, o korzystnym rozkładzie temperatur i opadów w ciągu sezonu wegetacyjnego.

Tabela 16. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach brokułu zwyczajnego

Odmiana	Rok	Związki polifenolowe																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
CBR	2011	1,12	0,23	0,21	0,02	0,25	3,51	0,01	0,45	0,09	0,50	2,59	0,18	0,06	0,02	0,41	0,08	9,29	0,13	2,56
	2012	0,11	0,07	0,06	0,00	0,01	2,98	0,00	0,24	0,03	0,03	2,49	0,14	0,05	0,00	0,21	0,07	1,81	0,00	2,37
	2013	2,36	0,43	0,28	0,13	0,80	4,31	0,18	1,07	0,14	1,18	4,49	0,83	0,21	0,57	0,45	0,23	11,45	1,15	4,66
	$\bar{x}$	1,20a	0,24a	0,18a	0,05a	0,35a	3,60a	0,07a	0,58a	0,09a	0,57a	3,19a	0,38a	0,11a	0,20a	0,36a	0,13a	7,52a	0,43a	3,20a
Grand Prix	2011	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	3,20	0,00	0,31	0,00	0,00	2,34	0,01	0,00	0,00	0,07	0,06	0,10	0,00	5,04
	2012	0,24	0,20	0,12	0,02	0,23	4,15	0,00	0,28	0,02	0,10	2,56	0,09	0,06	0,00	0,24	0,13	2,54	0,00	2,25
	2013	2,56	0,39	0,20	0,08	0,34	5,59	0,01	1,02	0,04	0,77	2,52	0,14	0,04	1,53	0,18	0,54	8,80	10,44	4,00
	$\bar{x}$	0,93a	0,20a	0,11a	0,03a	0,19a	4,31a	0,00a	0,54a	0,02a	0,29a	2,47a	0,08a	0,03a	0,51a	0,16a	0,24a	3,82ac	3,48a	3,76a
Monako	2011	2,48	0,77	0,77	0,16	1,61	4,69	0,03	0,86	0,19	1,09	3,33	0,48	0,20	0,00	1,28	0,14	12,78	0,00	2,49
	2012	0,14	0,10	0,13	0,01	0,18	3,05	0,00	0,14	0,04	0,00	2,47	0,10	0,05	0,00	0,37	0,04	19,84	0,00	2,28
	2013	2,45	0,73	0,52	0,39	1,86	7,23	0,11	1,43	0,19	1,45	3,98	0,76	0,17	2,07	0,47	0,65	9,26	8,33	6,49
	$\bar{x}$	1,69a	0,53a	0,47a	0,19a	1,22a	4,99a	0,05a	0,81a	0,14a	0,85a	3,26a	0,45a	0,14a	0,69a	0,71ac	0,28a	13,96ab	2,78a	3,75a
Parthenon	2011	1,95	1,30	0,12	0,03	0,35	2,50	0,00	0,73	0,04	0,92	2,85	0,53	0,41	0,00	1,45	0,08	11,68	0,00	2,27
	2012	1,25	0,99	0,06	0,00	0,09	2,42	0,00	0,99	0,01	0,76	2,49	0,47	0,25	0,01	1,12	0,07	8,85	0,00	2,29
	2013	5,23	1,33	1,96	0,85	4,31	15,04	0,66	1,23	0,77	2,29	15,39	1,78	0,35	4,24	1,40	1,60	2,40	3,83	10,85
	$\bar{x}$	2,81a	1,21b	0,71a	0,29a	1,59a	6,65a	0,22a	0,98a	0,27a	1,32a	6,91a	0,93a	0,34b	1,42a	1,32b	0,58a	7,64a	1,28a	5,14a

Tabela 18. cd.

Odmiana	Rok	Związki polifenolowe																	Suma
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
CBR	2011	2,44	0,04	2,38	3,98	0,06	0,07	0,08	0,07	4,15	0,27	6,18	40,32	72,53	31,14	70,22	51,57	15,62	322,83
	2012	2,45	0,06	2,29	4,03	0,04	0,06	0,10	0,13	4,56	0,26	9,17	50,48	69,09	19,75	69,38	42,79	10,62	295,93
	2013	6,56	0,16	2,67	5,94	0,09	0,17	0,25	0,40	5,35	0,66	12,36	74,94	80,71	17,76	124,44	78,45	15,38	461,24
	$\bar{x}$	3,82a	0,09a	2,45a	4,65ab	0,06a	0,10a	0,14a	0,20a	4,69a	0,40a	9,24a	55,25a	74,11a	22,89a	88,02a	57,60a	13,87a	360,00a
Grand Prix	2011	2,38	0,09	2,34	7,40	0,14	0,10	0,09	0,19	5,91	0,58	20,70	69,53	131,27	64,68	121,25	79,94	26,04	543,80
	2012	2,34	0,09	2,29	7,75	0,13	0,14	0,08	0,22	4,72	0,59	0,93	62,03	117,41	52,10	99,16	75,31	21,04	459,52
	2013	4,21	0,10	2,81	8,43	0,16	0,17	0,06	0,26	4,73	0,61	15,26	56,19	115,68	45,72	82,37	64,73	18,41	459,09
	$\bar{x}$	2,98a	0,09a	2,48a	7,86a	0,14ab	0,14a	0,08a	0,22a	5,12a	0,59a	12,30a	62,58a	121,45a	54,16bcd	100,93a	73,32a	21,83ab	487,47a
Monako	2011	2,38	0,13	2,27	10,19	0,36	0,17	0,14	0,31	6,32	1,06	20,97	80,32	169,94	86,20	114,35	99,90	40,40	668,75
	2012	2,28	0,06	2,25	5,88	0,13	0,05	0,07	0,14	4,23	0,44	9,58	31,72	70,39	31,67	41,78	37,92	13,97	281,49
	2013	10,38	0,25	3,50	14,78	0,48	0,47	0,26	0,68	7,38	1,57	20,57	82,83	153,20	67,47	113,66	98,30	40,67	664,98
	$\bar{x}$	5,01a	0,15a	2,67a	10,28a	0,32bd	0,23ab	0,16a	0,38a	5,97a	1,02ab	17,04ab	64,96a	131,18a	61,78cb	89,93a	78,70a	31,68b	538,41a
Parthenon	2011	2,56	0,01	2,22	10,70	0,43	0,35	0,04	0,38	4,55	1,35	28,71	63,37	116,59	62,60	98,58	83,17	32,94	535,76
	2012	2,59	0,00	2,23	9,41	0,31	0,33	0,01	0,39	3,26	1,13	25,40	68,11	111,53	53,91	107,73	80,02	26,71	515,16
	2013	17,02	0,49	5,22	16,25	0,60	0,61	0,70	1,09	12,93	2,63	24,12	67,45	157,84	77,12	64,27	88,62	42,92	655,37
	$\bar{x}$	7,39a	0,17a	3,22a	12,12ac	0,45d	0,43b	0,25a	0,62a	6,91a	1,70b	26,08b	66,31a	128,66a	64,54d	90,19a	83,93a	34,19b	568,77a

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Średnia, całkowita zawartość analizowanych związków polifenolowych w badanych odmianach wynosiła 488,66 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Najbogatszym ich źródłem była odmiana Parthenon (568,77 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Monako (538,41 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najuboższym – odmiana CBR (360,00 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Odmiana Grand Prix charakteryzowała się zawartością polifenoli na poziomie wartości średniej.

Analizując poszczególne klasy związków polifenolowych budujących profil związków bioaktywnych w warzywie stwierdzono obecność związków flawonolowych i kwasów fenolowych. Fenolokwasy były reprezentowane przez hydroksylowe pochodne kwasu cynamonowego. Udział fenolokwasów w sumarycznej zawartości związków polifenolowych był dominujący dla wszystkich odmian i wynosił ok. 86% (śr. z trzech lat), co odpowiadało średniemu stężeniu w wysokości 421,27 mg/100g sm. Największy ich udział oznaczono w odmianie Grand Prix i CBR, odpowiednio: 89% i 87% całkowitej zawartości polifenoli, a najniższy w odmianie Parthenon – 83%. W odmianie Monako odsetek kwasów fenolowych wykazywał niewielkie odchylenia od wartości średniej. Odsetek związków flawonolowych w sumie polifenoli wynosił blisko 14% (śr. z trzech lat), co odpowiadało średniemu stężeniu na poziomie 67,39 mg/100g sm. Największą zawartością flawonoli charakteryzowały się odmiany, w których stwierdzono ponadprzeciętną zawartość kwasów fenolowych.

W różyczkach brokułu wśród 36 związków, które składały się na profil polifenolowy, estry kwasu synapowego i choliny były związkami dominującymi pod względem zawartości. Łączne stężenie 4 feruolilosynapoliloestrów i 2 synapoliloestrów z gentobiozą w sumarycznej zawartości polifenoli wynosiło 418,02 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), co stanowi blisko 86% sumy polifenoli w warzywie. Największy łączny udział tych związków stwierdzono w odmianach Grand Prix i CBR, odpowiednio: 89% i 87% całkowitej zawartości polifenoli, zaś najmniejszy odsetek odnotowano w odmianie Parthenon – 82%. W odmianie Monako odsetek estrów kwasu synapowego i choliny pokrywał się z wartością średnią. Związek nr **32–1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd** był związkiem dominującym dla wszystkich odmian za wyjątkiem odmiany CBR. Maksymalne stężenie tego związku wynosiło 169,94 mg/100g sm. (Monako 2011 r.), a minimalne – 69,09 mg/100g sm. (CBR 2012 r.), zaś przeciętna jego zawartość dla wszystkich badanych odmian wyniosła 113,85 mg/100g sm., (śr. z trzech lat) co stanowi 23% sumy polifenoli w warzywie. Analizując trzyletnie wyniki badań zaobserwowano, że najwięcej 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozydu było w odmianie Monako (131,18 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Parthenon (128,66 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najmniej w odmianie CBR (74,11 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Stężenie drugiego pod kątem zawartości związku – 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozydu (związek nr **34**) było

zdecydowanie niższe niż 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozydu. Najwyższe jego stężenie stwierdzono w różyczkach odmiany CBR w 2013 r. (124,44 mg/100g sm.), a najniższe w odmianie Monako w 2012 r. (41,78 mg/100g sm.). Przeciętnie zawartość wymienionego związku w badanych odmianach wynosiła 92,27 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), a udział w sumarycznej zawartości pochodnych polifenolowych sięgał 19%. Średnie wyniki z trzech lat wskazują, że najbardziej zasobne w 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd była odmiana Grand Prix (100,93 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniej odmiana CBR (88,02 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Maksymalne stężenie kolejnego pod względem zawartości związku – 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozydu (związek nr 35) wyniosło 99,90 mg/100g sm. (Monako 2011 r.), zaś minimalne – 37,92 mg/100g sm. (Monako 2012 r.). Jego średnia zawartość dla wszystkich odmian wynosiła 73,39 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), a sumaryczny udział stanowił ok. 15% całkowitej zawartości polifenoli w warzywie. Z analizy badań trzyletnich wynika, że najwięcej 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozydu było w odmianie Parthenon (83,93 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najmniej w odmianie CBR (57,60 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Zauważalna jest tutaj pewna prawidłowość. Największą zawartością 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozydu charakteryzowały się odmiany, w których stwierdzono ponadprzeciętną zawartość 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozydu (związek nr 32). Najwyższe stężenie czwartego pod względem zawartości synapoliloestru z gentobiozą – 1,2-disynapylo-gentobiozyd (związek nr 31) stwierdzono w odmianie Monako w 2013 r. (82,83 mg/100g sm.), przy czym odmiana ta wyróżniła się i najniższym stężeniem tego związku w 2012 r. (31,72 mg/100g sm.). Średnia zawartość powyższego związku dla wszystkich odmian wynosiła 62,27 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), co stanowiło blisko 13% sumy polifenoli w warzywie. Średnie wyniki z trzech lat wskazują, że najbardziej zasobne w 1,2-disynapylo-gentobiozyd była odmiana Parthenon (66,31 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniej odmiana CBR (55,25 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Maksymalne stężenie dwóch ostatnich przedstawicieli estrów kwasu synapowego i choliny: 1,2-diferylo-gentobiozydu (związek nr 33) oraz 1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozydu (związek nr 36) wynosiło odpowiednio: 86,20 mg/100g sm. (Monako 2011 r.) i 42,92 mg/100g sm. (Parthenon 2013 r.), zaś minimalne kolejno: 17,76 mg/100g sm. (CBR 2013 r.) i 10,62 mg/100g sm. (CBR 2012 r.). Średnia zawartość 1,2-diferylo-gentobiozydu wynosiła 50,84 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), a udział w sumarycznej zawartości pochodnych polifenolowych sięgał 10%. Średnie stężenie 1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozydu było ok. dwukrotnie niższe w porównaniu z 1,2-diferylo-gentobiozydem i wynosiło 25,39 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), co stanowiło 5% sumy polifenoli w warzywie. Analiza trzyletnich badań wykazała że najwyższa średnia zawartość

obydwu powyższych związków była w odmianie Parthenon, kolejno: 64,54 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) i 34,19 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), a najniższa w odmianie CBR, odpowiednio: 22,86 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) i 13,87 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Wśród kwasów hydroksycynamonowych zidentyfikowano i oznaczono ilościowo m.in.: kwas neochlorogenowy (związek nr 1), kwas chlorogenowy (związek nr 10), kwas 2,3-O-dikawowo-tartarowy (związek nr 5, zidentyfikowany po raz pierwszy). Najwyższe stężenie kwasu neochlorogenowego było w odmianie Parthenon w 2013 r. (5,23 mg/100g sm.), a w odmianie Grand Prix w 2011 r. związek ten nie został w ogóle zidentyfikowany. Przeciętnie kwasu neochlorogenowego było 1,66 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), zaś sumaryczny udział stanowił ok. 0,33% całkowitej zawartości polifenoli w warzywie. Średnie wyniki z trzech lat wykazują, że najbardziej zasobne w kwas neochlorogenowego były odmiany: Parthenon (2,81 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Monako (1,69 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najmniej odmiana Grand Prix (0,93 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Maksymalne stężenie kwasu chlorogenowego oznaczono w odmianie Parthenon w 2013 r. (2,29 mg/100g sm.), a w odmianie Grand Prix w 2011 r. i w odmianie Monako w 2012 r. związek ten nie został zidentyfikowany. Średnie stężenie związku wynosiło ok. 0,76 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) co stanowi blisko 0,15% całkowitej zawartości polifenoli. Analiza badań trzyletnich wykazała, że najbardziej zasobne w kwas chlorogenowy była odmiana Parthenon (1,32 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniej odmiana Grand Prix (0,29 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Najbogatszym źródłem kwasu 2,3-O-dikawowo-tartarowego była odmiana Parthenon w 2013 r. (4,31 mg/100g sm.), a w odmianie Grand Prix w 2011 r. nie oznaczono w ogóle tego kwasu. Średni udział kwasu 2,3-O-dikawowo-tartarowego w sumarycznej zawartości flawonoli w warzywie wynosił 0,16%, co odpowiada przeciętnemu stężeniu na poziomie ok. 0,84 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Z analizy trzyletnich badań wynika, że największą zawartością powyższego kwasu charakteryzowała się odmiana Parthenon (1,59 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniejszą odmiana Grand Prix (0,19 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Zaobserwowano tutaj pewną prawidłowość, a mianowicie, najbogatszym źródłem pochodnych kwasu kawowego charakteryzowała się odmiana Parthenon, a najuboższym – odmiana Grand Prix.

Badane odmiany były bogatym źródłem glukozydów kemferolu, glukozydów kwercetyny i glukozydów izoramnetyny nieacylowanych bądź acylowanych kwasem synapowym, ferulowym, kawowym i *p*-kumarowym. Wśród związków flawonolowych, które składały się na profil polifenolowy, związek nr 30 – 3-O-glukozyd izormanetyny był związkiem dominującym. Zawartość tej pochodnej mieściła się w szerokich granicach

i wynosiła od 0,93 mg/100g sm. (Grand Prix 2012 r.) do 28,71 mg/100g sm. (Parthenon 2011 r.), natomiast przeciętnie było jej 16,16 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) co stanowiło 3% sumy polifenoli w warzywie. Z analizy badań trzyletnich wynika, że wyższa zawartość 3-O-glukozydu izoramanetyny była zauważalna w odmianach z wyższym stężeniem feruolilosynapoliloestrów i synapoliloestrów z gentobiozą. Drugim związkiem pod względem zawartości był związek nr 23–3-O-ferulo-hydroxyferulo-triglukozyd-7-O-diglukozyd kwercetyny. Najwyższe jego stężenie oznaczono w odmianie Parthenon w 2013 r. (16,25mg/100g sm.), zaś najniższe w odmianie CBR w 2011 r. (3,98 mg/100g sm.). Średni udział tego związku w sumarycznej zawartości polifenoli w warzywie wynosił 1,74%, co odpowiada stężeniu na poziomie 8,73 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Analiza badań trzyletnich wykazała, że najbardziej zasobne w powyższy związek była odmiana Parthenon (12,12 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniej odmiana CBR (4,65 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Następnym związkiem pod względem zawartości w całości związków flawonolowych, był związek nr 17–3-O-synapylo-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu. Jego najwyższe stężenie oznaczono w odmianie Monako w 2012 r. (19,84 mg/100g sm.), zaś najniższe w odmianie Grand Prix w 2011 r. (0,10 mg/100g sm.). Przeciętnie było go 8,23 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) co stanowi blisko 1,70% całkowitej zawartości polifenoli w surowcu. Analiza badań trzyletnich wykazała, że najbardziej zasobna w powyższy związek była odmiana Monako (13,96 mg/100g sm., śr. z trzech lat), a najmniej odmiana Grand Prix (3,82 mg/100g sm., śr. z trzech lat). W badaniach własnych po raz pierwszy zidentyfikowano: 3-O-(6"-acetylo-galaktozyd)7-O-ramnozyd kemferolu (związek nr 3, śr. z trzech lat 0,37 mg/100g sm.) i 3-O-galaktozyd-ramnozyd-kwercetyny (związek nr 20, śr. z trzech lat 4,80 mg/100g sm.). Analiza badań trzyletnich wykazała, że najbardziej zasobną odmianą w wymienione związki była odmiana Parthenon: 0,71 mg/100g sm. (związek nr 3) i 7,39 mg/100g sm. (związek nr 20). Najniższe ich stężenie oznaczono w odmianie Grand Prix: 0,11 mg/100g sm. (związek nr 3) i 2,98 mg/100g sm. (związek nr 20).

Analizując trzyletnie wyniki badań pod kątem udziału poszczególnych aglikonów w profilu związków flawonolowych stwierdzono dominujący udział pochodnych kwercetyny. Średnia zawartość kwercetyny sięgała blisko 46% (śr. z trzech lat) sumarycznej zawartości pochodnych flawonolowych. Do odmian, w których stwierdzono największy jej udział należały: Grand Prix, Parthenon i CBR (ok. 47%). Zdecydowanie mniejszy odsetek wykazywała kwercetyna w odmianie Monako (42%). Pochodne izoramanetyny stanowiły ok. 32% sumy flawonoli. Ich większy odsetek był zauważalny w odmianach z większym odsetkiem pochodnych kwercetyny. Pochodne kemferolu stanowiły najmniejszą grupę, ich

udział wynosił ok. 22% całkowitej zawartości pochodnych flawonolowych. Wśród pochodnych flawonolowych największy udział stanowiły glukozydy, a w dalszej kolejności ramnozydy, galaktozydy i rutynozydy. Jednakże udział związków z odsetkiem pochodnych ramnozydów, galaktozydów i rutynozydów był marginalny.

Współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a warunkami meteorologicznymi przedstawiono w tabeli 19. Wyniki przedstawiono w postaci średniej z odmian zebranych w trzech kolejnych rocznikach (2011, 2012, 2013). Analiza danych, dotyczących wybranych warunków meteorologicznych wykazała istotną zależność dodatnią pomiędzy średnią dobową temperaturą a zawartością związków polifenolowych. Pomiedzy ilością opadów a zawartością polifenoli w surowcu wykazano znaczącą zależność dodatnią.

Tabela 17. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami meteorologicznymi w brokule zwyczajnym

Wyszczególnienie	Związki polifenolowe
Średnia temperatura dobową	0,427
Średnia suma opadów	0,763

4.4.5. Profil związków polifenolowych w pomidorze zwyczajnym

Porównanie zawartości zidentyfikowanych związków bioaktywnych w różnych odmianach pomidora zwyczajnego przedstawiono w tabeli 20. W owocach pomidora całkowita zawartość związków polifenolowych mieściła się w szerokich granicach i wynosiła od 19,77 mg/100g sm. (Magnus 2012 r.) do 125,00 mg/100g sm. (Promyk 2013 r.), co stanowiło dość wyraźną sześciokrotną rozbieżność. Największe ilości związków biologicznie aktywnych były charakterystyczne dla owoców pomidora zebranych w 2013 roku o korzystnym rozkładzie temperatur i opadów w ciągu sezonu wegetacyjnego.

Średnia, całkowita zawartość analizowanych związków polifenolowych w badanych odmianach wynosiła 65,23 mg/100g sm. (śr. z trzech lat). Najbardziej zasobne w związki polifenolowe były owoce odmiany Hektor (82,38 mg/100g sm., śr. z trzech lat), zaś najmniej odmiany Magnus (48,88 mg/100g sm., śr. z trzech lat). W odmianie Faustyna i Promyk ilość polifenoli wykazywała niewielkie odchylenia od wartości średniej.

Tabela 18. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach pomidora zwyczajnego

Odmiana	Rok	Związki polifenolowe																Suma
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Faustyna	2011	0,09	0,01	0,14	0,14	0,15	14,43	0,53	0,48	14,13	60,76	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,51	91,37
	2012	0,99	0,42	0,51	0,37	0,09	0,34	0,25	0,22	2,65	13,15	0,09	0,07	0,49	0,84	0,57	14,73	35,79
	2013	1,14	0,48	0,58	0,41	0,09	0,44	0,27	0,30	2,83	14,80	0,10	0,08	0,56	1,05	0,75	36,01	59,87
	$\bar{x}$	0,74a	0,30a	0,41a	0,31a	0,11a	5,07a	0,35a	0,33a	6,54a	29,57a	0,06a	0,05a	0,35a	0,63a	0,44a	17,08a	62,35a
Hektor	2011	0,17	0,00	0,21	0,16	0,10	5,11	0,18	0,62	6,89	40,13	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,58	54,15
	2012	4,06	1,06	1,96	0,82	1,05	2,27	1,69	0,60	13,77	39,76	0,32	0,29	2,07	0,55	0,55	20,60	91,42
	2013	2,77	1,02	3,35	0,98	2,07	0,74	1,99	0,82	18,78	46,27	0,68	0,36	2,28	0,94	1,41	17,09	101,56
	$\bar{x}$	2,33a	0,69a	1,84a	0,65a	1,07a	2,71a	1,29a	0,68a	13,15a	42,05a	0,33a	0,22a	1,46a	0,50a	0,66a	12,76a	82,38a
Magnus	2011	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	0,89	0,12	2,07	17,95	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,46	22,39
	2012	0,31	0,07	0,32	0,05	0,07	0,28	0,20	0,12	2,77	12,90	0,08	0,06	0,64	0,76	0,76	0,37	19,77
	2013	4,49	0,85	2,58	1,17	1,56	2,10	2,55	0,67	14,31	53,10	0,59	0,51	3,98	1,37	2,05	12,64	104,49
	$\bar{x}$	1,60a	0,31a	0,97a	0,40a	0,54a	1,09a	1,21a	0,30a	6,39a	27,98a	0,22a	0,19a	1,54a	0,71a	0,94a	4,49a	48,88a
Promyk	2011	0,00	0,00	0,06	0,00	0,01	2,71	0,08	0,11	3,77	35,10	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,49	42,35
	2012	0,45	0,19	0,44	0,10	0,00	0,11	0,11	0,34	2,00	10,32	0,04	0,01	0,17	0,51	0,24	19,57	34,60
	2013	3,19	1,17	4,85	1,40	1,38	0,47	1,80	1,09	18,14	72,05	0,98	0,67	1,46	2,21	0,89	13,26	125,00
	$\bar{x}$	1,21a	0,45a	1,78a	0,50a	0,46a	1,10a	0,66a	0,51a	7,97a	39,16a	0,34a	0,23a	0,55a	0,91a	0,38a	11,11a	67,32a

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Analiza udziału poszczególnych klas związków polifenolowych w profilu związków bioaktywnych w owocach pomidora wskazała na występowanie: kwasów fenolowych, reprezentowanych przez hydroksylowe pochodne kwasu cynamonowego, związków flawonolowych oraz jednej pochodnej z klasy flawanony – naringeniny będącej aglikonem naringiny. Dominujący udział dla wszystkich odmian stanowiły związki flawonolowe, ich średnia zawartość sięgała 67% (śr. z trzech lat) sumarycznej zawartości związków polifenolowych, co odpowiadało średniemu stężeniu na poziomie 43,75 mg/100g sm. Do odmian, w których stwierdzono największy ich udział – powyżej 70% całkowitej zawartości polifenoli należały odmiany: Magnus i Promyk. Znacznie mniejszy odsetek flawonoli odnotowano w odmianie Faustyna – 58%, zaś odmiana Hektor charakteryzowała się ich udziałem na poziomie wartości średniej. Udział naringeniny w sumarycznej zawartości polifenoli sięgał 17% (śr. z trzech lat), a przeciętnie było jej w badanych odmianach 11,36 mg/100g sm. Zauważalna jest tutaj pewna prawidłowość, większy odsetek naringeniny towarzyszył odmianom z mniejszym udziałem związków flawonolowych w sumie polifenoli. Przeciętne stężenie kwasów fenolowych wynosiło 10,12 mg/100g sm., co stanowi blisko 16% (śr. z trzech lat) całkowitej zawartości polifenoli. Odmiana Magnus charakteryzowała się najwyższym udziałem fenolokwasów w sumarycznej zawartości polifenoli – ok. 20%, zaś odmiana Promyk najniższym – 13%. W odmianie Faustyna i Hektor odsetek kwasów fenolowych był na poziomie zbliżonym do średniej.

W owocach pomidora spośród 16 związków, które składały się na profil polifenolowy, tylko 4 związki stanowią jego zdecydowaną większość. Związek nr **10**–3-O-rutynozyd kwercetyny był związkiem dominującym dla wszystkich odmian, którego maksymalne stężenie wynosiło 72,05 mg/100g sm. (Promyk 2013 r.), a minimalne – 10,32 mg/100g sm. (Promyk 2012 r.). Średnią zawartość dominującego związku w badanych owocach oznaczono na poziomie 34,69 mg/100g sm. (śr. z trzech lat) co stanowi ponad 53% sumy polifenoli w warzywie. Z analizy trzyletnich badań wynika, że najbardziej zasobne w 3-O-rutynozyd kwercetyny były owoce odmian Hektor (42,05 mg/100g sm., śr. z trzech lat) i Promyk (39,16 mg/100g sm., śr. z trzech lat), natomiast odmiany Faustyna i Magnus wykazywały jego obniżoną zawartość w stosunku do średniej. Najwięcej naringeniny (związek nr **16**) – drugiego co do liczebności związku było w owocach odmiany Faustyna w 2013 r. (36,01 mg/100g sm.), a najmniej w odmianie Magnus w 2012 r. (0,37 mg/100g sm.). Analizując trzyletnie wyniki badań, zaobserwowano, że najwyższa zawartość naringeniny była w odmianie Faustyna (17,08 mg/100g sm., śr. z trzech lat). Zawartość naringeniny w odmianie Hektor i Promyk wykazywała niewielkie odchylenia od wartości średniej,

a w odmianie Magnus była dwu i półkrotnie niższa w stosunku do średniej. Kolejnym związkiem pod względem zawartości jest związek nr 9– 3-*O*-xylozo-rutynozyd kwercetyny. Najbogatszym jej źródłem były owoce odmiany Hektor w 2013 r. (18,78 mg/100g sm.), a najuboższym – owoce odmiany Promyk w 2012 r. (2,00 mg/100g sm.). Przeciętna zawartość tego związku wynosiła 8,51 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), co stanowi blisko 13% sumy polifenoli w warzywie. Analizując trzyletnie wyniki badań, można stwierdzić, że zawartość 3-*O*-xylozo-rutynozydu kwercetyny w owocach zwiększała się tym bardziej, im bardziej wzrastało stężenie 3-*O*-rutynozydu kwercetyny w sumarycznej zawartości polifenoli. Badane odmiany były bogatym źródłem hydroksylowych pochodnych kwasu cynamonowego reprezentowanych przez kwas: kawowy, ferulowy i kumarowy. Wysokim stężeniem w owocach pomidora charakteryzowały się pochodne kwasu chlorogenowego a wśród nich dominującym związkiem pod względem zawartości był kwas chlorogenowy. Maksymalne stężenie kwasu chlorogenowego (związek nr 6 i nr 7) wynosiło 14,96 mg/100g sm. (Faustyna 2011 r.), a minimalne 0,22 mg/100g sm. (Promyk 2012 r.). Jego średnia zawartość dla wszystkich odmian wynosiła 3,37 mg/100g sm. (śr. z trzech lat), a odsetek w sumie polifenoli sięgał ok. 5,22%. Z analizy trzyletnich badań wynika, że odmianą o najwyższym stężeniu kwasu chlorogenowego była odmiana Faustyna (5,42 mg/100g sm.), zaś odmiany Magnus i Promyk charakteryzowały się wyraźnie obniżonym stężeniem w stosunku do wartości średniej.

Analizując trzyletnie wyniki badań pod kątem udziału poszczególnych aglikonów w profilu związków flawonolowych stwierdzono dominujący udział pochodnych kwercetyny, który stanowił blisko 99% (śr. z trzech lat) całkowitej zawartości flawonoli. Najmniejszy odsetek, wynoszący 1% (śr. z trzech lat) sumy flawonoli stanowiła jedna zidentyfikowana pochodna kempferolu. Wśród pochodnych flawonolowych dominujący udział miały rutynozydy, a w dalszej kolejności glukozydy.

W tabeli 21 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a warunkami meteorologicznymi. Wyniki przedstawiono w postaci średniej z odmian zebranych w trzech kolejnych rocznikach (2011, 2012, 2013). Analiza danych, dotyczących wybranych warunków meteorologicznych wykazała bardzo dużą zależność dodatnią pomiędzy średnią dobową temperaturą a zawartością związków polifenolowych. Pomiędzy ilością opadów a zawartością polifenoli w surowcu wykazano praktycznie pełną zależność ujemną.

Tabela 19. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami meteorologicznymi w pomidorze zwyczajnym

Wyszczególnienie	Związki polifenolowe
Średnia temperatura dobową	0,833
Średnia suma opadów	-0,938

4.5. Analiza składu chemicznego w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013

4.5.1. Skład chemiczny fasolki szparagowej

Wykaz analiz składu chemicznego różnych odmian fasolki szparagowej przedstawiono w tabeli 22. Wykonana analiza statystyczna pomiędzy latami nie wykazała istotnych różnic ($p > 0,05$) w stosunku do badanych wyróżników chemicznych. Natomiast badana odmiana w sposób istotny ($p < 0,05$) determinowała oceniane składniki. Strąki odmian pochodzące ze zbiorów 2011 r. odznaczały się wyższą zawartością suchej masy, ekstraktu, kwasu askorbinowego i wyższym poziomem pH niż strąki zebrane w latach 2012 – 2013. Z kolei odmiany zebrane w 2012 r. charakteryzowały się najwyższą kwasowością ogólną.

Zawartość suchej masy w strąkach wynosiła od 6,96% (Bartava 2013 r.) do 15,00% (Ekskalibur 2012 r.), przy średniej zawartości dla wszystkich odmian 10,70% (śr. z trzech lat). Istotnie wyższą zawartością suchej masy w porównaniu z pozostałymi odmianami odznaczała się odmiana Ekskalibur i Paulinera.

Zawartość ekstraktu w badanych odmianach mieściła się w granicach od 4,17°Brix w odmianie Bartava (2013 r.) do 5,62°Brix w odmianie Ekskalibur (2012 r.), a przeciętnie wynosiła 5,13°Brix (śr. z trzech lat). Pomimo, że różnice w wartościach średnich dla mierzonego ekstraktu były nieznaczne, odmiana Arkana, Bartava, Stanley i Urania charakteryzowały się istotnie niższą jego zawartością w porównaniu do odmian: Delfina, Ekskalibur, Eliza, Korona i Paulinera.

Przebadane odmiany cechowały się również porównywalną zawartością kwasowości ogólnej (od 0,03 do 0,06 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹, zaś średnio 0,05 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹, śr. z trzech lat), przy czym jej stężenie w strąkach odmian: Bartava, Delfina, Ekskalibur, Korona, Stanley i Urania była istotnie niższa w stosunku do odmiany Bogatka.

Stężenie kwasu askorbinowego wahało się od 10,03 mg/100g śm. (Bogatka 2013 r.) do 19,12 mg/100g śm. (Ekskalibur 2011 r.), a przeciętnie było go w badanych odmianach 14,86 mg/100g śm. (śr. z trzech lat). Istotnie więcej kwasu askorbinowego oznaczono w odmianach: Delfina, Ekskalibur, Eliza, Erla, Korona i Paulinera w porównaniu z pozostałymi odmianami.

Odmiana Ekskalibur i Paulinera (obydwie z pH=6,63, śr. z trzech lat) wykazywały się istotnie wyższym poziomem pH w stosunku do pozostałych odmian.

Tabela 20. Skład chemiczny różnych odmian fasolki szparagowej

Odmiana	Rok	Sucha masa [%]	Ekstrakt [°Brix]	Kwasowość ogólna [g kwasu jabłkowego 100g ⁻¹]	Kwas askorbinowy [mg/100g]	pH
1	2	3	4	5	6	7
Arkana	2011	10,76	5,00	0,05	12,55	6,57
	2012	7,33	4,47	0,05	12,03	6,48
	2013	7,30	4,45	0,05	10,15	6,48
	$\bar{x}$	8,46a	4,87a	0,05ab	11,84b	6,51a
Bartava	2011	11,06	5,02	0,04	14,55	6,52
	2012	11,35	5,21	0,04	12,00	6,51
	2013	6,96	4,17	0,05	13,20	6,41
	$\bar{x}$	9,79a	4,80a	0,04a	13,25b	6,48a
Bogatka	2011	11,46	5,18	0,06	14,29	6,57
	2012	10,05	5,06	0,06	11,24	6,52
	2013	10,15	5,16	0,06	10,03	6,53
	$\bar{x}$	10,55a	5,13ab	0,06b	11,85b	6,54a
Delfina	2011	11,28	5,23	0,04	17,00	6,50
	2012	11,19	5,17	0,04	17,02	6,50
	2013	10,52	5,27	0,03	16,67	6,56
	$\bar{x}$	11,00a	5,22b	0,04a	16,90a	6,52a
Ekskalibur	2011	14,27	5,56	0,04	19,12	6,62
	2012	15,00	5,62	0,05	18,02	6,68
	2013	14,27	5,48	0,04	18,05	6,60
	$\bar{x}$	14,51b	5,55b	0,04a	18,40a	6,63b
Eliza	2011	10,59	5,36	0,04	15,97	6,56
	2012	10,22	5,25	0,06	16,55	6,51
	2013	10,21	5,26	0,05	17,06	6,51
	$\bar{x}$	10,34a	5,29b	0,05ab	16,53a	6,53a
Erla	2011	10,59	5,31	0,05	16,32	6,56
	2012	9,45	5,08	0,05	16,45	6,47
	2013	10,39	5,12	0,04	16,60	6,50
	$\bar{x}$	10,14a	5,17ab	0,05ab	16,46a	6,51a
Korona	2011	12,68	5,41	0,05	17,86	6,66
	2012	12,09	5,22	0,04	17,36	6,61
	2013	11,37	5,23	0,04	17,89	6,51
	$\bar{x}$	12,05a	5,29b	0,04a	17,70a	6,59a

Tabela 21. cd.

1	2	3	4	5	6	7
Paulinera	2011	14,04	5,55	0,04	18,00	6,60
	2012	14,00	5,32	0,04	18,22	6,65
	2013	13,55	5,37	0,04	18,19	6,65
	$\bar{x}$	13,85b	5,41b	0,05ab	18,14a	6,63b
Paulista	2011	11,52	5,51	0,05	13,15	6,55
	2012	11,35	5,21	0,05	14,02	6,53
	2013	7,19	4,37	0,06	10,22	6,45
	$\bar{x}$	10,02a	5,03ab	0,05ab	12,46b	6,51a
Stanley	2011	10,11	5,21	0,03	15,06	6,53
	2012	8,99	5,17	0,04	13,56	6,51
	2013	9,25	5,12	0,04	10,85	6,46
	$\bar{x}$	9,45a	5,17a	0,04a	13,16b	6,50a
Urania	2011	10,11	5,21	0,03	15,06	6,53
	2012	8,99	5,17	0,04	13,56	6,51
	2013	9,25	5,12	0,04	10,85	6,46
	$\bar{x}$	9,45a	5,17a	0,04a	13,16b	6,50a
Urania	2011	9,86	5,18	0,04	10,94	6,52
	2012	7,93	4,60	0,03	13,72	6,40
	2013	7,02	4,18	0,04	10,98	6,43
	$\bar{x}$	8,27a	4,65a	0,04a	11,88b	6,45a
Lata	2011	11,52A	5,29A	0,04A	15,40A	6,56A
	2012	10,75A	5,12A	0,05A	15,02A	6,53A
	2013	9,85A	4,93A	0,05A	14,16A	6,51A
	$\bar{x}$	10,70	5,11	0,05	14,86	6,53

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

W tabeli 23 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością poszczególnych parametrów składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

Analizując wpływ czynników pogodowych w kształtowaniu zawartości składników chemicznych, wykazano dodatnią korelację pomiędzy średnią temperaturą dobową a badanymi parametrami, z wyjątkiem kwasowości ogółem. Pomiedzy ilością opadów a stężeniem ocenianych parametrów stwierdzono natomiast korelację ujemną. Jedynie pomiędzy ilością opadów a ilością kwasowości ogólnej korelacja miała charakter dodatni.

Tabela 22. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi w fasolce szparagowej

Wyszczególnienie	Sucha masa	Ekstrakt	Kwasowość ogólna	Kwas askorbinowy	pH
Średnia temperatura dobową	0,999	0,850	-0,999	0,736	0,918
Średnia suma opadów	-0,969	-0,761	0,989	-0,627	-0,848

4.5.2. Skład chemiczny cebuli zwyczajnej

Wykaz analiz składu chemicznego różnych odmian cebuli zwyczajnej przedstawiono w tabeli 24. Wykonana analiza statystyczna pomiędzy latami nie wykazała istotnych różnic ($p > 0,05$) w odniesieniu do ocenianych wyróżników chemicznych, za wyjątkiem zawartości ekstraktu i kwasu askorbinowego ($p < 0,05$). Czynnikiem odmianowym w sposób istotny determinował stężenie ocenianych składników chemicznych ($p < 0,05$). Odmiany zebrane w 2011 r. charakteryzowały się wyższą zawartością parametrów składu chemicznego, za wyjątkiem wskaźnika pH. Wyższym wskaźnikiem pH charakteryzowały się odmiany zebrane w 2013 r.

Zawartość suchej masy, mieściła się w szerokim zakresie od 9,13% (Napoleon 2012 r.) do 14,15% (Polanowska 2011 r.) natomiast przeciętnie dla badanych odmian wynosiła 12,23% (śr. z trzech lat). Analiza statystyczna wykazała, że odmiana Grabowska i Ławica cechowały się istotnie niższym stężeniem suchej masy w porównaniu do odmian: Błońska, Cyklop, Cymes, Polanowska, Torunianka, Wama, Wola i Stuttgarten Riesen.

Zawartość ekstraktu w badanych odmianach wahała się od 8,70°Brix (Grabowska 2012 r.) do 12,33°Brix (Błońska 2013 r.) przy średniej zawartości 10,65°Brix (śr. z trzech lat). Istotnie więcej ekstraktu było w surowcu ze zbiorów w 2011 r. (śr. 11,02°Brix) niż w 2012 r. (śr. 10,12°Brix) i w 2013 r. (śr. 10,82°Brix). Zawartość ekstraktu odmian: Bila, Grabowska, Napoleon i Ławica przyjmowała istotnie niższe wartości w porównaniu do odmian: Błońska, Cymes, Polanowska, Stuttgarten Riesen, Torunianka i Wama, pomimo, że różnice w wartościach średnich mierzonego ekstraktu były nieznaczne.

Kwasowość ogólna odmian mieściła się w przedziale od 0,10 do 0,18 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹, zaś średnio wynosiła 0,13 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ (śr. z trzech lat). Pomimo, że różnice w wartościach średnich dla tego parametru były niewielkie, odmiany: Błońska, Cyklop, Cymes, Grabowska, Stuttgarten Riesen, Polanowska, Wama i Wola wykazywały istotnie niższy poziom kwasowości ogólnej w stosunku do odmian: Lorenzos, Ławica, Majka, Mission, Napoleon, Torunianka, Petra i Polana.

Zawartość kwasu askorbinowego wahała się w granicach od 9,00 mg/100g śm. (Wola 2011 r.) do 12,45 mg/100g śm. (Polanowska 2011 r.), zaś średnio dla wszystkich odmian wynosiła 10,97 mg/100g śm. (śr. z trzech lat). Istotnie więcej było go w odmianach zebranych w 2011 r. (śr. 11,31 mg/100g śm.), niż w 2012 r. (śr. 10,48 mg/100g śm.) i 2013 r. (śr. 11,12 mg/100g śm.). Najbogatszym źródłem kwasu askorbinowego była odmiana Błońska i Wama (odpowiednio: 12,02 i 11,85 mg/100g śm., śr. z trzech lat), zaś najuboższym – odmiana Wola

i Napoleon (odpowiednio: 9,41 i 9,98 mg/100g śm., śr. z trzech lat).

Odmiana Stuttgart Rieser przyjmowała istotnie wyższą wartość pH (pH=5,53, śr. z trzech lat) w porównaniu do odmian: Torunianka, Polana, Petra, Napoleon, Mission, Majka, Ławica, Grabowska, Cymes, Cyklop, Bila i Armstrong.

Tabela 23. Skład chemiczny różnych odmian cebuli zwyczajnej

Odmiana	Rok	Sucha masa [%]	Ekstrakt [°Brix]	Kwasowość ogólna [g kwasu jabłkowego 100g ⁻¹]	Kwas askorbinowy [mg/100g]	pH
1	2	3	4	5	6	7
Armstrong	2011	12,50	10,65	0,14	10,52	5,49
	2012	9,32	9,74	0,15	9,99	5,48
	2013	12,38	10,19	0,15	10,41	5,49
	$\bar{x}$	11,40a	10,19a	0,15ab	10,31a	5,49a
Bila	2011	13,28	11,90	0,14	12,18	5,49
	2012	9,15	8,90	0,13	9,91	5,49
	2013	9,99	8,98	0,14	10,38	5,49
	$\bar{x}$	10,81a	9,93ab	0,14ab	10,82a	5,49a
Błońska	2011	13,39	11,83	0,10	11,79	5,48
	2012	13,22	11,75	0,10	11,88	5,55
	2013	14,05	12,33	0,11	12,36	5,51
	$\bar{x}$	13,55ac	11,97ac	0,10a	12,02ac	5,51ab
Cyklop	2011	12,59	9,81	0,11	10,26	5,47
	2012	13,00	11,05	0,11	11,83	5,51
	2013	13,18	11,55	0,12	12,03	5,51
	$\bar{x}$	12,92ac	10,80a	0,11a	11,37a	5,50a
Cymes	2011	13,14	11,25	0,11	11,80	5,55
	2012	12,72	11,17	0,10	11,28	5,52
	2013	13,15	11,63	0,10	11,98	5,47
	$\bar{x}$	13,00ac	11,35ac	0,10a	11,69a	5,51a
Grabowska	2011	12,08	10,59	0,12	10,94	5,50
	2012	10,05	8,70	0,12	10,06	5,49
	2013	9,30	8,96	0,12	9,89	5,50
	$\bar{x}$	10,48ab	9,42ab	0,12a	10,30a	5,50a
Lorenzos	2011	12,95	11,09	0,15	11,55	5,50
	2012	11,37	9,37	0,15	10,21	5,48
	2013	12,30	10,21	0,16	10,76	5,48
	$\bar{x}$	12,21a	10,22a	0,15b	10,84a	5,49a
Ławica	2011	12,64	11,19	0,17	11,75	5,50
	2012	9,19	8,89	0,16	9,52	5,45
	2013	9,37	8,87	0,18	9,55	5,48
	$\bar{x}$	10,40ab	9,65ab	0,17b	10,27a	5,48a
Majka	2011	13,04	11,17	0,18	11,55	5,51
	2012	12,37	10,26	0,18	10,84	5,46
	2013	12,70	9,77	0,16	11,18	5,47
	$\bar{x}$	12,70a	10,40a	0,17b	11,19a	5,48a
Mission	2011	12,55	11,02	0,16	11,56	5,49
	2012	10,11	9,99	0,13	10,02	5,49
	2013	12,01	10,00	0,13	10,79	5,48
	$\bar{x}$	11,56a	10,34a	0,14b	10,79a	5,49a

Tabela 24. cd.

1	2	3	4	5	6	7
Napoleon	2011	10,30	9,28	0,15	10,25	5,50
	2012	9,13	9,55	0,15	9,84	5,48
	2013	12,85	10,99	0,13	9,85	5,50
	$\bar{x}$	10,76a	9,94ab	0,14b	9,98ab	5,49a
Petra	2011	12,40	10,08	0,14	11,37	5,48
	2012	12,35	9,33	0,13	10,27	5,49
	2013	13,24	11,37	0,13	11,85	5,49
	$\bar{x}$	12,66a	10,26a	0,13b	11,16a	5,49a
Polana	2011	10,30	9,33	0,15	10,24	5,49
	2012	9,55	8,81	0,14	9,87	5,48
	2013	13,70	11,91	0,14	12,22	5,50
	$\bar{x}$	11,18a	10,02a	0,14b	10,78a	5,49a
Polanowska	2011	14,15	12,20	0,12	12,45	5,51
	2012	12,30	11,64	0,12	10,27	5,50
	2013	13,70	12,04	0,11	12,01	5,49
	$\bar{x}$	13,38ac	11,96ac	0,12a	11,58a	5,50ab
Stuttgarten Riesen	2011	13,64	11,68	0,10	11,99	5,51
	2012	13,00	10,99	0,11	10,44	5,52
	2013	14,07	12,15	0,10	12,34	5,57
	$\bar{x}$	13,57ac	11,61ac	0,10a	11,59a	5,53a
Torunianka	2011	13,56	12,18	0,17	12,40	5,49
	2012	11,87	10,00	0,14	10,01	5,49
	2013	13,85	11,98	0,14	12,20	5,50
	$\bar{x}$	13,09ac	11,39ac	0,15b	11,54a	5,49a
Wama	2011	13,70	11,71	0,11	12,05	5,51
	2012	13,75	11,97	0,11	12,21	5,49
	2013	12,52	10,47	0,11	11,28	5,49
	$\bar{x}$	13,32ac	11,38ac	0,11a	11,85ac	5,50ab
Wola	2011	13,12	11,39	0,12	9,00	5,51
	2012	13,00	10,02	0,12	10,12	5,49
	2013	13,28	11,29	0,11	9,12	5,50
	$\bar{x}$	13,13ac	10,90a	0,12a	9,41ab	5,50ab
Lata	2011	12,74A	11,02B	0,14A	11,31B	5,49A
	2012	11,41A	10,12A	0,13A	10,48A	5,49A
	2013	12,54A	10,82AB	0,13A	11,12AB	5,50A
	$\bar{x}$	12,23	10,65	0,13	10,97	5,50

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

W tabeli 25 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością parametrów składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

Ocena wpływu pogody w kształtowaniu zawartości wyróżników składu chemicznego wykazała dodatnią korelację pomiędzy średnią temperaturą dobową a ocenianymi parametrami, z wyjątkiem poziomu pH. Pomiędzy ilością opadów a zawartością składników chemicznych stwierdzono natomiast korelację ujemną, z wyjątkiem wartości wskaźnika pH.

Tabela 24. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi w cebuli zwyczajnej

Wyszczególnienie	Sucha masa	Ekstrakt	Kwasowość ogólna	Kwas askorbinowy	pH
Średnia temperatura dobową	0,616	0,672	0,999	0,677	-0,500
Średnia suma opadów	-0,727	-0,775	-0,989	-0,779	0,365

4.5.3. Skład chemiczny kapusty brukselki

Wyniki analiz składu chemicznego różnych odmian kapusty brukselki przedstawiono w tabeli 26. Przeprowadzona analiza statystyczna pomiędzy latami nie wykazała istotnych różnic ($p > 0,05$) w stosunku do badanych parametrów chemicznych. Wykazano natomiast istotną ($p < 0,05$) zależność wartości badanych wyróżników od odmiany. Odmiany zebrane w 2013 r. charakteryzowały się wyższą zawartością suchej masy, ekstraktu, kwasu askorbinowego i wyższym poziomem pH niż odmiany pochodzące ze zbiorów w latach 2011 – 2012. Nie odnotowano wahań w zawartości kwasowości ogólnej w latach prowadzenia badań.

Stężenie suchej masy ocenianych odmian kształtowało się na poziomie od 13,07% (Aurelius 2011 r.) do 16,00% (Philemon 2013 r.) natomiast średnio wynosiło 14,30% (śr. z trzech lat). Wykazano istotne statystycznie wyższe wartości suchej masy dla odmiany Philemon (15,46%, śr. z trzech lat). Sucha masa odmiany Cobus przyjmowała istotnie niższe wartości w porównaniu z odmianą Brilliant, Diablo i Philemon.

Zawartość ekstraktu w badanych odmianach wynosiła od 6,04°Brix (Briliant 2012 r.) do 9,42°Brix (Philemon 2013 r.), zaś przeciętnie było go 8,40°Brix (śr. z trzech lat). Między odmianą Philemon (9,40°Brix, śr. z trzech lat) i Cobus (7,60°Brix, śr. z trzech lat) wykazano istotne różnice w zawartości ekstraktu.

Kwasowość ogólna odmian mieściła się w wąskim przedziale od 0,13 do 0,15 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ przy średnim stężeniu 0,14 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ (śr. z trzech lat). Kwasowość ogólna odmiany Aurelius i Cobus w porównaniu z pozostałymi odmianami była istotnie wyższa, pomimo, że różnice w wartościach średnich tego składnika dla odmian były nieznaczne.

Stężenie kwasu askorbinowego w zależności od odmiany kształtowało się w szerokim zakresie wartości od 79,43 mg/100g śm. (Aurelius 2011 r.) do 105,49 mg/100g śm. (Philemon 2013 r.) natomiast średnio 95,67 mg/100g śm. (śr. z trzech lat). Istotnie niższą zawartością

badanego składnika na tle pozostałych badanych odmian odznaczały się odmiany Aurelius i Cobus.

Podobne zróżnicowanie wyników otrzymano w poziomie pH, które było istotnie niższe dla odmiany Aurelius (pH=6,20, śr. z trzech lat) i Cobus (pH=6,18, śr. z trzech lat) w stosunku do pozostałych odmian.

Tabela 25. Skład chemiczny różnych odmian kapusty brukselki

Odmiana	Rok	Sucha masa [%]	Ekstrakt [°Brix]	Kwasowość ogólna [g kwasu jabłkowego 100g ⁻¹]	Kwas askorbinowy [mg/100g]	pH
Aurelius	2011	13,07	7,50	0,14	79,43	6,19
	2012	13,77	7,81	0,15	88,36	6,20
	2013	13,85	8,74	0,15	97,82	6,21
	$\bar{x}$	13,56ac	8,02a	0,15a	88,54a	6,20a
Briliant	2011	14,10	9,01	0,13	97,51	6,29
	2012	14,37	6,04	0,13	100,09	6,25
	2013	15,00	9,39	0,13	103,37	6,32
	$\bar{x}$	14,49bc	9,15a	0,13b	100,32b	6,29b
Cobus	2011	13,11	7,45	0,15	79,49	6,16
	2012	13,40	7,55	0,14	88,06	6,18
	2013	13,37	7,81	0,14	88,12	6,20
	$\bar{x}$	13,29a	7,60ab	0,14a	85,22a	6,18a
Diablo	2011	14,30	8,89	0,14	100,58	6,34
	2012	14,05	8,79	0,13	97,80	6,28
	2013	14,30	8,85	0,13	100,68	6,29
	$\bar{x}$	14,22c	8,84a	0,13b	99,69b	6,30b
Philemon	2011	15,02	9,37	0,13	105,00	6,30
	2012	15,37	9,41	0,14	103,22	6,35
	2013	16,00	9,42	0,13	105,49	6,35
	$\bar{x}$	15,46d	9,40ac	0,13b	104,57b	6,33b
Lata	2011	13,92A	8,44A	0,14A	92,40A	6,26A
	2012	14,19A	7,92A	0,14A	95,51A	6,25A
	2013	14,50A	8,84A	0,14A	99,10A	6,27A
	$\bar{x}$	14,21	8,40	0,14	95,67	6,26

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p<0,05)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p<0,05)

W tabeli 27 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością parametrów składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

Ocena wpływu pogody w kształtowaniu zawartości składników chemicznych wykazała dodatnią korelację pomiędzy średnią temperaturą dobową a analizowanymi parametrami, z wyjątkiem kwasowości ogólnej. Między ilością opadów a zawartością suchej masy, kwasowością ogólną i kwasu askorbinowego korelacja miała charakter ujemny. Między ilością opadów a zawartością ekstraktu i wartością pH wykazano korelację dodatnią.

Tabela 26. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi w kapuście brukselce

Wyszczególnienie	Sucha masa	Ekstrakt	Kwasowość ogólna	Kwas askorbinowy	pH
Średnia temperatura dobową	0,960	0,204	-0,143	0,960	0,277
Średnia suma opadów	-0,575	0,453	-0,552	-0,574	0,385

4.5.4. Skład chemiczny brokułu zwyczajnego

Wyniki analiz składu chemicznego różnych odmian brokułu zwyczajnego przedstawiono w tabeli 28. Analiza statystyczna wyników pomiędzy latami nie wykazała istotnych różnic ($p > 0,05$) w stosunku do badanych parametrów chemicznych. Natomiast badana odmiana w sposób istotny ($p < 0,05$) determinowała oceniane składniki chemiczne, z wyjątkiem kwasowości ogólnej. Odmiany zebrane w 2013 r. charakteryzowały się wyższą zawartością suchej masy, ekstraktu i wyższym poziomem pH niż odmiany pochodzące ze zbiorów w latach 2011 – 2012. Odmiany ze zbiorów w 2011 r. odznaczały się wyższą kwasowością ogólną i zawartością kwasu askorbinowego w porównaniu z odmianami zebranymi w 2011 r. i 2013 r.

Zawartość suchej masy mieściła się w granicach od 9,37% (CBR 2011 r. i 2013 r.) do 10,55% (Parthenon 2013 r.), a przeciętnie było jej w badanych odmianach 9,77% (śr. z trzech lat). Analiza statystyczna wykazała, że odmiana CBR zawierała istotnie niższą zawartość badanego składnika w porównaniu z odmianą Monako i Parthenon pomimo, że różnice w wartościach średnich między odmianami były nieznaczne.

Podobne zależności wykazano w ilości ekstraktu. Odmiana CBR posiadała istotnie niższą jego zawartość w porównaniu z odmianą Monako i Parthenon. Średnia zawartość ekstraktu w badanych odmianach wynosiła 8,23°Brix (śr. z trzech lat), a wahała się od 7,25°Brix (CBR 2011 r.) do 9,32°Brix (Parthenon 2013 r.).

Kwasowość ogólna mieściła się w wąskim zakresie wartości od 0,14 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ (CBR 2012 r.) do 0,19 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ (CBR 2011 r.), a przeciętnie dla wszystkich odmian wynosiła 0,16 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ (śr. z trzech lat). Najwyższą kwasowością ogólną cechowała się odmiana CBR (0,17 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹, śr. z trzech lat), a najniższą odmiana Parthenon (0,15 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹, śr. z trzech lat).

Średnie stężenie kwasu askorbinowego w badanych odmianach wynosiło 85,13

mg/100g śm. (śr. z trzech lat), a jego zakres zawartości wahał się od 75,25 mg/100g śm. (CBR 2012 r.) do 90,74 mg/100g śm. (Monako 2011 r. i Parthenon 2011 r.). Odmiany Parthenon i Monako wykazywały istotnie wyższą zawartość badanego składnika w porównaniu z pozostałymi odmianami.

Odmiana Parthenon (pH=6,40, śr. z trzech lat) przyjmowała istotnie wyższą wartość pH w porównaniu do odmiany CBR (pH=6,32, śr. z trzech lat).

Tabela 27. Skład chemiczny różnych odmian brokułu zwyczajnego

Odmiana	Rok	Sucha masa [%]	Ekstrakt [°Brix]	Kwasowość ogólna [g kwasu jabłkowego 100g ⁻¹]	Kwas askorbinowy [mg/100g]	pH
CBR	2011	9,37	7,25	0,19	82,74	6,37
	2012	9,41	7,39	0,14	75,25	6,29
	2013	9,37	7,27	0,17	82,85	6,29
	$\bar{x}$	9,38a	7,30a	0,17a	80,28a	6,32a
Grand Prix	2011	9,59	7,87	0,17	82,74	6,36
	2012	9,49	7,51	0,16	86,04	6,41
	2013	9,77	9,16	0,16	82,19	6,41
	$\bar{x}$	9,62abc	8,18abc	0,16a	83,66a	6,39ab
Monako	2011	10,29	9,02	0,15	90,74	6,31
	2012	9,56	8,02	0,16	87,01	6,38
	2013	10,22	9,05	0,16	87,02	6,41
	$\bar{x}$	10,02b	8,70b	0,16a	88,26b	6,37ab
Parthenon	2011	10,01	8,77	0,15	90,74	6,37
	2012	9,59	8,12	0,15	87,37	6,40
	2013	10,55	9,32	0,16	86,84	6,42
	$\bar{x}$	10,05c	8,74c	0,15a	88,32b	6,40b
Lata	2011	9,82A	8,23A	0,17A	86,74A	6,35A
	2012	9,51A	7,76A	0,15A	83,92A	6,37A
	2013	9,98A	8,70A	0,16A	84,73A	6,38A
	$\bar{x}$	9,77	8,23	0,16	85,13	6,37

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p<0,05)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p<0,05)

W tabeli 29 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością parametrów składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

Analizując wpływ czynników pogodowych w kształtowaniu zawartości podstawowych składników chemicznych, wykazano dodatnią korelację pomiędzy średnią temperaturą dobową a badanymi parametrami, z wyjątkiem wartości pH. Pomiedzy ilością opadów a stężeniem suchej masy i kwasu askorbinowego korelacja miała charakter ujemny. Między ilością opadów a zawartością ekstraktu, kwasowości ogólnej i pH odnotowano korelację dodatnią.

Tabela 28. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi w brokule zwyczajnym

Wyszczególnienie	Sucha masa	Ekstrakt	Kwasowość ogólna	Kwas askorbinowy	pH
Średnia temperatura dobową	0,332	0,116	0,933	0,992	-0,882
Średnia suma opadów	-0,693	0,516	0,998	-0,955	0,609

4.5.5. Skład chemiczny pomidora zwyczajnego

Wyniki analiz składu chemicznego różnych odmian owoców pomidora przedstawiono w tabeli 30. Analiza statystyczna wyników pomiędzy latami nie wykazała istotnych różnic ($p > 0,05$) w stosunku do badanych wyróżników chemicznych. Wykazano natomiast istotną ($p < 0,05$) zależność wartości badanych wyróżników od odmiany, z wyjątkiem poziomu pH. Odmiany pochodzące z zbiorów w 2013 r. charakteryzowały się wyższą zawartością suchej masy, ekstraktu i kwasu askorbinowego niż odmiany zebrane w latach 2011 – 2012 r. Najwyższa kwasowość ogólna była charakterystyczna dla odmian zebranych w 2011 r., a najwyższy poziom pH cechował odmiany zbierane w 2012 r.

Przeciętnie zawartość suchej masy dla badanych odmian wynosiła 6,04% (śr. z trzech lat), a jej zakres zawartości wahał się od 5,21% (Faustyna 2012 r.) do 6,93% (Hektor 2013 r.). Odmiana Hektor wykazywała istotnie wyższą zdolność do gromadzenia suchej masy w surowcu w porównaniu z odmianą Faustyna.

Zawartość ekstraktu wynosiła od 4,83°Brix (Faustyna 2011 r.) do 6,13°Brix (Hektor 2013 r.) natomiast średnio było go we wszystkich odmianach 5,55°Brix (śr. z trzech lat). Odmiana Faustyna wykazywała istotnie niższą zawartość ekstraktu w porównaniu z odmianą Hektor i Promyk.

Kwasowość ogólna owoców pomidora w zależności od odmiany kształtowała się na poziomie od 0,28 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ (Hektor 2013 r.) do 0,35 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ (Faustyna 2012 r.), a średnio wynosiła 0,31 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ (śr. z trzech lat). Kwasowość ogólna odmiany Faustyna była istotnie wyższa w porównaniu z pozostałymi odmianami.

Ilość kwasu askorbinowego mieściła się w wąskim zakresie od 9,54 mg/100g śm. (Faustyna 2011 r.) do 10,25 mg/100g śm. (Hektor 2013 r.), przy średniej zawartości dla wszystkich odmian 9,87 mg/100g śm. (śr. z trzech lat). Odmiana Hektor odznaczała się istotnie wyższą zawartością badanego składnika w porównaniu z odmianą Faustyna i Magnus.

Wśród badanych odmian najwyższym poziomem pH charakteryzowała się odmiana Magnus (pH=4,63, śr. z trzech lat), a najniższym odmiana Promyk (pH=4,57, śr. z trzech lat).

W tabeli 31 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością parametrów składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

Analizując wpływ czynników pogodowych w kształtowaniu zawartości wyróżników składu chemicznego, wykazano dodatnią korelację pomiędzy średnią temperaturą dobową a badanymi parametrami, z wyjątkiem kwasowości ogółem i wartości pH. Pomiedzy ilością opadów a stężeniem ocenianych parametrów wykazano korelację ujemną, z wyjątkiem kwasowości ogólnej i wartości pH.

Tabela 29. Skład chemiczny różnych odmian pomidora zwyczajnego

Odmiana	Rok	Sucha masa [%]	Ekstrakt [°Brix]	Kwasowość ogólna [g kwasu jabłkowego 100g ⁻¹]	Kwas askorbinowy [mg/100g]	pH
Faustyna	2011	5,68	4,83	0,34	9,54	4,61
	2012	5,21	5,31	0,35	9,67	4,60
	2013	5,92	5,32	0,34	9,66	4,52
	$\bar{x}$	5,60a	5,15a	0,34a	9,62a	4,58a
Hektor	2011	6,65	5,81	0,29	9,95	4,65
	2012	6,84	5,68	0,29	10,17	4,66
	2013	6,93	6,13	0,28	10,25	4,50
	$\bar{x}$	6,81b	5,87b	0,29b	10,12b	4,60a
Magnus	2011	5,63	5,26	0,32	9,55	4,62
	2012	5,28	5,37	0,30	9,71	4,63
	2013	6,45	5,41	0,30	9,84	4,63
	$\bar{x}$	5,79ab	5,35ab	0,31b	9,70a	4,63a
Promyk	2011	5,65	5,85	0,33	9,82	4,55
	2012	5,76	5,59	0,30	10,04	4,58
	2013	6,47	6,02	0,30	10,18	4,58
	$\bar{x}$	5,96ab	5,82b	0,31b	10,01ab	4,57a
Lata	2011	5,90A	5,44A	0,32A	9,72A	4,61A
	2012	5,77A	5,49A	0,31A	9,90A	4,62A
	2013	6,44A	5,72A	0,31A	9,98A	4,56A
	$\bar{x}$	6,04	5,55	0,31	9,87	4,59

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p<0,05)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p<0,05)

Tabela 30. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami meteorologicznymi w pomidorze zwyczajnym

Wyszczególnienie	Sucha masa	Ekstrakt	Kwasowość ogólna	Kwas askorbinowy	pH
Średnia temperatura dobową	0,800	0,958	-0,832	0,960	-0,816
Średnia suma opadów	-0,916	-0,998	0,683	-0,871	0,927

4.6. Właściwości przeciwutleniające badanych gatunków warzyw w latach 2011 – 2013

4.6.1. Właściwości przeciwutleniające fasoli szparagowej

Wyniki z analizy aktywności przeciwutleniającej przeprowadzonej metodą ABTS, DPPH i ORAC przedstawiono w tabeli 32. Właściwości przeciwutleniające strąków fasolki szparagowej mierzone metodą ABTS^{•+} wynosiły od 82,56 mg GA/100g sm. (Arkana 2013 r.) do 92,06 mg GA/100g sm. (Korona 2013 r.), metodą DPPH od 190,39 mg GA/100g sm. (Urania 2011 r.) do 265,00 mg GA/100g sm. (Ekskalibur 2011 r.), a metodą ORAC od 51,98 mg wit. C/100g sm. (Bogatka 2013 r.) do 229,37 mg wit. C/100g sm. (Ekskalibur 2011 r.). Przeciętnie aktywność badanych odmian wynosiła 87,94 mg GA/100g sm. (ABTS^{•+}), 228,40 mg GA/100g sm. (DPPH) i 114,52 mg wit. C/100g sm. (ORAC). Strąki odmian zbierane w 2011 r. charakteryzowały się najwyższą zdolnością do redukcji wolnych rodników (ABTS^{•+}, DPPH) oraz najwyższą zdolnością pochłaniania wolnych rodników tlenowych (ORAC). Strąki pochodzące ze zbiorów w 2013 r. cechowały się natomiast najniższą zdolnością do redukcji wolnych rodników (ABTS^{•+}, DPPH), a strąki zebrane w 2012 r. wykazały najniższą zdolność pochłonięcia RFT przez przeciwutleniacze (ORAC). Wśród porównywalnych odmian, odmiany Paulinera, Korona i Ekskalibur, niezależnie od zastosowanej metody pomiaru wykazywały najwyższe aktywności przeciwutleniające, natomiast Arkana i Urania – najniższe.

Tabela 31. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian fasoli szparagowej

Odmiana	Rok	ABTS	DPPH	ORAC
		mg GA/100g sm.		mg wit. C/100g sm.
1	2	3	4	5
Arkana	2011	85,95	212,69	77,24
	2012	87,00	203,90	78,34
	2013	82,56	194,99	53,06
	$\bar{x}$	85,17a	203,86a	69,55a
Bartava	2011	87,53	237,64	109,86
	2012	85,14	196,34	74,25
	2013	86,25	198,09	108,00
	$\bar{x}$	86,31a	210,69ab	97,37a
Bogatka	2011	89,90	239,85	106,06
	2012	85,10	199,05	74,70
	2013	82,87	194,42	51,98
	$\bar{x}$	85,96a	211,11ab	77,58a

Tabela 32. cd.

1	2	3	4	5
Delfina	2011	89,23	238,89	109,60
	2012	89,11	239,52	127,78
	2013	89,30	240,75	109,75
	$\bar{x}$	89,21b	239,72b	115,71ab
Ekskalibur	2011	90,12	265,00	229,37
	2012	90,01	260,66	229,01
	2013	90,10	258,76	106,84
	$\bar{x}$	90,08b	261,47b	188,41b
Eliza	2011	86,22	236,90	88,63
	2012	86,46	237,09	107,97
	2013	88,79	242,31	150,87
	$\bar{x}$	87,16a	238,77b	115,82ab
Erla	2011	89,73	238,52	90,74
	2012	89,88	239,11	107,10
	2013	88,67	243,09	107,96
	$\bar{x}$	89,43b	240,24b	101,93ab
Korona	2011	88,24	239,04	127,01
	2012	86,55	239,00	94,00
	2013	92,06	249,88	227,05
	$\bar{x}$	88,95a	242,64b	149,35ab
Paulinera	2011	89,88	240,43	154,08
	2012	89,91	242,80	154,36
	2013	90,35	245,97	225,91
	$\bar{x}$	90,05b	243,07b	178,12b
Paulista	2011	89,82	238,31	90,93
	2012	89,91	238,50	106,65
	2013	82,91	194,56	61,92
	$\bar{x}$	87,55a	223,79ab	86,50a
Stanley	2011	89,92	248,89	206,70
	2012	88,97	237,11	79,07
	2013	90,00	195,01	72,01
	$\bar{x}$	89,63b	227,00ab	119,26ab
Urania	2011	85,06	190,39	72,09
	2012	86,23	203,89	78,99
	2013	86,20	200,98	72,90
	$\bar{x}$	85,83a	198,42a	74,66a
Lata	2011	88,47A	235,54A	121,86A
	2012	87,85A	228,08A	109,35A
	2013	87,50A	221,57A	112,35A
	$\bar{x}$	87,94	228,40	114,52

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Wyznaczono współczynniki korelacji pomiędzy zawartością związków polifenolowych, polifenoli ogółem, kwasu askorbinowego i warunkami pogodowymi a aktywnością przeciwutleniającą. Wyniki analizy podano jako średnią z lat 2011, 2012 i 2013.

W tabeli 33 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a aktywnością przeciwutleniającą fasolki szparagowej oraz korelację pomiędzy poszczególnymi metodami określania potencjału antyoksydacyjnego. Bardzo wysoka korelacja pomiędzy wyznaczonymi metodami określania potencjału przeciwutleniającego wskazuje na porównywalność i wymienialność zastosowanych metod w określaniu aktywności przeciwutleniającej w warzywie. Wykazano praktycznie pełną zależność pomiędzy całkowitą zawartością związków polifenolowych a aktywnością przeciwutleniającą. Istotną rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej miały flawonole (tab. 33) i kwas askorbinowy (tab. 34), co przekładało się na wysokie współczynniki korelacji.

Tabela 32. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością przeciwutleniającą w fasolce szparagowej

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC	PFO*	Flawonole	Flawony
ABTS	1	0,874	0,814	0,837	0,838	-0,111
DPPH		1	0,861	0,922	0,923	-0,073
ORAC			1	0,976	0,977	-0,004
PFO				1	0,999	0,059
Flawonole					1	0,051
Flawony						1

*PFO – polifenole ogółem

Tabela 33. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w fasolce szparagowej

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Pochodne kwercetyny	0,850	0,926	0,980
Pochodne kemferolu	0,303	0,440	0,453
Pochodne izoramnetyny	0,470	0,598	0,638
Kwas askorbinowy	0,790	0,926	0,868

W tabeli 35 przedstawiono współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w fasolce szparagowej. Ocena wpływu pogody w kształtowaniu poziomu aktywności przeciwutleniającej wykazała praktycznie pełną dodatnią korelację pomiędzy średnią dobową temperaturą a aktywnością przeciwutleniającą oznaczoną metodą ABTS i DPPH. Nie stwierdzono natomiast związku pomiędzy badanymi

cechami dla metody ORAC. Pomiędzy ilością opadów a poziomem aktywności przeciwutleniającej oznaczoną metodą ABTS i DPPH wykazano praktycznie pełną ujemną zależność. Dla metody ORAC korelacja pomiędzy ilością opadów a wartością aktywności przeciwutleniającej miała niski charakter dodatni.

Tabela 34. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w fasolce szparagowej

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Średnia temperatura dobową	0,975	0,994	-0,064
Średnia suma opadów	-0,899	-0,944	0,291

4.6.2. Właściwości przeciwutleniające cebuli zwyczajnej

Wyniki z analizy aktywności przeciwutleniającej przeprowadzonej metodą ABTS, DPPH i ORAC przedstawiono w tabeli 36. Zdolność do redukcji kationorodnika ABTS wynosiła od 63,12 mg GA/100g sm. (Grabowska 2013 r.) do 93,00 mg GA/100g sm. (Błońska 2013 r.), rodniaka DPPH od 161,72 mg GA/100g sm. (Bila 2012 r.) do 318,51 mg GA/100g sm. (Błońska 2013 r.), zaś pochłaniania wolnych rodników tlenowych od 75,89 mg wit. C/100g sm. (Bila 2012 r.) do 189,68 mg wit. C/100g sm. (Błońska 2013 r.). Średnia zdolność do redukcji kationorodnika ABTS badanych odmian wynosiła 78,63 mg GA/100g sm., rodniaka DPPH 238,58 mg GA/100g sm., a średnia zdolność pochłaniania wolnych rodników tlenowych wynosiła 135,13 mg wit. C/100g sm. Odmiany pochodzące ze zbiorów w 2011 r. wykazywały najwyższą aktywność przeciwutleniającą, a w 2012 r. – najniższą. Najwyższe aktywności przeciwutleniające, niezależnie od użutej metody pomiaru, wykazywała odmiana Błońska, natomiast najniższe – Napoleon i Grabowska.

Wyznaczono współczynniki korelacji pomiędzy zawartością związków polifenolowych, polifenoli ogółem, kwasu askorbinowego i warunkami pogodowymi a aktywnością przeciwutleniającą. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

W tabeli 37 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie uzyskano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a aktywnością przeciwutleniającą cebuli zwyczajnej oraz korelację pomiędzy poszczególnymi metodami określania potencjału antyoksydacyjnego. Bardzo wysoka korelacja pomiędzy zastosowanymi metodami określania potencjału przeciwutleniającego wskazuje na porównywalność i uniwersalność

zastosowanych metod w określaniu aktywności przeciwutleniającej w surowcu. Aktywność przeciwutleniająca była ścisłym odzwierciedleniem zawartości związków flawonolowych w warzywie. Również kwas askorbinowy odgrywał istotną rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej o czym świadczą uzyskane współczynniki korelacji (tab. 38).

Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w cebuli zwyczajnej przedstawiono w tabeli 39. Analiza wpływu pogody w kształtowaniu wartości potencjału antyoksydacyjnego wykazała bardzo wysoką dodatnią korelację pomiędzy średnią dobową temperaturą a aktywnością antyoksydacyjną. Pomiedzy ilością opadów a aktywnością przeciwutleniającą stwierdzono natomiast praktycznie pełną zależność ujemną.

Tabela 35. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian cebuli zwyczajnej

Odmiana	Rok	ABTS	DPPH	ORAC
		mg GA/100g sm.		mg wit. C/100g sm.
1	2	3	4	5
Armstrong	2011	83,12	230,84	148,01
	2012	63,49	173,27	83,02
	2013	84,13	174,68	146,99
	$\bar{x}$	76,91a	192,93ac	126,01ab
Bila	2011	88,52	302,95	178,89
	2012	65,09	161,72	75,89
	2013	65,69	203,15	83,23
	$\bar{x}$	73,10a	222,61abc	112,67ab
Błońska	2011	85,68	277,99	170,06
	2012	85,57	277,51	171,99
	2013	93,00	318,51	189,68
	$\bar{x}$	88,08b	291,34bc	177,24a
Cyklop	2011	65,14	225,10	171,01
	2012	84,85	243,00	168,78
	2013	71,12	229,79	87,10
	$\bar{x}$	73,70a	232,63ac	142,30ab
Cymes	2011	84,99	277,34	170,10
	2012	82,34	230,90	146,79
	2013	85,99	279,00	170,12
	$\bar{x}$	84,44a	262,41ac	162,34ab
Grabowska	2011	82,89	230,06	146,01
	2012	65,42	203,06	81,89
	2013	63,12	173,09	76,50
	$\bar{x}$	70,48a	202,07ac	101,47ab
Lorenzos	2011	83,02	231,96	169,94
	2012	71,10	221,09	86,23
	2013	65,34	223,07	118,94
	$\bar{x}$	73,15a	225,37abc	125,04ab

Tabela 36. cd.

1	2	3	4	5
Ławica	2011	85,38	242,87	169,00
	2012	65,65	170,08	76,13
	2013	65,10	173,09	77,00
	$\bar{x}$	72,04a	195,35ac	107,38ab
Majka	2011	83,89	242,65	168,90
	2012	88,95	225,07	178,01
	2013	84,13	231,45	146,94
	$\bar{x}$	85,66a	233,06abc	164,62a
Mission	2011	84,87	273,00	169,42
	2012	65,99	203,14	80,12
	2013	66,00	224,12	120,07
	$\bar{x}$	72,29a	233,42abc	123,20a
Napoleon	2011	72,11	206,04	86,01
	2012	65,11	162,01	75,91
	2013	67,49	162,15	76,11
	$\bar{x}$	68,24ad	176,73ac	79,34b
Petra	2011	83,75	242,89	168,90
	2012	71,22	220,12	86,89
	2013	86,00	277,61	170,77
	$\bar{x}$	80,32a	246,87abc	142,19ab
Polana	2011	72,01	220,10	85,11
	2012	64,22	177,09	84,01
	2013	87,49	301,97	178,24
	$\bar{x}$	74,57a	233,05ac	115,79ab
Polanowska	2011	90,22	310,08	180,09
	2012	88,09	220,87	89,08
	2013	86,33	300,09	175,84
	$\bar{x}$	88,21ac	277,01ab	148,34ab
Stuttgarten Riesen	2011	87,01	300,69	177,09
	2012	88,93	223,08	89,99
	2013	87,06	301,12	180,00
	$\bar{x}$	87,67ac	274,96ab	149,03ab
Torunianka	2011	90,18	309,66	175,01
	2012	64,78	182,00	81,76
	2013	87,88	301,01	178,12
	$\bar{x}$	80,95a	264,22ab	144,96ab
Wama	2011	86,33	300,56	175,78
	2012	87,89	301,31	178,78
	2013	83,50	230,09	142,01
	$\bar{x}$	85,91a	277,32ab	165,52a
Wola	2011	86,08	276,05	178,54
	2012	65,77	204,10	83,74
	2013	86,79	276,41	172,29
	$\bar{x}$	79,55a	252,19abc	144,86ab
Lata	2011	83,07B	261,16B	160,44A
	2012	74,14A	211,08A	106,61B
	2013	78,68AB	243,36AB	138,33A
	$\bar{x}$	78,63	238,53	135,13

Litere a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)Litere A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Tabela 36. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością przeciwutleniającą w cebuli zwyczajnej

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC	PFO*
ABTS	1	0,857	0,896	0,878
DPPH		1	0,858	0,955
ORAC			1	0,878
PFO				1

*PFO – polifenole ogółem

Tabela 37. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w cebuli zwyczajnej

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Pochodne kwercetyny	0,866	0,934	0,856
Pochodne izoramnetyny	0,427	0,492	0,409
Kwas askorbinowy	0,696	0,747	0,715

Tabela 38. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w cebuli zwyczajnej

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Średnia temperatura dobową	0,861	0,886	0,810
Średnia suma opadów	-0,928	-0,945	-0,889

4.6.3. Właściwości przeciwutleniające kapusty brukselki

Wyniki z analizy aktywności przeciwutleniającej przeprowadzonej metodą ABTS, DPPH i ORAC przedstawiono w tabeli 40. Właściwości przeciwutleniające oznaczone metodą ABTS⁺⁺ wynosiły od 61,08 mg GA/100g sm. (Cobus 2011 r.) do 85,58 mg GA/100g sm. (Philemon 2013 r.), a metodą DPPH od 192,21 mg GA/100g sm. (Cobus 2011 r.) do 278,58 mg GA/100g sm. (Philemon 2013 r.) Potencjał ORAC wahał się w granicach od 198,97 mg wit. C/100g sm. (Diablo 2011 r.) do 560,55 mg wit. C/100g sm. (Philemon 2013 r.). Średnia zdolność do redukcji kationorodnika ABTS badanych odmian wynosiła 73,07 mg GA/100g sm., a rodniaka DPPH – 231,54 mg GA/100g sm. Wartość potencjału ORAC ocenianych odmian wynosiła średnio 393,84 mg wit. C/100g sm. Warzywa pochodzące ze zbiorów w 2013 r. charakteryzowały się najwyższą aktywnością przeciwutleniającą wobec

wszystkich zastosowanych metod pomiaru, natomiast w 2011 r. – najniższą. Spośród badanych odmian Philemon i Brilliant wykazywały, bez względu na zastosowaną metodę pomiaru, najwyższe aktywności przeciwutleniające, natomiast Cobus i Aurelius – najniższe.

Tabela 39. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian kapusty brukselki

Odmiana	Rok	ABTS	DPPH	ORAC
		mg GA/100g sm.		mg wit. C/100g sm.
Aurelius	2011	61,87	194,00	219,17
	2012	66,22	227,69	312,01
	2013	68,17	228,43	336,03
	$\bar{x}$	65,42a	216,71a	289,07a
Briliant	2011	78,08	233,18	447,02
	2012	80,60	239,10	500,55
	2013	80,54	243,02	512,01
	$\bar{x}$	79,74b	238,43b	486,53b
Cobus	2011	61,08	192,21	217,69
	2012	63,70	194,70	314,99
	2013	63,56	202,38	378,37
	$\bar{x}$	62,78a	196,43a	303,68a
Diablo	2011	70,88	232,87	198,97
	2012	80,07	245,10	400,05
	2013	81,01	239,00	406,53
	$\bar{x}$	77,32b	238,99b	335,15a
Philemon	2011	69,54	253,12	551,65
	2012	85,09	268,00	551,99
	2013	85,58	278,58	560,55
	$\bar{x}$	80,07b	266,57c	554,73b
Lata	2011	68,27A	221,07A	326,90A
	2012	75,14A	234,92A	415,92A
	2013	75,77A	238,28A	438,70A
	$\bar{x}$	73,07	231,43	393,84

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Wyznaczono współczynniki korelacji pomiędzy zawartością związków polifenolowych, polifenoli ogółem, kwasu askorbinowego i warunkami pogodowymi a aktywnością przeciwutleniającą. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

W tabeli 41 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie otrzymano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a aktywnością przeciwutleniającą kapusty brukselki oraz korelację pomiędzy poszczególnymi metodami określania potencjału antyoksydacyjnego. Praktycznie pełna zależność pomiędzy zastosowanymi metodami określania potencjału przeciwutleniającego wskazuje na porównywalność i uniwersalność

metody DPPH, ABTS i ORAC w określaniu potencjału aktywności przeciwutleniającej w surowcu. Uzyskane współczynniki korelacji świadczą o praktycznie pełnej zależności między całkowitą zawartością związków polifenolowych a aktywnością przeciwutleniającą. Decydującą rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej miały związki flawonolowe, na co wskazują współczynniki korelacji pomiędzy aktywnością a stężeniem związków flawonolowych. W mniejszym stopniu znaczenie mają tu niezidentyfikowane pochodne, a w dalszej kolejności kwasy fenolowe. Kwas askorbinowy odgrywał także istotną rolę w kształtowaniu aktywności przeciwutleniającej o czym świadczą uzyskane współczynniki korelacji (tab. 42).

Tabela 40. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością przeciwutleniającą w kapuście brukselce

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC	PFO*	Flawonole	Fenolokwasy	NZ*
ABTS	1	0,910	0,951	0,959	0,905	0,515	0,842
DPPH		1	0,929	0,989	0,994	0,230	0,586
ORAC			1	0,965	0,938	0,383	0,809
PFO				1	0,983	0,346	0,693
Flawonole					1	0,167	0,614
Fenolokwasy						1	0,561
NZ							1

*PFO – polifenole ogółem, NZ – niezidentyfikowane związki

Tabela 41. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w kapuście brukselce

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Kwas chlorogenowy	0,899	0,895	0,778
Estry kwasu synapowego i choliny	0,152	0,174	0,159
Pochodne kwercetyny	0,958	0,987	0,976
Pochodne kemferolu	0,768	0,961	0,826
Kwas askorbinowy	0,985	0,964	0,968

W tabeli 43 przedstawiono współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w kapuście brukselce. Ocena wpływu pogody w kształtowaniu poziomu aktywności przeciwutleniającej wykazała praktycznie pełną dodatnią zależność pomiędzy średnią dobową temperaturą a aktywnością przeciwutleniającą.

Stwierdzono bardzo wysoką ujemną korelację pomiędzy ilością opadów a aktywnością przeciwutleniającą oznaczoną metodą ABTS i DPPH. Wobec metody ORAC zależność pomiędzy badanymi cechami miała znaczący charakter ujemny.

Tabela 42. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w kapuście brukselce

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Średnia temperatura dobową	0,979	0,995	0,985
Średnia suma opadów	-0,891	-0,836	-0,661

4.6.4. Właściwości przeciwutleniające brokułu zwyczajnego

Wyniki z analizy aktywności przeciwutleniającej przeprowadzonej metodą ABTS, DPPH i ORAC przedstawiono w tabeli 44. Zdolność do redukcji kationorodnika ABTS wynosiła od 72,64 mg GA/100g sm. (Monako 2012 r.) do 80,60 mg GA/100g sm. (Monako 2011 r.), a rodnika DPPH od 148,81 mg GA/100g sm. (Monako 2012 r.) do 230,13 mg GA/100g sm. (Monako 2013 r.). Potencjał ORAC mieścił się w przedziale od 90,08 mg wit. C/100g sm. (CBR 2012 r.) do 160,00 mg wit. C/100g sm. (Monako 2011 r.). Przeciętnie aktywność badanych odmian wynosiła: 77,22 mg GA/100g sm. (ABTS), 188,08 mg GA/100g sm. (DPPH) i 129,57 mg wit. C/100g sm. (ORAC). Odmiany pochodzące ze zbiorów w 2013 r. charakteryzowały się najwyższą aktywnością wobec kationorodnika ABTS i rodnika DPPH, zaś najwyższy potencjał ORAC wykazywały odmiany zebrane w 2011 r. Niezależnie od zastosowanej metody pomiaru, najniższe właściwości przeciwutleniające ocenianych odmian odnotowano w odmianach pochodzących z zbiorów w 2012 r. Wśród badanych odmian, niezależnie od zastosowanej metody pomiaru, najwyższe aktywności przeciwutleniające wykazywała odmiana Parthenon, a najniższe – CBR.

Wyznaczono współczynniki korelacji pomiędzy zawartością związków polifenolowych, polifenoli ogółem, kwasu askorbinowego i warunkami pogodowymi a aktywnością przeciwutleniającą. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

W tabeli 45 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie otrzymano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a aktywnością przeciwutleniającą brokułu zwyczajnego oraz korelację pomiędzy określonymi metodami określania potencjału antyoksydacyjnego. Bardzo wysokie współczynniki korelacji pomiędzy zastosowanymi

metodami określania potencjału przeciwutleniającego wskazują na porównywalność i uniwersalność zastosowanych metod w tworzeniu aktywności przeciwutleniającej w warzywie. Stwierdzono praktycznie pełną zależność pomiędzy całkowitą zawartością polifenoli a aktywnością przeciwutleniającą. Decydującą rolę w tworzeniu aktywności przeciwutleniającej w brokule miały fenolokwasy, a w dalszej kolejności flawonole, na co wskazują otrzymane współczynniki korelacji. Kwas askorbinowy odgrywał istotną rolę w kształtowaniu aktywności przeciwutleniającej w warzywie o czym świadczą otrzymane współczynniki korelacji (tab. 46).

W tabeli 47 przedstawiono współczynniki korelacji jakie uzyskano pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w brokule zwyczajnym. Ocena wpływu pogody w kształtowaniu poziomu aktywności przeciwutleniającej wykazała dodatnią korelację pomiędzy średnią dobową temperaturą a aktywnością przeciwutleniającą. Wobec metody ABTS korelacja wykazała zależność znaczącą, wobec DPPH istotną, a wobec ORAC bardzo dużą. Pomiedzy ilością opadów a aktywnością przeciwutleniającą stwierdzono dodatnią korelację. Dla metody ABTS i DPPH była ona bardzo wysoka, a dla metody ORAC praktycznie pełna.

Tabela 43. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian brokułu zwyczajnego

Odmiana	Rok	ABTS	DPPH	ORAC
		mg GA/100g sm.		mg wit. C/100g sm.
CBR	2011	73,46	150,98	114,93
	2012	73,01	148,87	90,08
	2013	73,56	154,80	115,85
	$\bar{x}$	73,34a	151,55a	106,95a
Grand Prix	2011	78,96	198,23	150,10
	2012	77,84	182,36	115,09
	2013	77,91	182,41	115,10
	$\bar{x}$	78,24b	187,67ab	126,76a
Monako	2011	80,60	230,05	160,00
	2012	72,64	148,81	90,15
	2013	80,44	230,13	153,89
	$\bar{x}$	77,89b	203,00b	134,68a
Parthenon	2011	78,91	202,39	148,57
	2012	78,92	199,01	148,04
	2013	80,40	228,91	153,01
	$\bar{x}$	79,41b	210,10b	149,87a
Średnia	2011	77,98A	195,41A	143,40A
	2012	75,60A	169,76A	110,84A
	2013	78,08A	199,06A	134,46A
	$\bar{x}$	77,22	188,08	129,57

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Tabela 44. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością przeciwutleniającą w brokule zwyczajnym

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC	PFO*	Flawonole	Fenolokwasy
ABTS	1	0,956	0,929	0,959	0,734	0,977
DPPH		1	0,966	0,999	0,860	0,989
ORAC			1	0,971	0,932	0,931
PFO				1	0,864	0,988
Flawonole					1	0,775
Fenolokwasy						1

*PFO – polifenole ogółem

Tabela 45. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w brokule zwyczajnym

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Kwas chlorogenowy	0,442	0,606	0,742
Kwas neochlorogenowy	0,541	0,661	0,809
Kwas 2,3-O-dikawowo-tartarowy	0,578	0,761	0,829
Estry kwasu synapnowego i choliny	0,978	0,985	0,923
Pochodne kwercetyny	0,737	0,818	0,930
Pochodne izoramnetyny	0,772	0,850	0,950
Pochodne kemferolu	0,460	0,699	0,636
Kwas askorbinowy	0,846	0,965	0,931

Tabela 46. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w brokule zwyczajnym

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Średnia temperatura dobową	0,602	0,536	0,813
Średnia suma opadów	0,878	0,837	0,981

4.6.5. Właściwości przeciwutleniające pomidora zwyczajnego

Wyniki z analizy aktywności przeciwutleniającej przeprowadzonej metodą ABTS, DPPH i ORAC przedstawiono w tabeli 48. Właściwości przeciwutleniające owoców pomidora zwyczajnego mierzone metodą ABTS⁺⁺ wynosiły od 9,08 mg GA/100g sm. (Faustyna 2013 r.) do 11,91 mg GA/100g sm. (Promyk 2013 r.), metodą DPPH od 35,09 mg

GA/100g sm. (Promyk 2012 r.) do 40,39 mg GA/100g sm. (Promyk 2013 r.), a metodą ORAC od 48,32 mg wit. C/100g sm. (Magnus 2011 r.) do 75,38 mg wit. C/100g sm. (Promyk 2013 r.). Przeciętnie aktywność badanych odmian wynosiła: 10,37 mg GA/100g sm. (ABTS^{•+}), 37,82 mg GA/100g sm. (DPPH) i 59,65 mg wit. C/100g sm. (ORAC). Najwyższą aktywnością wobec zastosowanych metod pomiaru charakteryzowały się owoce odmian zebrane w 2013 r., a najniższą w 2012 r. Spośród badanych odmian, niezależnie od zastosowanej metody pomiaru, odmiana Hektor wykazywała najwyższe właściwości przeciwutleniające, zaś Faustyna i Magnus – najniższe.

Tabela 47. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian pomidora zwyczajnego

Odmiana	Rok	ABTS	DPPH	ORAC
		mg GA/100g sm.	mg wit. C/100g sm.	
Faustyna	2011	11,06	38,88	61,29
	2012	9,64	35,87	51,88
	2013	9,08	38,07	58,41
	$\bar{x}$	9,93a	37,61a	57,19a
Hektor	2011	10,99	38,88	58,76
	2012	10,46	39,52	61,13
	2013	11,41	39,37	71,41
	$\bar{x}$	10,95a	39,26a	63,77a
Magnus	2011	9,12	35,10	48,32
	2012	9,56	35,75	53,91
	2013	11,56	38,96	71,30
	$\bar{x}$	10,08a	36,60a	57,84a
Promyk	2011	10,35	38,00	53,01
	2012	9,32	35,09	51,00
	2013	11,91	40,39	75,38
	$\bar{x}$	10,53a	37,83a	59,80a
Lata	2011	10,38A	37,72A	55,35A
	2012	9,75A	36,56A	54,48A
	2013	10,99A	39,20A	69,13B
	$\bar{x}$	10,37	37,82	59,65

Litery a, b, c ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C ... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Wyznaczono współczynniki korelacji pomiędzy zawartością związków polifenolowych, polifenoli ogółem, kwasu askorbinowego i warunkami pogodowymi a aktywnością przeciwutleniającą. Wyniki analizy przedstawiono w postaci średniej z lat 2011, 2012 i 2013.

W tabeli 49 przedstawiono współczynniki korelacji, jakie otrzymano pomiędzy zawartością związków polifenolowych a aktywnością przeciwutleniającą w pomidorze zwyczajnym oraz korelację pomiędzy określonymi metodami wyznaczania potencjału

antyoksydacyjnego. Bardzo wysokie współczynniki korelacji pomiędzy zastosowanymi metodami określania potencjału przeciwutleniającego, wskazują na porównywalność i wymienialność użytych metod w określaniu aktywności przeciwutleniającej w surowcu. Wykazano bardzo dużą zależność pomiędzy całkowitą zawartością polifenoli a aktywnością przeciwutleniającą, o czym świadczą uzyskane współczynniki korelacji. Decydującą rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej miały flawonole, a w dalszej kolejności fenolokwasy co przekładało się na wysokie współczynniki korelacji. Wysoki współczynnik korelacji pomiędzy zawartością kwasu askorbinowego a aktywnością przeciwutleniającą dowodzi, że związek ten ze względu na dużą zawartość odpowiadał za kształtowanie potencjału aktywności przeciwutleniającej owoców pomidora (tab. 50).

Tabela 48. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością przeciwutleniającą w pomidorze zwyczajnym

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC	PFO*	Flawonole	Fenolokwasy	Flawanole
ABTS	1	0,847	0,981	0,850	0,982	0,795	0,033
DPPH		1	0,890	0,995	0,916	0,780	0,532
ORAC			1	0,876	0,965	0,893	0,088
PFO				1	0,927	0,721	0,550
Flawonole					1	0,754	0,216
Fenolokwasy						1	0,035
Flawanole							1

*PFO – polifenole ogółem

Tabela 49. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w pomidorze zwyczajnym

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Pochodne kwercetyny	0,977	0,919	0,959
3-O-rutynozyd kwercetyny	0,950	0,870	0,916
Pochodne kemferolu	0,884	0,655	0,916
Kwas chlorogenowy	-0,207	0,319	-0,052
Naringenina	0,033	0,532	0,088
Kwas askorbinowy	0,980	0,787	0,924

W tabeli 51 przedstawiono współczynniki korelacji jakie uzyskano pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w owocach pomidora

zwyczajnego. Ocena wpływu pogody w kształtowaniu wartości aktywności przeciwutleniającej wykazała dodatnią korelację pomiędzy średnią temperaturą dobową a aktywnością przeciwutleniającą. Dla metody ABTS korelacja wykazała zależność istotną, dla DPPH znaczącą, a dla metody ORAC zależność ta była bardzo duża. Pomiedzy ilością opadów a aktywnością przeciwutleniającą stwierdzono korelację o charakterze ujemnym. Dla metody ABTS i DPPH korelacja pomiędzy analizowanymi cechami była wysoka, a dla metody ORAC praktycznie pełna.

Tabela 50. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością przeciwutleniającą w pomidorze zwyczajnym

Wyszczególnienie	ABTS	DPPH	ORAC
Średnia temperatura dobową	0,547	0,611	0,871
Średnia suma opadów	-0,724	-0,776	-0,960

5. DYSKUSJA WYNIKÓW

5.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013

Porównanie zawartości związków bioaktywnych, w analizowanych odmianach z danymi dostępnymi w literaturze jest niełatwe z kilku względów. Po pierwsze, zawartość polifenoli, skład chemiczny, zawartość kwasu askorbinowego i aktywność przeciwutleniająca zależą od wielu czynników, w tym, warunków uprawowych, środowiskowych i klimatycznych panujących w danym rejonie, jakości surowca i jego stopnia dojrzałości, czasu wykonywania zbioru i rodzaju zabiegów pozbiorczych. Ważnym czynnikiem utrudniającym bezpośrednie porównanie wyników zawartości polifenoli jest rodzaj i zakres stosowanych metod analitycznych. W wielu pracach analizujących zawartość polifenoli stosowana jest technika wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fotodiodowym, UV – Vis lub fluoroscencyjnym. Nierzadko zdarza się, że badacze przy analizach ilościowych stosują ograniczoną ilość substancji wzorcowych, skutkiem czego wynik końcowy prezentowany jest jako ekwiwalent wybranych związków. Są też autorzy, którzy identyfikują tylko te związki dla, których posiadają substancje wzorcowe lub ograniczają się oni tylko do wybranej grupy polifenoli, co nie przedstawia pełnego profilu analizowanych odmian. Kolejnym ważnym czynnikiem utrudniającym bezpośrednie porównanie wyników jest sposób prezentowania wyników badań w przeliczeniu na suchą masę bądź świeżą masę lub wielkość analizowanej próbki. Dodatkową trudnością w porównywaniu wyników ma sposób prowadzenia ekstrakcji materiału roślinnego. Stosowane są ekstrahenty o odmiennym składzie pH, a proces ekstrakcji może być wykonywany w różnej temperaturze i w różnym czasie (60).

Pomimo dużych różnic w profilu ilościowym związków polifenolowych, składzie chemicznym, zawartości kwasu askorbinowego i aktywności przeciwutleniającej pomiędzy odmianami, badacze są zgodni, że warunki klimatyczne panujące w okresie wzrostu i dojrzewania surowca mają decydujący wpływ na kształtowanie zawartości powyższych parametrów. Dokonując porównania wyników badań własnych z innymi odmianami uprawianymi w różnych warunkach klimatycznych, można stwierdzić, że zawartość polifenoli, podstawowych składników chemicznych, kwasu askorbinowego i aktywności

przeciwutleniającej w badanych odmianach mieści się w pewnym przyjętym zakresie obejmującym szeroką gamę odmian.

5.1.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w badanych gatunkach warzyw

Korzystny wpływ warzyw na zdrowie człowieka związany jest z obecnością w nich substancji aktywnych, przede wszystkim związków polifenolowych. Do najważniejszych przejawów aktywności biologicznej polifenoli można zaliczyć: właściwości przeciwutleniające, ochronne właściwości w stosunku do naczyń włosowatych i zdolność hamowania rozwoju istniejących zmian nowotworowych (49, 58, 59, 125). Gatunki warzyw badane w ramach niniejszej pracy są największą i równocześnie najpowszechniej spożywaną grupą roślin w Polsce, Europie i na świecie. W związku z tym, że są spożywane z dużą częstotliwością, mogą stać się decydującym źródłem składników odżywczych i bioaktywnych w codziennej diecie człowieka.

Rodzaj związków polifenolowych jest z zasady charakterystyczny i taki sam w obrębie danego gatunku rośliny, co jest konsekwencją genetycznych uwarunkowań rośliny. Natomiast zawartość i stosunek występowania określonych związków mogą wykazywać duże zróżnicowanie wśród przedstawicieli tego samego gatunku. Główną przyczyną tych różnic są przede wszystkim czynniki agrotechniczne (np. warunki uprawy, nawożenie), środowisko bytowania rośliny (np. nawodnienie, nasłonecznienie), czynniki odmianowe (rodzaj i odmiana) czy stopień dojrzałości (4, 126). Na podstawie trzyletnich badań własnych na wybranych gatunkach warzyw i ich różnych odmianach można stwierdzić, że powyższe czynniki mogą wpływać na różnice ilościowe związków polifenolowych w warzywach, zaś różnice jakościowe mogą zależeć tylko od czynników genetycznych. Prezentowane wyniki badań własnych wskazują, iż to odmiana jest czynnikiem istotnie determinującym zawartość skład chemiczny warzyw, w tym zawartość związków polifenolowych. Również warunki pogodowe, temperatura powietrza i ilości opadów miały wpływ na kształtowanie zawartości związków polifenolowych w warzywach.

Skład jakościowy profilu polifenolowego warzyw, zaprezentowany w niniejszym opracowaniu, znajduje potwierdzenie, z małymi wyjątkami, w danych literaturowych. Spośród badanych warzyw, cebula zwyczajna charakteryzowała się najuboższym profilem polifenoli, który reprezentowany był wyłącznie przez związki flawonolowe. W strąkach

fasolki szparagowej stwierdzono obecność związków flawonolowych i flawonów, podczas gdy w warzywach kapustnych – związków flawonolowych i kwasów fenolowych. Najbogatszym profilem związków polifenolowych charakteryzowały się owoce pomidora zwyczajnego. We frakcji polifenolowej owoców pomidora stwierdzono obecność związków flawonolowych, kwasów fenolowych i flawanonów. Najwyższą zawartością związków biologicznie aktywnych w badanych latach odznaczały się brokuł zwyczajny > cebula zwyczajna > kapusta brukselka > fasolka szparagowa > pomidor zwyczajny. Brokuł zwyczajny w porównaniu do pozostałych badanych warzyw charakteryzował się istotnie wyższą zawartością związków polifenolowych. Wyniki badań własnych pokrywają się z wynikami prezentowanymi przez Kevers i in. (127), którzy analizowali zawartość związków polifenolowych w najczęściej konsumowanych warzywach w Belgii. Najbogatszym źródłem związków polifenolowych według Kevers i in. (127) jest brokuł zwyczajny, a najuboższym – fasolka szparagowa i pomidor zwyczajny. Z przeglądu danych literaturowych wynika, że warzywa kapustne są surowcem wyjątkowo zasobnym w związki bioaktywne, w tym w związki polifenolowe (85, 128). Chu i in. (129) w swoich badaniach prezentowali pogląd, że wśród dziesięciu powszechnie spożywanych warzyw w Ameryce Północnej, brokuł zwyczajny zawiera najwyższą zawartość związków polifenolowych. Również wysoką zawartość polifenoli w brokule zwyczajnym wykazali w swoich badaniach Tiveron i in. (130) i Ninfali i in. (131). Wymienieni autorzy badali zawartość związków bioaktywnych w popularnych gatunkach warzyw spożywanych w Brazylii (130) i we Włoszech (131). Inne wyniki w zawartości związków polifenolowych w warzywach uprawianych w Indiach otrzymali Kaur i in. (128). Autorzy za surowiec wyjątkowo zasobny w polifenole uznali fasolkę szparagową, a w dalszej kolejności, warzywa kapustne, pomidor zwyczajny i cebulę zwyczajną.

5.1.2. Skład chemiczny badanych gatunków warzyw

W ramach niniejszego opracowania oceniono zawartość podstawowych składników chemicznych: suchą masę, ekstrakt, kwasowość ogólną, kwas askorbinowy i wartość pH. Skład chemiczny warzyw jest jednym z ważniejszych wskaźników decydujących o przydatności surowca do przetwórstwa. Przykładowo, im wyższa jest zawartość suchej masy i ekstraktu, tym warzywo jest lepszym surowcem do produkcji soków i innych przetworów. Zawartość suchej masy jest także ważnym wskaźnikiem dla konsumentów,

ponieważ im wyższe jej stężenie tym wyższa jest zawartość składników odżywczych w surowcu. Duża zawartość kwasowości ogólnej wpływa na trwałość surowca jak i przetworów otrzymanych z niego. Im surowiec bardziej dojrzały tym charakteryzuje się niższą kwasowością (132). Według Zalewska – Korona i in. (132), Kaur i in. (133) i Nicoletto i in. (134) skład chemiczny warzyw zależy w dużej mierze od odmiany i warunków uprawowych, środowiskowych i klimatycznych. W niniejszym opracowaniu, wyróżniki składu chemicznego ocenianych warzyw były istotnie zależne od odmiany i kształtowane przez warunki pogodowe, a ich zawartość w warzywach pokrywała się z wynikami prezentowanymi przez wielu autorów.

Badane gatunki warzyw charakteryzowały się dobrej jakości składem chemicznym, a wyniki badań trzyletnich mogą stanowić podstawę do uszeregowania badanych odmian o powtarzalnej i wysokiej jakości parametrów składu chemicznego z przeznaczeniem do przemysłu przetwórczego.

Wyniki badań Podsędek (85) i Kevers i in. (127) wskazują, iż występują znaczne różnice międzygatunkowe w zawartości kwasu askorbinowego w warzywach. Rozbieżności te mogą wynikać głównie z różnic w genotypach (135, 136) i w warunkach klimatycznych upraw (137). Również czynnik odmianowy istotnie warunkuje stężenie kwasu askorbinowego w warzywach, co potwierdzają liczne badania (133, 138, 139). Ze względu na aktywność witaminową i przeciwutleniającą pożąda się wysokiej zawartości kwasu askorbinowego w warzywach. Według doniesień literaturowych, wyjątkowo bogatym źródłem kwasu askorbinowego są warzywa kapustne (85, 140, 141), zaś gatunkami ubogimi w kwas askorbinowy są cebula zwyczajna i owoce pomidora zwyczajnego (139, 127). Podobne zróżnicowanie wyników zaobserwowano w badaniach własnych.

5.1.3. Właściwości przeciwutleniające badanych gatunków warzyw

Do oceny aktywności przeciwutleniającej badanych gatunków warzyw zastosowano najbardziej popularne testy spektrofotometryczne oparte na wykorzystaniu rodników ABTS i DPPH oraz metodę opartą na pomiarze wpływu przeciwutleniaczy na szybkość procesów utleniania – metoda ORAC. Podczas analizy otrzymanych danych pomiarowych dla badanych warzyw zaobserwowano wysoką korelację pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą wobec metody ABTS, DPPH i ORAC a całkowitą zawartością związków polifenolowych. Współczynnik korelacji między aktywnością przeciwutleniającą a zawartością związków

flawonolowych dla badanych gatunków warzyw wynosił od 0,837 do 0,999. Podobne zjawisko zostało zaobserwowane przez zespoły badawcze analizujące aktywność przeciwutleniającą popularnych gatunków warzyw uprawianych w różnych warunkach klimatycznych (51, 142). W badaniach własnych zaobserwowano, iż związki polifenolowe badanych warzyw wykazywały się wyższym potencjałem przeciwutleniającym niż kwas askorbinowy uważany za silną witaminę antyoksydacyjną. Potwierdzeniem powyższej tezy są wyniki badań *in vitro* prowadzone przez Re i in. (119) i Vinson i in. (143). Z przeglądu danych literaturowych wynika, iż poziom aktywności przeciwutleniającej w warzywach determinowany jest przez czynnik odmianowy i pogodowy (128, 130). Wyniki badań własnych są potwierdzeniem powyższej obserwacji. Aktywność przeciwutleniająca warzyw była przedmiotem badań wielu zespołów badawczych. Analizując wyniki badań prezentowane przez Tiveron i in. (130), Ninfali i in. (131), Kevers i in. (127) i Chu i in. (129) można stwierdzić, iż niezależnie od zastosowanej metody pomiaru aktywności, najwyższym potencjałem antyoksydacyjnym charakteryzują się warzywa kapustne, a w dalszej kolejności warzywa cebulowe, strączkowe i psiankowate. Wyniki powyższych autorów pokrywają się z wynikami badań własnych.

5.2. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w fasolce szparagowej w latach 2011 – 2013

5.2.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w fasolce szparagowej

W wyniku przeprowadzonych analiz chromatograficznych stwierdzono, że związki polifenolowe fasolki szparagowej reprezentowane są przez 2 klasy polifenoli: związki flawonolowe i flawony. Dominującymi związkami były flawonole. Pod kątem udziału poszczególnych aglikonów, największy udział stanowiły pochodne kwercetyny, a w dalszej kolejności pochodne kemferolu i izoramnetyny. Profil pochodnych flawonoli tworzyły głównie rutynozydy > glukuronidy > glukozydy > ramnozydy. Flawony w odróżnieniu od flawonoli charakteryzowały się uboższym profilem – w strąkach występowały jedynie śladowe ilości apigeniny.

Skład jakościowy profilu polifenolowego, zaprezentowany w niniejszym opracowaniu, znajduje potwierdzenie w danych literaturowych. Zidentyfikowano 11

po pochodnych, które zostały wcześniej ustalone w strąkach fasolki szparagowej. Hempel i in. (144) oraz Raab i in. (145) w latach dziewięćdziesiątych metodą HPLC, LC-ES/MS oznaczyli: 3-O-rutynozyd kwercetyny, 3-O-rutynozyd kemferolu, 3-O-glukuronid kwercetyny i 3-O-glukuronid kemferolu, co oprócz 3-O-glukuronidu kemferolu zidentyfikowano w fasolce w niniejszym opracowaniu. Skład jakościowy flawonoli odmian opisywanych w badaniach własnych pokrywa się z mniejszymi wyjątkami ze składem jakościowym odmian badanych przez współczesnych autorów (72), którzy wśród kwercetyny i kemferolu wymieniają dodatkowo izoramnetynę. Abu – Reidah i in. (72) nowoczesną metodą HPLC-ESI-TOF-MS wśród flawonoli oznaczyli ksylozyd, glukuroid, glukozyd, ramnozyd, rutynzyd, i galaktozyd kwercetyny, ksylozyd, glukozyd, glukuronid i rutynozyd kemferolu oraz glukuronid i rutynozyd izoramnetyny, co poza galaktozydem kwercetyny, glukuronidem kemferolu i glukuronidem izoramnetyny oznaczono w badaniach własnych.

Z przeglądu danych literaturowych wynika, że autorzy ograniczają się do oznaczenia jedynie udziału pochodnych kwercetyny i kemferolu w surowcu. Hertog i in. (146) określili: 76,5% kwercetyny i 23,5% kemferolu w strąkach fasolki. Inne wyniki otrzymali Hempel i Böhm (144), którzy oznaczając dwie pochodne kwercetyny i dwie pochodne kemferolu uzyskali następujące udziały poszczególnych związków: 84,9% kwercetyny i 15,1% kemferolu, natomiast Price i in. (147) identyfikując trzy pochodne kwercetyny i trzy pochodne kemferolu otrzymali: 81,5% kwercetyny i 18,5% kemferolu w strąkach. Wyniki badań Ewald i in. (148) oraz Raab i in. (145) pokrywają się z wynikami uzyskanymi przez Hempel i Böhm (144). W badaniach własnych podobnie jak w wynikach badań prezentowanych przez powyższych autorów, w surowcu dominowały pochodne kwercetyny. Udział kwercetyny w strąkach określono na ok. 94%, a kemferolu na 3%. Dodatkowo określono udział jednej zidentyfikowanej pochodnej izoramnetyny, której było średnio 3% w stosunku do pozostałych pochodnych flawonolowych. Średnia zawartość związków flawonolowych w badanych latach dla 12 odmian fasolki szparagowej wynosiła 129,57 mg/100g sm. i była ok. 10-krotnie razy wyższa w porównaniu do stężenia flawonoli w niemieckich odmianach (144). Dominującymi związkami w badanych przez Hempel i Böhm (144) odmianach fasolki szparagowej były 3-O-rutynozyd kwercetyny i 3-O-glukuronid kwercetyny, co było zgodne z wynikami własnymi. Hempel i Böhm (144) oznaczyli stężenia dwóch dominujących pochodnych kwercetyny, podając 10-krotnie razy mniejsze ich stężenie, niż to, które uzyskano w badaniach własnych. Zdaniem wielu autorów kwercetyna i jej pochodne charakteryzują się różnorodną aktywnością biologiczną. Do najważniejszych z nich można zaliczyć: właściwości przeciwutleniające,

immunomodulacyjne, przeciwzapalne, przeciwalergiczne i przeciwbólowe (149, 150, 151). Badania wykazały, że zwiększone spożycie produktów spożywczych bogatych w 3-O-rutynozyd kwercetyny korzystnie wpływa na układ sercowo – naczyniowy. Udowodniono, że związek ten wzmacnia elastyczność naczyń krwionośnych, chroni przed obrzękami i zapaleniem żył, hamuje aktywność enzymu rozkładającego śródbłonek naczyń włosowatych i wpływa na ochronę kolagenu i elastyny – związków budujących naczynia krwionośne. Właściwości bioaktywne 3-O-rutynozydu kwercetyny wpływają ponadto na wzmocnienie odporności organizmu w walce z infekcjami (149) i czynnikami nowotworowymi (150). Pewne dane wskazują, iż związek ten opóźnia starzenie skóry i łuszczenie naskórka oraz przyspiesza gojenie się ran, siniaków i stłuczeń. Dodatkowo stwierdzono jego działanie neuroprotekcyjne w sytuacjach zaburzeń pamięci oraz obumarcia neuronów wywołanych niedokrwieniem mózgu (151). 3-O-rutynozydu kwercetyny stosowany jest w leczeniu retinopatii cukrzycowej (149). Badania naukowe wykazały korzystny wpływ 3-O-glukuronidu kwercetyny w zapobieganiu chorobom układu krążenia i nowotworom. Związek ten nie dopuszcza do przerostu komórek mięśni gładkich naczyń krwionośnych stymulowanych działaniem angiotensyny II (152) oraz odpowiedzialny jest za indukcję apoptozy w komórkach białaczki ludzkiej HL-60 i komórkach Jurkat (153).

Według doniesień literaturowych w skład flawonów fasolki szparagowej wchodzi glukozydy apigeniny i luteoliny (71). W badaniach własnych udało się potwierdzić jedynie obecność glukozydu apigeniny, którego było średnio w badanych latach 0,94 mg/100g sm. Związek ten był także zidentyfikowany w innych warzywach z gatunku *Phaseolus vulgaris* L. Miean i Mohamed (154) określili zawartość apigeniny w groszku zielonym, podając 18-krotnie razy wyższe jej stężenie niż to, które uzyskano w fasolce szparagowej w badaniach własnych. Natomiast zawartość apigeniny określona przez Cao i in. (155) w czerwonej fasolce Kidney odpowiadała zawartości apigeniny oznaczonej w niniejszym opracowaniu. Apigenina wykazuje dużą aktywność biologiczną, która związana jest głównie z jej właściwościami: przeciwutleniającymi, immunomodulacyjnymi, przeciwzapalnymi, antymutagennymi, przeciwcukrzycowymi i przeciwwirusowymi (156). Właściwości bioaktywne apigeniny wpływają na poprawę odporności organizmu w walce z czynnikami nowotworowymi. Badania wskazały, że apigenina ogranicza ryzyko inwazji komórek guza pierwotnego na otaczające tkanki oraz ich migrację do światła naczyń krwionośnych i limfatycznych, którymi są transportowane do odległych miejsc organizmu (157). Badania potwierdziły, że apigenina wspomaga prawidłowe funkcjonowanie układu krążenia, stymuluje system odpornościowy, wykazuje działanie przeciwcukrzycowe, antydepresyjne

i przeczyszczające (156). Niektóre dane donoszą, że związek ten przyczynia się do powstawania komórek nerwowych i rozrost stabilnych połączeń neuronalnych w mózgu wpływając korzystnie w ten sposób na proces uczenia się i zapamiętywania (158). Apigenina rozpatrywana jest jako potencjalny składnik wykorzystywany do produkcji leków stosowanych w leczeniu chorób neurodegeneracyjnych, np. choroby Parkinsona i Alzheimerera (159).

Autorzy badających związki bioaktywne różnych odmian i ekotypów fasolki szparagowej poza flawonolami i flawonami zidentyfikowali i określili stężenia kwasów fenolowych. Były to hydroksylowe pochodne kwasu benzoowego oraz kwasu cynamonowego (72, 130). Abu – Reidah i in. (72) oznaczyli ponadto flawanony oraz izoflawony w strąkach fasolki. W badaniach własnych nie udało się potwierdzić obecności wyżej wymienionych klas związków polifenolowych.

5.2.2. Skład chemiczny fasolki szparagowej

Analiza składu chemicznego wykazała, iż odmiany badane w ramach niniejszej pracy charakteryzowały się wysoką zawartością suchej masy (6,96 – 15,00%), wyrównanym ekstraktem (4,17 – 5,62°Brix), kwasowością ogólną (0,03– 0,06 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹) i poziomem pH (6,40 – 6,66 pH) przy zróżnicowanej i średniej zawartości kwasu askorbinowego w strąkach (10,03 – 19,12 mg/100g śm.).

Wyniki zawartości suchej masy, uzyskane w niniejszym opracowaniu, pokrywają się z wynikami prezentowanymi przez Kosson i in. (160) i Kosson i in. (161). Wymienieni autorzy w fasolce szparagowej uprawianej w warunkach klimatycznych Polski podali stężenie suchej masy na poziomie średnio 9%.

Również otrzymane wyniki zawartości ekstraktu były zgodne z wynikami podanymi przez innych autorów. Beshir i in. (162) w odmianach uprawianych w Etiopii oznaczyli zawartość ekstraktu od 5,41°Brix do 5,57°Brix. Thenmozhi i in. (163) w odmianach indyjskich określili stężenie badanego składnika w wysokości 5,75°Brix, a El-tahan i in. (164) w odmianach egipskich w zakresie 4,37 – 4,60°Brix.

Odmiany fasolki szparagowej uprawiane w rejonach amerykańskich (165) i w rejonach etiopskich (162) charakteryzowały się wyższą kwasowością ogólną (0,07 – 0,09 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹) w porównaniu do odmian badanych w ramach niniejszej pracy.

Wyniki poziomu pH otrzymane w badaniach własnych pokrywają się z wynikami prezentowanymi przez Proulx i in. (165) i Martinez i in. (166). Autorzy dla odmian pochodzących z Ameryki Północnej (165) i z Hiszpanii (166) oznaczyli pH w zakresie od 6,2 do 6,4. Niższe wartości pH w odmianach wyhodowanych w Indiach otrzymali Thenmozhi i in. (163). Autorzy podali wartość badanego składnika w wysokości 5,7.

Zawartość kwasu askorbinowego w badaniach własnych dla odmian rosnących w Polsce mieściły się w wąskim zakresie i pokrywają się z wynikami zawartości kwasu askorbinowego przedstawianymi przez autorów w odmianach wyhodowanych w Polsce (160), Ameryce Północnej (165) i we Włoszech (167). Kosson i in. (160) podają stężenie badanego składnika na poziomie 10,43 mg/100g śm., Proulx i in. (165) od 12,7 mg/100g śm. do 13,8 mg/100g śm., a Favell (167) od 12 mg/100g śm. do 15 mg/100g śm. Niskie wyniki zawartości kwasu askorbinowego w fasolce przedstawiają inne zespoły badawcze. El-tahan i in. (164) podają maksymalną zawartość badanego składnika w odmianach z rejonów egipskich w wysokości 6 mg/100g śm., natomiast Ismail i in. (168) w odmianach uprawianych w Malezji – 2,56 mg/100g śm.

5.2.3. Właściwości przeciwutleniające fasolki szparagowej

Autorzy badający warzywa z gatunku *Phaseolus vulgaris* L. stwierdzają ich średnią aktywność przeciwutleniającą. Hanis i in. (169) między warzywami z gatunku *Phaseolus vulgaris* L. z rejonów Malezji oznaczyli 4-krotne (ABTS) i 14,5-krotne (DPPH) różnice w wysokości potencjału przeciwutleniającego, a Wu i in. (170) w warzywach pochodzących z Ameryki Północnej ok. 3-krotne (ORAC). Autorzy badający różne odmiany i ekotypy fasoli zwyczajnej otrzymywali bardzo szerokie zakresy zawartości aktywności przeciwutleniającej (168, 171). Fasolka szparagowa na tle innych warzyw wyróżnia się niską aktywnością przeciwutleniającą, co potwierdzają wyniki badań Tiveron i in. (130) i Chun i in. (172).

W badaniach własnych stwierdzono porównywalne stężenie aktywności przeciwutleniającej między badanymi odmianami w stosunku do redukcji kationorodnika ABTS, blisko półtorakrotną różnicę między odmianami w aktywności w stosunku do rodników DPPH oraz blisko cztero i półkrotną różnicę w zdolności do pochłaniania wolnych rodników tlenowych. Otrzymane wyniki wysokości aktywności przeciwutleniającej były zgodne z wynikami podanymi przez innych autorów, którzy oznaczali aktywność w całych strąkach jak i tylko w nasionach fasolki szparagowej. Preti i in. (171) między trzema

odmianami fasolki szparagowej uprawianej we Włoszech oznaczyli dwukrotne różnice w aktywności w stosunku do redukcji kationorodnika ABTS. Niższe, półtorakrotne różnice w aktywności w nasionach czterech odmian fasolki uprawianej w klimacie Polski wykazali Weidner i in. (173).

W przypadku redukcji wolnych rodników DPPH, Preti i in. (171) wykazali półtorakrotne różnice w aktywności przeciwutleniającej pomiędzy włoskimi odmianami fasolki szparagowej.

Dane literaturowe wskazują na aktywny udział flawonoli w kształtowaniu potencjału przeciwutleniającego w fasolce szparagowej (145, 174). W badaniach własnych odnotowano wysoką korelację między zawartością flawonoli a aktywnością przeciwutleniającą mierzoną różnymi metodami ABTS ($r=0,838$), DPPH ($r=0,923$) i ORAC ($r=0,977$). Raab i in. (145) oraz Plumb i in. (174) wykazali, iż pochodne kwercetyny w fasolce szparagowej odznaczają się większą zdolnością do neutralizacji wolnych rodników tlenowych niż pochodne kemferolu. Brak jednak danych na temat aktywności przeciworodnikowej, za którą odpowiedzialna byłaby izoramnetyna i jej pochodne. Wśród pochodnych kwercetyny najwyższą aktywność przeciwutleniającą oznaczono dla 3-O-glukozydo-ramnozydu kwercetyny, średnią dla 3-O-glukuronidu kwercetyny, a niską dla 3-O-ksylozo-glukozydo-ramnozydu kwercetyny. Wśród pochodnych kemferolu najwyższą aktywność przeciwutleniającą wyznaczono dla 3-O-glukuronidu kemferolu, średnią dla 3-O-ksylozo-glukozydo-ramnozydu kemferolu, a niską dla 3-O-glukozydo-ramnozydu kemferolu (174). Wyniki badań własnych potwierdzają, iż to pochodne kwercetyny odgrywają istotną rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej. Wskazują na to wysokie współczynniki korelacji między pochodnymi kwercetyny a aktywnością oznaczoną trzema metodami ABTS ($r=0,850$), DPPH ($r=0,926$) i ORAC ($r=0,980$). Dodatkowo wykazano, iż to pochodne izoramnetyny odznaczają się większą zdolnością do neutralizacji wolnych rodników tlenowych niż pochodne kemferolu oraz wykazano istotną rolę kwasu askorbinowego w neutralizowaniu wolnych rodników w warzywie.

5.3. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w cebuli zwyczajnej w latach 2011 – 2013

5.3.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w cebuli zwyczajnej

W ramach przeprowadzonych badań ustalono, że związki polifenolowe cebuli zwyczajnej o białej i żółtej łusce reprezentowane są przez jedną klasę polifenoli, a mianowicie przez związki flawonolowe. Pod kątem udziału poszczególnych aglikonów w profilu flawonolowym dominujący udział stanowiły pochodne kwercetyny, a w dalszej kolejności pochodne izoramnetyny. Profil pochodnych flawonoli tworzyły glukozydy > rutynozydy > ramnozydy. Skład jakościowy profilu flawonolowego odmian opisywanych w niniejszej pracy jest zgodny z danymi literaturowymi. Zidentyfikowano 10 pochodnych, które z małymi wyjątkami zostały wcześniej oznaczone w cebuli zwyczajnej. Średnie stężenie flawonolowych pochodnych w badanych latach w 18 odmianach cebuli zwyczajnej rosnących w Polsce wynosiło 261,24 mg/100g sm. Inne wyniki w zawartości flawonoli otrzymali Benítez i in. (82), którzy w dwóch odmianach rosnących w Hiszpanii zidentyfikowali i oznaczyli stężenie tylko pięciu związków flawonolowych. Autorzy otrzymali blisko 3 razy mniejsze ich stężenie niż to, które oznaczono w badaniach własnych. Natomiast 8 razy mniejsze stężenie flawonoli w porównaniu do wyników badań własnych otrzymali Elhassaneen i in. (175), którzy zidentyfikowali i oznaczyli jedynie cztery związki flawonolowe w jednej odmianie cebuli zwyczajnej wyhodowanej w Egipcie.

Głównymi flawonolami cebuli zwyczajnej identyfikowanymi w pracach z ostatnich 15 lat są: 3,4'-diglukozyd kwercetyny i 4'-glukozyd kwercetyny oraz 4'-glukozyd izoramnetyny i 3,4'-diglukozyd izoramnetyny (82, 175, 176, 177, 178). Zdaniem Lee i in. (179) i Bonaccorsi i in. (180) w skład flawonoli cebuli zwyczajnej wchodzi siedem związków. Wymienieni autorzy początkiem lat dwutysięcznych przy użyciu metody HPLC i HPLC-DAD-ESI-MS-MS oznaczyli pięć glukozydów kwercetyny: 3,7,4'-triglukozyd kwercetyny, 7,4'-diglukozyd kwercetyny, 3,4'-diglukozyd kwercetyny, 3 glukozyd kwercetyny, 4'-glukozyd kwercetyny i dwa glukozydy izoramnetyny: 4'-glukozyd izoramnetyny i 3,4'-diglukozyd izoramnetyny, co znajduje potwierdzenie w niniejszym opracowaniu. W badaniach własnych, oprócz wyżej wymienionych związków zidentyfikowano dodatkowo: 3-O-rutynozyd kwercetyny i 3-O-ramnozyd kwercetyny. Obecność 3-O-rutynozydu kwercetyny wykazały badania prowadzone przez Park i in. (181) i Lachman i in. (182), natomiast występowanie 3-O-

ramnozydu kwercetyny wykazały wyniki badań Fel'dmann i in. (183). Rozwój i dostępność dokładniejszych metod analitycznych pozwoliła na rozszerzenie analizowanego profilu flawonolowego w cebuli zwyczajnej o kolejne pochodne. Tsushida i in. (184), Tissot (185) i Panisset i in. (186) zidentyfikowali i oznaczyli pochodne kemferolu oraz mirycetynę. Zidentyfikowane związki występują w cebuli w śladowych ilościach (2,2% kemferol i 0,07% mirycetyna) (78). Obecności kemferolu i mirycetyny nie udało się potwierdzić w badaniach własnych.

W badaniach własnych, na podstawie analizy UPLC-PDA-ESI-MS/MS oznaczono stężenie 10 związków flawonolowych, otrzymując 3-krotne różnice między odmianami w ich zawartości. Węższy zakres zawartości flawonoli w cebuli zwyczajnej prezentują Lee i in. (179). Autorzy podają 2-krotne różnice w stężeniu siedmiu flawonoli między koreańskimi odmianami.

Analiza profilu flawonolowego wykazała, że w cebuli zwyczajnej dominowały pochodne kwercetyny, których udział w surowcu określono na poziomie od 85 do 94% w stosunku do pochodnych izoramnetyny. Otrzymane wyniki pokrywają się z wynikami badań innych autorów. Pérez – Gregorio i in. (176) oznaczając cztery pochodne kwercetyny i dwie pochodne izoramnetyny uzyskali następujące udziały poszczególnych związków: 89% kwercetyny i 11% izoramnetyny. Bonaccorsi i in. (180) oznaczając pięć pochodnych kwercetyny i dwie pochodne izoramnetyny określili ok. 94% kwercetyny i 6% izoramnetyny co pokrywało się z wynikami otrzymanymi przez Benítez i in. (82) i Marotti i in. (77).

Dominującym flawonolem w badanych przez Pérez – Gregorio i in. (176), Lee i in. (179) oraz Bonaccorsi i in. (180) odmianach cebuli zwyczajnej był 3,4'-diglukozyd kwercetyny, którego stężenie określono na poziomie 241,04 mg/100g sm. (187). W badaniach własnych 3,4'-diglukozyd kwercetyny był związkiem dominującym, a jego stężenie wynosiło, w zależności od odmiany od 95,41 (Ławica) do 191,14 mg/100g sm. (Stuttgarten Riesen). Odmienny pogląd prezentowali w swoich badaniach Elhassaneen i in. (175), Vågen i in. (177), Benítez i in. (82) oraz Sliestad i in. (78), którzy za dominujący związek flawonolowy w cebuli zwyczajnej uznali 4'-glukozyd kwercetyny. Według Sliestad i in. (78) łączny udział dwóch dominujących pochodnych kwercetyny w surowcu w stosunku do pozostałych związków wynosi 80 – 85%, co znajduje potwierdzenie w niniejszym opracowaniu. W badaniach własnych, wśród pochodnych izoramnetyny dominującym związkiem był 4'-glukozyd izoramnetyny co potwierdzają wyniki badań otrzymane przez liczne zespoły badawcze (82, 176, 177, 179, 180). Wyznaczono różne proporcje między oznaczonymi pochodnymi. Lee i in. (179) oznaczając dominujące pod względem zawartości pochodne

flawonoli w koreańskich odmianach cebuli zwyczajnej otrzymali następujące udziały związków: 70% Q3,4'G (3,4'-diglukozyd kwercetyny), 16% Q4'G (4'-glukozyd kwercetyny), 8% IR4'G (4'-glukozyd izoramnetyny), 3% IR3,4'G (3,4'-diglukozyd izoramnetyny), zaś analiza profilu flawonolowego przez Bonaccorsi i in. (180) we włoskiej odmianie przyniosła następujące udziały poszczególnych związków: 47% Q4'G, 46% Q3,4'G, 5% IR4'G, 1% IR3,4'G. Analizując wyniki badań własnych zwrócono uwagę na cztery dominujące pochodne flawonolowe, których udział w analizowanych odmianach pokrywał się z wynikami otrzymanymi przez powyższych autorów. W badaniach własnych określono: 45 – 64% Q3,4'G, 19 – 39% Q4'G, 5 – 13% IR4'G i 5 – 12% IR3,4'G.

5.3.2. Skład chemiczny cebuli zwyczajnej

Analiza składu chemicznego wykazała, że odmiany cebuli zwyczajnej o białej i żółtej łusce badane w niniejszej pracy charakteryzowały się średnią zawartością suchej masy (9,13 – 14,15%), wyrównanym ekstraktem (8,70 – 12,33°Brix), kwasowością ogólną (0,10 – 0,18 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹) i poziomem pH (5,45 – 5,57 pH) przy zróżnicowanej i niskiej zawartości kwasu askorbinowego (9,00 – 12,45 mg/100g śm.).

Otrzymane wyniki zawartości suchej masy w badaniach własnych są zgodne z obserwacjami wielu autorów. Vågen i in. (177) w odmianach rosnących w Norwegii podali zawartość suchej masy od 9 do 13,50%, a Benítez i in. (82) w odmianie pochodzącej z Hiszpanii – ok. 9%. Niższe wyniki zawartości suchej masy w cebuli zwyczajnej prezentują Marotti i in. (77). Autorzy wykazali stężenie badanego składnika w odmianach włoskich w zakresie od 5,64 do 8,97%.

Dane literaturowe opisujące zawartość ekstraktu w cebuli zwyczajnej podają, że w porównaniu do odmian badanych w niniejszej pracy, odmiany pochodzące z Hiszpanii (187) i Etiopii (188) odznaczały się niższym stężeniem ekstraktu – średnio 6,6°Brix. Wyższą zawartością ekstraktu, na poziomie 7,0 – 11,5°Brix charakteryzowały się odmiany rosnące w Norwegii (177), Rumunii (189) i Brazylii (190), co było porównywalne z wynikami badań własnych. Wyjątkowo wysoką zawartość ekstraktu, powyżej 14°Brix w dwóch niemieckich odmianach oznaczyli Resemann i in. (191).

Autorzy badający kwasowość ogólną w cebuli zwyczajnej potwierdzają jej mało zróżnicowany charakter. Marinozzi i in. (139) we włoskich odmianach określili kwasowość ogólną na poziomie od 0,10 do 0,13 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹, co było zgodne z wynikami

badan własnych. Wąski zakres kwasowości ogólnej (0,26 do 0,31 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹) w odmianach uprawianych w Etiopii wykazali Seifu i in. (188).

Wyniki poziomu pH otrzymane w badaniach własnych pokrywają się z wartościami otrzymanymi przez Marinozzi i in. (139), którzy w odmianach pochodzących z Włoch określili pH na poziomie 5,47 – 5,70. Niższe wyniki wartości pH otrzymali Roldán – Marín i in. (187), którzy w odmianach wyhodowanych w Hiszpanii określili zawartość badanego składnika w na poziomie 5,02 pH.

Cebula zwyczajna jest słabym źródłem kwasu askorbinowego, co potwierdzają wyniki badań wielu autorów i wyniki badań własnych. Marinozzi i in. (139) we włoskich odmianach oznaczyli od 3,92 do 4,77 mg/100 g śm. kwasu askorbinowego. Wybrane odmiany z rejonów Etiopii badane przez Seifu i in. (188) charakteryzowały się stężeniem kwasu askorbinowego na poziomie 4,19 – 5,03 mg/100g śm. Zawartość kwasu askorbinowego w odmianach cebuli zwyczajnej o białej i żółtej łusce rosnących w Polsce była analizowana przez Jurgiel – Malecka i in. (192). Autorzy określili stężenie badanego składnika na poziomie 8,13 – 10,87 mg/100g śm., co było porównywalne z wynikami badań własnych. Podobne ilości tego kwasu w odmianie wyhodowanej w Algierii otrzymali Benkeblia i Khali (193). Wyższe wyniki zawartości kwasu askorbinowego w cebuli o białej łusce prezentują inni badacze. Elhassaneen i in. (175) podają maksymalne stężenie badanego składnika w egipskiej odmianie w wysokości 13,84 mg/100g śm., natomiast Liguori i in. (194) w odmianach uprawianych w Hiszpanii – 21,65 mg/100g śm.

5.3.3. Właściwości przeciwutleniające cebuli zwyczajnej

Według doniesień literaturowych warzywa cebulowe wykazują wysoką aktywność przeciwutleniającą, a poziom tej aktywności zależy w dużej mierze od warunków klimatycznych i od cech odmianowych (195). Gorinstein i in. (196) między warzywami cebulowymi wyhodowanymi w Polsce oznaczyli dwukrotne (ABTS) i trzykrotne (DPPH) różnice w wysokości potencjału przeciwutleniającego, a Ninfali i in. (131) w warzywach pochodzących z Włoch ok. 15,5-krotne (ORAC). Odmiany cebuli zwyczajnej o białej i żółtej łusce w porównaniu z innymi gatunkami warzyw odznaczają się wysoką aktywnością przeciwutleniającą, czego dowodem są wyniki badań Gorinstein i in. (196).

Otrzymane wyniki wysokości aktywności przeciwutleniającej w badaniach własnych pokrywają się częściowo z danymi prezentowanymi przez innych autorów. W badaniach

własnych wykazano półtorakrotne różnice między badanymi odmianami w stosunku do redukcji kationorodnika ABTS. Lisanti i in. (197) pomiędzy dwoma odmianami cebuli o białej i żółtej łusce uprawianymi we Włoszech oznaczyli porównywalne stężenie aktywności. Podobne wyniki otrzymali Lu i in. (198), którzy badali odmiany pochodzące z Ameryki Północnej oraz Gorinstein i in. (196), którzy oceniali odmiany uprawiane w warunkach klimatycznych Polski. Dużo szersze zakresy w wysokości aktywności między odmianami wobec kationorodnika ABTS^{•+} w porównaniu do wyników badań własnych otrzymali inni autorzy. Vågen i in. (177) pomiędzy 13 odmianami uprawianymi w Norwegii oznaczyli siedmiokrotne różnice w wysokości aktywności przeciwutleniającej. Badania Santas i in. (199) wykazały 14-krotny wzrost stężenia aktywności pomiędzy 3 hiszpańskimi odmianami.

Ocena aktywności przeciwutleniającej odmian badanych w niniejszej pracy pod kątem redukcji wolnych rodników DPPH wykazała blisko dwukrotne różnice w stężeniu aktywności między ocenianymi odmianami. Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami badań aktywności w chińskich (200) i słowackich odmianach (201). Węższy zakres aktywności pomiędzy odmianami wobec rodnika DPPH w porównaniu do wyników badań własnych wykazali Kavalcová i in. (195). Autorzy dla trzech słowackich odmian cebuli zwyczajnej oznaczyli porównywalne stężenia aktywności przeciwutleniającej. Powyższe wyniki są zgodne z obserwacjami innych autorów, którzy badali aktywność przeciwutleniającą we włoskich (197, 194) i amerykańskich odmianach (198). Szersze zakresy w stężeniu aktywności przeciwutleniającej wobec rodnika DPPH wykazały natomiast badania Koca i in. (202) oraz Ashwini i in. (203). Koca i in. (202) między tureckimi odmianami podają czterokrotny wzrost stężenia aktywności przeciwutleniającej, a Ashwini i in. (203) w odmianach indyjskich – sześciokrotny.

Pomiędzy badanymi odmianami w ramach niniejszej pracy oznaczono dwu i półkrotne różnice w zdolności do pochłaniania wolnych rodników tlenowych. Półtorakrotnie różnice w zdolności pochłaniania wolnych rodników tlenowych w cebuli zwyczajnej powszechnie spożywanej w Belgii otrzymali Kevers i in. (127).

Aktywność przeciwutleniająca cebuli zwyczajnej związana jest przede wszystkim z zawartością składników bioaktywnych, a w szczególności związków flawonolowych w surowcu. W badaniach własnych oznaczono wysokie współczynniki korelacji między związkami flawonolowymi a aktywnością oznaczoną trzema metodami ABTS ($r=0,878$), DPPH ($r=0,955$) i ORAC ($r=0,878$). Według Elhassaneen i in. (175) istotną rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej w cebuli ma kwercetyna i jej pochodne, co zaobserwowano także w niniejszej pracy. W badaniach własnych odnotowano dodatkowo

wysoką korelację między zawartością kwasu askorbinowego a aktywnością przeciwutleniającą mierzoną różnymi metodami ABTS ($r=0,696$), DPPH ($r=0,747$) i ORAC ($r=0,715$) co wskazuje, że kwas ten brał aktywny udział w neutralizowaniu wolnych rodników w surowcu.

5.4. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w kapuście brukselce w latach 2011 – 2013

5.4.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w kapuście brukselce

W ramach wykonanych analiz chromatograficznych ustalono, że związki polifenolowe kapusty brukselki reprezentowane są przez 2 klasy polifenoli: związki flawonolowe i kwasy fenolowe. Dominującymi związkami były flawonole wśród, których największy udział stanowiły pochodne kemferolu, a następnie pochodne kwercetyny. Profil pochodnych związków flawonolowych tworzyły głównie glukozydy, a w dalszej kolejności glukuronidy. Kwasy fenolowe reprezentowane były przez kwas synapowy > kawowy > ferulowy. W badaniach własnych oznaczono 20 pochodnych związków flawonolowych i 10 pochodnych kwasów fenolowych. Dwóch związków nie udało się zidentyfikować. Oznaczony w niniejszej pracy profil polifenolowy kapusty brukselki z małymi wyjątkami znajduje potwierdzenie w wynikach badań innych zespołów badawczych (204, 205, 206, 207, 208). Wyznaczono różne proporcje pomiędzy oznaczonymi związkami polifenolowymi. Li i in. (204) oznaczając 16 pochodnych kwasów fenolowych i 13 pochodnych związków flawonolowych, przedstawili następujące udziały poszczególnych związków: 99,7% kwasów fenolowych i 0,3% związków flawonolowych. Acharya i in. (208) oznaczając 2 pochodne kwasów fenolowych i 4 pochodne związków flawonolowych otrzymali: 51,3% fenolokwasów i 48,7% związków flawonolowych w kapuście brukselce. W badaniach własnych w większości odmian dominowały związki flawonolowe, których było od 44,36 do 80,33% w stosunku do kwasów fenolowych. Tylko w główkach odmiany Cobus było więcej kwasów fenolowych (52,89%) niż flawonoli (44,36%). Średnia zawartość związków polifenolowych w badanych latach dla 5 odmian kapusty brukselki wynosiła 206,63 mg/100g sm. i była 1,5 razy większa w porównaniu do odmian powszechnie spożywanych we Włoszech (207).

Głównymi przedstawicielami związków flawonolowych w warzywach z rodziny

kapustnych są *O*-glukozyd kemferolu, *O*-glukozyd kwercetyny i *O*-glukozyd izoramnetyny nieacylowane bądź acylowane pochodnymi kwasu hydroksycynamonowego (85, 89). Z przeglądu danych literaturowych wynika, że głównymi przedstawicielami flawonoli w kapuście brukselce są glukozydy kemferolu i glukozydy kwercetyny występujące w kombinacji z kwasem synapowym, ferulowym i kawowym, co znajduje potwierdzenie w wynikach badań własnych. W przeciwieństwie do innych warzyw kapustnych, w kapuście brukselce nie zidentyfikowano pochodnych izoramnetyny (204, 206, 207, 208, 209), co również zaobserwowano w badaniach własnych. Wielu autorów (140, 204, 206, 208) badający profil flawonolowy kapusty brukselki skupia się wyłącznie na oznaczeniu glukozydów kwercetyny i glukozydów kemferolu w surowcu. Badacze stwierdzili występowanie: glukozydu, di- i triglukozydu kwercetyny oraz glukozydu, di- i triglukozydu kemferolu. W badaniach własnych za pomocą analizy UPLC-PDA-ESI-MS/MS wśród flawonoli kapusty brukselki zidentyfikowano i oznaczono ilościowo również 3-*O*-glukuronid kwercetyny.

Przeprowadzone analizy chromatograficzne przez Sikora i in. (209), Gonzales i in. (206) i Acharya i in. (208) wykazały dominujący udział pochodnych kemferolu w kapuście brukselce, których stężenie określono na poziomie 173,8 mg/100g sm. (208). W badaniach własnych stężenie kemferolu było dwa razy wyższe niż kwercetyny i wynosiło, w zależności od odmiany od 26,09 do 146,58 mg/100g sm. Odmienny pogląd prezentowali w swoich badaniach Li i in. (204), którzy za dominującą pochodną flawonolową w brukselce uznali kwercetynę. Badacze otrzymali dwa razy wyższą zawartość kwercetyny niż kemferolu w brukselce wyhodowanej w Azji.

W niniejszym opracowaniu średnia zawartość 10 zidentyfikowanych pochodnych kwercetyny i 10 pochodnych kemferolu w badanych latach wynosiła 139,81 mg/100g sm. i była porównywalna z wynikami zawartości flawonoli w kapuście brukselce uprawianej we Włoszech (207). Li i in. (204) zidentyfikowali i oznaczyli zawartość 9 pochodnych kemferolu, 3 pochodnych kwercetyny podając blisko dwa razy niższe ich stężenie niż to, które otrzymano w badaniach własnych. Dominującym flawonolem w badanych przez Li i in. (204) odmianach brukselki był triglukozyd kemferolu, którego stężenie określono w wysokości 1,70 mg/100g sm. W badaniach własnych dominującym związkiem był 3-*O*-glukozyd kemferolu, którego stężenie wynosiło, w zależności od odmiany od 13,12 (Cobus) do 125,03 mg/100g sm. (Parthenon). Średni udział 3-*O*-glukozydu kemferolu w stosunku do pozostałych związków polifenolowych wynosił od 13,12 do 40,70%. Zdaniem wielu autorów kemferol i jego pochodne wykazują dużą aktywność biologiczną. Aktywność biologiczna

kemferolu związana jest głównie z jego właściwościami: przeciwutleniającymi, immunomodulacyjnymi i przeciwzapalnymi. Wiele badań potwierdza, że kemferol silnie ogranicza wzrost komórek nowotworowych. Przeciwnowotworowe działanie kemferolu związane jest z hamowaniem sygnałów proliferacji poprzez inaktywację wewnątrzkomórkowego szlaku przewodzenia sygnałów związanych z 3-kinazą fosfatydyloinozytolu i hamowanie aktywności kinazy mTOR, które to pełnią istotną rolę w regulacji podziału komórek i wzrostu naczyń krwionośnych w obrębie nowotworowo zmienionej tkanki (taką samą rolę przypisuje się izoramnetynie). Pewne dane sugerują, iż kemferol może ograniczać rozwój pierwotnych nowotworów złośliwych pochodzenia nabłonkowego (np. raka dróg żółciowych) (210). Badania potwierdziły, korzystną rolę kemferolu w leczeniu i prewencji chorób układu krążenia. Kemferol obniża ilość cząsteczek frakcji LDL cholesterolu odpowiedzialnych za zapoczątkowanie ognisk miażdżycowych we wnętrzu naczyń krwionośnych oraz jest substancją aktywnie niwelującą objawy kliniczne stanów patofizjologicznych jak np. wysokie stężenie cholesterolu całkowitego. Niektóre badania sugerują możliwość użycia kemferolu jako potencjalnego składnika do produkcji leków ograniczających hipercholesterolemię (211).

Drugim związkiem pod względem zawartości w badaniach własnych był 3-O-glukuronid kwercetyny. Średnia zawartość 3-O-glukuronidu kwercetyny w badanych latach wynosiła 33,14 mg/100g sm. Bogatym źródłem związków biologicznie aktywnych w kapuście brukselce są glukozydy kemferolu i glukozydy kwercetyny acylowane kwasem synapowym, ferulowym i kawowym (204, 206, 207). W badanej przez Li i n. (204) brukselce uprawianej w Azji wysoką zawartością charakteryzowały się glukozydy kemferolu występujące

w kombinacji z kwasem synapowym, a w dalszej kolejności z kwasem kawowym, co zostało potwierdzone w badaniach własnych. Dominującym związkiem w badanej przez Li i in. (204) brukselce był 3-O-synapylo-diglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu, którego stężenie określono na poziomie 0,50 mg/100g sm. Obecności 3-O-synapylo-diglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu nie stwierdzono jednak w badaniach własnych. W niniejszym opracowaniu dominującym związkiem był 3-O-disynapylo-triglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu, którego stężenie wynosiło średnio 13,26 mg/100g sm.

Według Li i in. (204) i Gonzales i in. (206) kwasy fenolowe kapusty brukselki reprezentowane są przez hydroksylowe pochodne kwasu cynamonowego. Wyniki własne dotyczące identyfikacji kwasów fenolowych w brukselce są zgodne z wynikami Gonzales i in. (206), którzy na podstawie analizy UHPLC-MS oznaczyli: kwas synapowy, kawowy

i ferulowy. Sikora i in. (209) i Li i in. (204) stosując tą samą metodę analizy chromatograficznej zidentyfikowali dodatkowo kwas *p*-kumarowy. W badaniach własnych nie udało się jednak potwierdzić obecności kwasu *p*-kumarowego. Wyniki badań współczesnych autorów wykazały w kapuście brukselce obecność związków charakterystycznych dla warzyw kapustnych. Były to estry kwasu synapowego i choliny czyli synapina. Acharya i in. (208) wśród synapoliloestrów z gentobiozą zidentyfikowali: 1,2-disynapylo-gentobiozyd i 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd, co jest zgodne z wynikami badań własnych. Badania Li i in. (204) umożliwiły poznanie rozszerzonego profilu synapoliloestrów z gentobiozą w kapuście brukselce o kolejne związki. Badacze poza wyżej wymienionymi związkami zidentyfikowali: 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd, 1,2-diferylo-gentobiozyd, 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozyd i 1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozyd, co oprócz 1,2-diferylo-gentobiozydu i 1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozydu oznaczono w badaniach własnych. Li i in. (204) zidentyfikowali w kapuście brukselce ponadto kwas 3-kawowo-chinowy, kwas 4-kawowo-chinowy, kwas 3-ferulo-chinowy oraz kwas 4 lub 5-ferulo-chinowy. Natomiast Jaiswal i in. (205), Gonzales i in. (206) i Podsędek i in. (140) oznaczyli hydroksylowe pochodne kwasu benzoowego. Obecności wyżej wymienionych związków nie wykazały jednak badania własne.

W niniejszej pracy, w 5 odmianach kapusty brukselki wyhodowanej w Polsce zidentyfikowano 10 pochodnych kwasów hydroksycynamonowych, których średnie stężenie określono na poziomie 63,79 mg/100g sm. Inne wyniki w zawartości powyższych związków w kapuście brukselce uprawianej we Włoszech otrzymali Heimler i in. (207). Autorzy podali trzy razy niższe stężenie pochodnych kwasów hydroksycynamonowych, niż to, które otrzymano w badaniach własnych. W badanych przez Li i in. (204) główkach kapusty brukselki dominującym związkiem był kwas synapowy, a następnie kwas kawowy, co było zgodne z wynikami badań własnych. Zdaniem wielu autorów kwasy hydroksycynamonowe charakteryzują się różnorodną aktywnością biologiczną. Do najważniejszych z nich można zaliczyć właściwości przeciwutleniające. Kwas synapowy wykazuje silniejszą aktywność przeciwutleniającą niż kwas ferulowy, a ten jest aktywniejszy od kwasu kumarowego. Bardzo wysoką aktywnością przeciwutleniającą cechuje się kwas chlorogenowy (52). Wyniki badań naukowych potwierdziły działanie przeciwnowotworowe, żółciopędne, żółciotwórcze i antyhepatotoksyczne kwasu synapowego (212). Kwas kawowy jest silnym inhibitorem chorób nowotworowych (213). W testach *in vivo* hamował on inicjację i postęp chemicznie wywoływanych nowotworów, podczas gdy kwercetyna i rutyna zapobiegały tylko inicjacji (214). Dodatkowo, kwas kawowy ujawniał zdolność do blokowania kancerogenów

powstających w wyniku metabolicznych przemian związków rakotwórczych (215). Pewne dane donoszą, że związek ten chroni komórki endotelium przed uszkodzeniami wywołanymi przez utlenianą frakcję LDL w efekcie, czego hamują aterosgenezę (216). Dowiedziono, iż kwas kawowy chroni skórę przed uszkodzeniami skóry wywołanymi przez promieniowanie UV-A i UV-B dzięki zdolności hamowania degradacji kolagenu (104). Inne dane wskazują na żółciopędne, żółciotwórcze, antyhepatotoksyczne i przeciwbakteryjne działanie kwasu kawowego (212). Przeciwcukrzycowe działanie ekstraktów fenolowych bogatych w kwas kawowy potwierdziły badania *in vivo* (217). Wyniki badań potwierdziły rolę kwasu ferulowego i diferulowego jako inhibitorów chorób nowotworowych (213). Badania wykazały działanie żółciopędne, żółciotwórcze, antyhepatotoksyczne, przeciwbakteryjne (np. przeciwko *Bacillus sp.*) (212) i przeciwcukrzycowe kwasu ferulowego (217).

Z przeglądu danych literaturowych wynika, że bogatym źródłem związków biologicznie aktywnych w brukselce są mieszaniny różnych synapoliloestrów i feruolilosynapoliloestrów z gentobiozą. Wyznaczono różne proporcje pomiędzy poszczególnymi estrami kwasu synapowego z choliną. Acharya i in. (208) oznaczając tylko 2 synapoliloestry w brukselce wyhodowanej w Niemczech otrzymali następujące udziały poszczególnych związków: 1,2-disynapylo-gentobiozyd (54,5%) i 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd (45,5%). Natomiast Li i in. (204) w kapuście brukselce pochodzącej z Chin oznaczyli 4 feruolilosynapoliloestry i 2 synapoliloestry z gentobiozą uzyskując: 1,2-disynapylo-gentobiozyd (77,5%), 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd (2,91%), 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd (19,41%), 1,2-diferylo-gentobiozyd (0,06%), 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozyd (0,04%) i 1-synapylo-2,2'-diferylo-gentobiozyd (0,09%). W badaniach własnych w większości odmian dominował 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd, którego było średnio od 29,42% do 40,35% w stosunku do pozostałych estrów kwasu synapowego z choliną. Jedynie w odmianie Diabło więcej było 1,2-disynapylo-gentobiozydu (33,31%) niż 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozydu (29,42%). Cholina wykazuje dużą aktywność biologiczną. Wyniki badań potwierdziły, korzystną rolę choliny w niwelowaniu chorób układu krążenia, nowotworów i schorzeń występujących w okresie ciążowym. Wyniki badań potwierdziły, że cholina zmniejsza ryzyko zachorowania na miażdżycę i chorobę zakrzepową, chroni przed powstaniem wad rozwojowych płodu i wpływa korzystnie na funkcjonowanie łożyska. Jest to głównie związane z procesem hamowania poziomu homocysteiny przez cholinę. Inne dane wskazują, że zwiększone spożycie produktów spożywczych bogatych w cholinę pobudza komórki rdzenia nadnerczy do wydzielania odpowiednich amin, które stymulują centralny układ nerwowy, wpływając na zwiększenie wydolności psychofizycznej, poprawę pamięci,

zdolności koncentracji, poprawę refleksu i łagodzenie stanów depresyjnych (218).

Według doniesień literaturowych kapusta brukselka jest dobrym źródłem kwasu kawowego występującego w postaci estrów z kwasem chinowym. Li i in. (204) w brukselce pochodzącej z Chin zidentyfikowali kwas chlorogenowy i neochlorogenowy. Stężenie kwasu chlorogenowego w badanych przez Li i in. (204) odmianach brukselki wynosiło 41,8 mg/100g sm. i było ok. 10 razy wyższe, niż to, które oznaczono w badaniach własnych. Natomiast obecności kwasu neochlorogenowego nie wykazały badania własne. Zdaniem wielu autorów kwas chlorogenowy wykazuje dużą aktywność biologiczną, która związana jest głównie z jego właściwościami przeciwutleniającymi, immunomodulacyjnymi i przeciwzapalnymi. Kwas chlorogenowy ma duże znaczenie w chemoprewencji chorób nowotworowych. W badaniach *in vivo* hamował on inicjację, jak i postęp chemicznie wywoływanych nowotworów (214). Badania potwierdziły, iż kwas chlorogenowy wykazuje działanie przeciwcukrzycowe, żółciopędne, żółciotwórcze, antyhepatotoksyczne (212) i zabezpiecza skórę przed promieniowaniem UV-A i UV-B w wyniku zatrzymywania degradacji kolagenu (104). W badaniach *in vivo* zauważono wysoką skuteczność kwasu chlorogenowego jako środka ochronnego komórek wątroby przeciwko skażeniu tetrachlorkiem węgla i izotopami kobaltu i kadmu (215).

Gonzales i in. (206) zidentyfikowali w kapuście brukselce pochodzącej z Belgii dodatkowo luteolinę należącą do flawonów. Obecności luteoliny nie wykazały jednak badania własne oraz badania prowadzone przez inne zespoły badawcze.

5.4.2. Skład chemiczny kapusty brukselki

Analiza składu chemicznego wykazała, że odmiany kapusty brukselki badane w ramach niniejszej pracy charakteryzowały się wysoką zawartością suchej masy (13,07 – 16,00%), wyrównanym ekstraktem (6,04 – 9,42°Brix), kwasowością ogólną (0,13 – 0,15 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹) i poziomem pH (6,16 – 6,35 pH) przy zróżnicowanej i wysokiej zawartości kwasu askorbinowego (79,43 – 105,49 mg/100g sm.).

Wyniki własne dotyczące zawartości suchej masy w brukselce są porównywalne z wynikami uzyskanymi przez Mirecki i in. (219), którzy badali skład fizykochemiczny dwóch odmian brukselki powszechnie spożywanych w Czarnogórze. Autorzy podali stężenie badanego składnika w zakresie od 10,95 do 13,8%. Wyższe wyniki zawartości suchej masy w porównaniu do wyników badań własnych prezentują Kapusta – Duch i in. (220), Czarnecka

– Skubina i Gołaszewska (221), Jambrak i in. (222) i Florkiewicz i in. (223). Autorzy podali stężenie suchej masy w odmianach uprawianych w Polsce (220, 221, 223) i w Anglii (222) w zakresie 15 – 17%. Z przeglądu danych literaturowych wynika, że stężenie suchej masy w surowcu może dochodzić nawet do 20%. Podsędek i in. (140) w odmianach uprawianych w Polsce otrzymali zawartość suchej masy w zakresie od 18,10 do 20,64%.

Niewiele jest doniesień naukowych o zawartości ekstraktu, kwasowości ogólnej i wartości pH różnych odmian kapusty brukselki. W badaniach własnych wyniki zawartości ekstraktu, kwasowości ogólnej i pH w badanych odmianach pokrywały się z wynikami charakterystycznymi dla innych warzyw z rodziny kapustnych (224).

Kapusta brukselka jest bardzo dobrym źródłem kwasu askorbinowego, a na tle innych warzyw kapustnych wyróżnia się najwyższą jego zawartością (85). Otrzymane w pracy wyniki zawartości kwasu askorbinowego w odmianach uprawianych w Polsce są porównywalne z wynikami prezentowanymi przez wielu autorów. Olivera i in. (225) i Vina i in. (226) w odmianach uprawianych w Argentynie określili zawartość kwasu askorbinowego na poziomie odpowiednio: 89 mg/100g śm. i 94,4 mg/100g śm. Niewiele niższe wyniki zawartości kwasu askorbinowego w porównaniu do wyników własnych podali Pfendt i in. (227), którzy oznaczyli stężenie badanego składnika w wysokości 76 mg/100g śm. Davey i in. (228) podają, że zawartość kwasu askorbinowego w odmianach powszechnie konsumowanych w Belgii mieści się w przedziale od 87 do 109 mg/100g śm. Wyjątkowo zasobne w kwas askorbinowy były odmiany brukselki analizowane przez polskich badaczy. Podsędek i in. (140) w odmianach uprawianych w warunkach klimatycznych Polski otrzymali 128,52 mg/100g śm. kwasu askorbinowego, natomiast Czarniecka – Skubina i Gołaszewska (221) – 192 mg/100g śm. Wyniki badań Singh i in. (229) pokazują, że są jednak odmiany wyjątkowo ubogie w kwas askorbinowy. Autorzy podali maksymalne stężenie badanego składnika w odmianie uprawianej w Indiach w wysokości 17,0 mg/100g śm.

5.4.3. Właściwości przeciwutleniające kapusty brukselki

Warzywa kapustne na tle innych gatunków warzyw wyróżniają się bardzo silnymi właściwościami przeciwutleniającymi (127, 130, 131). Wielu badaczy podjęło się próby uszeregowania najpopularniejszych warzyw kapustnych pod kątem aktywności przeciwutleniającej. Według Cao i in. (230) zdolność warzyw kapustnych do pochłaniania wolnych rodników tlenowych kształtuje się w następujący sposób: jarmuż > kapusta

brukselka > brokuł zwyczajny > kalafior > kapusta biała, natomiast według Li i in. (204), kapusta brukselka > jarmuż > brokuł > kalafior > kapusta biała. Wyniki badań Mitic i in. (231), Pellegrini i in. (232) i Jagdish i in. (233) potwierdzają bardzo wysoką aktywność kapusty brukselki w stosunku do redukcji kationorodnika ABTS, do rodników DPPH i do pochłaniania wolnych rodników tlenowych, jednakże poziom aktywności uzależniony jest w dużym stopniu od odmiany i ekotypu surowca.

W badaniach własnych stwierdzono półtorakrotne różnice między badanymi odmianami w stosunku do redukcji kationorodnika ABTS i rodnika DPPH i blisko trzykrotne różnice w stosunku do pochłaniania wolnych rodników tlenowych. Ocena różnych odmian, ekotypów i genotypów brukselki potwierdziła szerokie zakresy poziomu aktywności.

Otrzymane w badaniach własnych wyniki wysokości potencjału przeciwutleniającego wobec kationorodnika ABTS i rodnika DPPH były zgodne z wynikami jakie uzyskali Podsędek i in. (140) między dwoma odmianami kapusty brukselki uprawianej w warunkach klimatycznych Polski. Szerszy zakres aktywności pomiędzy odmianami wobec kationorodnika ABTS^{•+} w porównaniu do wyników badań własnych wykazali Li i in. (204), Mitic i in. (231), Florkiewicz i in. (223) i Kapusta – Duch i in. (220). Cytowani autorzy pomiędzy odmianami uprawianymi w Azji (204), Serbii (231) i w Polsce (220, 223) oznaczyli cztero i półkrotny wzrost stężenia aktywności przeciwutleniającej.

W porównaniu do wyników badań własnych wielu autorów otrzymało także szersze zakresy aktywności wobec rodnika DPPH dla odmian rosnących na terenach innych krajów. Pomiedzy chińskimi ekotypami brukselki badanymi przez Li i in. (204), a polskimi ekotypami analizowanymi przez Podsędek i in. (140) oznaczono ok. dwukrotny wzrost stężenia aktywności mierzonej metodą DPPH.

Zdolność kapusty brukselki do pochłaniania wolnych rodników tlenowych oceniana była przez wielu autorów (204, 230). Porównując amerykańskie ekotypy brukselki badane przez Cao i in. (230) z chińskimi ekotypami ocenianymi przez Li i in. (204) można zaobserwować ponad dwukrotne różnice w stężeniu aktywności mierzonej metodą ORAC.

Aktywność przeciwutleniająca kapusty brukselki związana jest z rodzajem i zawartością składników bioaktywnych, a w szczególności związków flawonolowych w surowcu (205, 223). W badaniach własnych oznaczono wysokie współczynniki korelacji między związkami flawonolowymi a aktywnością oznaczoną trzema metodami ABTS ($r=0,905$), DPPH ($r=0,994$) i ORAC ($r=0,938$). Wysoki potencjał przeciwutleniający kapusty brukselki wynika prawdopodobnie z dużej zawartości pochodnych kwercetyny i pochodnych kemferolu oraz aktywnego biologicznie kwasu chlorogenowego. Wskazują na to uzyskane

wysokie współczynniki korelacji między wymienionymi związkami a aktywnością oznaczoną metodami ABTS, DPPH i ORAC w niniejszej pracy. Wysoki współczynnik korelacji między zawartością kwasu askorbinowego a aktywnością przeciwutleniającą mierzoną różnymi metodami ABTS ($r=0,985$), DPPH ($r=0,964$) i ORAC ($r=0,968$) dowodzi, że kwas ten ze względu na dużą zawartość odgrywał istotną rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej w surowcu.

5.5. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w brokule zwyczajnym w latach 2011 – 2013

5.5.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w brokule zwyczajnym

W wyniku przeprowadzonych analiz chromatograficznych ustalono, że związki polifenolowe brokułu zwyczajnego reprezentowane są przez 2 klasy polifenoli: kwasy fenolowe i związki flawonolowe. Dominującymi związkami były kwasy fenolowe, reprezentowane przez kwas synapowy, ferulowy, kawowy i *p*-kumarowy. W profilu flawonolowym pod kątem udziału poszczególnych aglikonów największy udział stanowiły pochodne kwercetyny, a w dalszej kolejności pochodne izoramnetyny i kemferolu. Profil pochodnych flawonoli tworzyły glukozydy > ramnozydy > galaktozydy > rutynozydy. W pracy zidentyfikowano 9 pochodnych kwasów fenolowych i 27 pochodnych związków flawonolowych. Udział poszczególnych pochodnych profilu polifenolowego z małymi wyjątkami znajduje potwierdzenie w wynikach badań wielu zespołów badawczych (89, 135, 204, 234). Wyznaczono różne proporcje między oznaczonymi związkami polifenolowymi. Li i in. (204) oznaczając 15 pochodnych kwasów fenolowych i 21 pochodnych związków flawonolowych, uzyskali następujące udziały poszczególnych związków: 95,5% kwasów fenolowych i 4,5% związków flawonolowych. Porównywalne wyniki otrzymali Gliszczyńska – Świągło i in. (236), którzy zidentyfikowali 4 pochodne kwasów fenolowych i 3 pochodne związków flawonolowych. Autorzy otrzymali 93% kwasów fenolowych i 7% związków flawonolowych. W niniejszej pracy dominowały kwasy fenolowe we wszystkich odmianach i było ich od 83,26 do 89,38% w stosunku do związków flawonolowych. Średnia zawartość związków polifenolowych w badanych latach dla 4 odmian brokułu zwyczajnego wynosiła 488,66 mg/100g sm. i była blisko 2 razy większa w porównaniu do stężenia polifenoli

w odmianach uprawianych w Polsce i badanych przez Gliszczyńska – Świąło i in. (236).

Według Li i in. (204), Vallejo i in. (237) oraz Moreno i in. (238) profil fenolokwasów w brokule zwyczajnym reprezentowany jest przez hydroksylowe pochodne kwasu cynamonowego, które występują jako estry glukozy lub kwasu chinowego. Końcem lat osiemdziesiątych Herrmann i in. (239) w różyczkach brokułu oznaczyli kwas kawowy, ferulowy, synapowy i *p*-kumarowy w postaci pochodnych glikozydowych oraz kwas chlorogenowy, co było zgodne z wynikami badań własnych. Plumb i in. (240) i Price i in. (241) końcem lat dziewięćdziesiątych po raz pierwszy zidentyfikowali w surowcu, poza wyżej wymienionymi związkami estry kwasu synapowego i choliny czyli synapinę. Były to cztery związki: 1,2-disynapylo-gentobiozyd, 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd, 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd i 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozyd. Obecność wyżej wymienionych związków stwierdzono w badaniach własnych. Wyniki badań własnych w zakresie identyfikacji kwasów fenolowych w brokule zwyczajnym są zgodne z wynikami uzyskanymi przez Vallejo i in. (237), którzy początkiem lat dwutysięcznych metodą HPLC – MS oznaczyli: kwas chlorogenowy, kwas neochlorogenowy oraz estry kwasu synapowego i choliny. Wśród oznaczonych feruolilosynapoliloestrów i synapoliloestrów z gentobiozą autorzy zidentyfikowali: 1,2-disynapylo-gentobiozyd, 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd, 1,2-diferylo-gentobiozyd, 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd, 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozyd i 1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozyd. W badaniach własnych na podstawie analizy UPLC-PDA-ESI-MS/MS, po raz pierwszy zidentyfikowano w różyczkach brokułu zwyczajnego kwas 2,3-O-dikawowo-tartarowy. Li i in. (204) wykazali w różyczkach brokułu zwyczajnego obecność kwasu 4-kawowo-chinowego, kwasu 3-ferulo-chinowego oraz 4 lub 5-ferulo-chinowego. Natomiast Beveridge i in. (242) zidentyfikowali w materiale ze ścian komórkowych brokułów kwas benzoesowy. Obecności wyżej wymienionych związków nie wykazały badania własne oraz badania prowadzone przez inne zespoły badawcze.

Dominującą grupą związków polifenolowych w badanych przez Li i in. (204) oraz Gliszczyńska – Świąło i in. (236) różyczkach brokułu zwyczajnego były kwasy fenolowe, których stężenie oznaczono na poziomie 328,10 mg/100g sm. (236). W badaniach własnych, średnie stężenie 9 zidentyfikowanych pochodnych kwasów hydroksycynamonowych w badanych latach wynosiło, w zależności od odmiany od 313,85 (CBR) do 473,54 mg/100g sm. (Parthenon). 8 razy wyższe stężenie fenolokwasów w porównaniu do wyników badań własnych uzyskali Li i in. (204), którzy zidentyfikowali i określili stężenie 15 pochodnych kwasów hydroksycynamonowych w brokule zwyczajnym uprawianym w Singapurze. Dominującym przedstawicielem kwasów fenolowych w badanych przez Vallejo i in. (243)

oraz Li i in. (204) różyczkach brokułu był kwas synapowy, a w dalszej kolejności kwas ferulowy. Prace z ostatnich 10 lat wykazały, że bardzo wysokim stężeniem związków bioaktywnych charakteryzują się róże brokułów zawierające mieszaniny różnych synapoliloestrów i feruolilosynapoliloestrów z gentobiozą. W badaniach Li i in. (204) stężenie 4 zidentyfikowanych i oznaczonych feruolilosynapoliloestrów i 2 synapoliloestrów z gentobiozą wynosiło ok. 3418 mg/100g sm. i było 8 razy większe niż to, które uzyskano w badaniach własnych. Wyznaczono różne proporcje między oznaczonymi związkami. Vallejo i in. (243) oznaczając 4 feruolilosynapoliloestry i 2 synapoliloestry z gentobiozą w odmianie wyhodowanej w Hiszpanii otrzymali następujące udziały poszczególnych związków: 1,2-disynapylo-gentobiozyd (10,7%), 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd (18%), 1,2-diferylo-gentobiozyd (23,8%), 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd (23,7%), 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozyd (19,7%) i 1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozyd (4,1%). Natomiast Li i in. (204) w brokule uprawianym w Azji otrzymali: 1,2-disynapylo-gentobiozyd (50,9%), 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd (45,9%), 1,2-diferylo-gentobiozyd (0,4%), 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd (1,9%), 1,2'-disynapylo-2-ferylo-gentobiozyd (0,88%) i 1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozyd (0,02%). W badaniach własnych w większości odmianach dominował 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd, którego było średnio od 20,59 do 24,91% w porównaniu do pozostałych feruolilosynapoliloestrów i synapoliloestrów z gentobiozą. Tylko w odmianie CBR więcej było 1-synapylo-2,2'diferylo-gentobiozydu (24,45%) aniżeli 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozydu (20,59%).

Brokuł zwyczajny jest bogatym źródłem kwasu kawowego, który występuje w postaci estrów z kwasem chinowym. W badanych przez Vallejo i in. (243) odmianach wyhodowanych w Hiszpanii dominował kwas neochlorogenowy, którego średni udział w stosunku do kwasu chlorogenowego dochodził do 86%. Inne wyniki otrzymali Li i in. (204), którzy w odmianach uprawianych w Azji oznaczyli ok. 83% kwasu chlorogenowego i 17% kwasu neochlorogenowego. W badaniach własnych kwas neochlorogenowy był kwasem dominującym we wszystkich odmianach i było go średnio od 67 do 76% w stosunku do kwasu chlorogenowego. Kwas neochlorogenowy wykazuje różnorodną aktywność biologiczną. Do najważniejszych z nich można zaliczyć: właściwości przeciwutleniające, antybakteryjne i antyproliferacyjne (244).

W niniejszej pracy zidentyfikowano i oznaczono śladowe ilości kwasu *p*-kumarowego, który występował w połączeniu z kemferolem. Średnia jego zawartość w badanych odmianach wynosiła 0,48 mg/100g sm. co stanowiło niecały 0,10% wszystkich związków bioaktywnych w surowcu. Niższe wyniki zawartości wolnego kwasu *p*-kumarowego

w brokule w porównaniu do wyników badań własnych prezentują Li i in. (204). Autorzy podają stężenie kwasu *p*-kumarowego w odmianie wyhodowanej w Azji w wysokości 0,14 mg/100g sm. Kwas *p*-kumarowy cechuje się dużą aktywnością biologiczną. Wyniki licznych badań potwierdziły przeciwcukrzycowe (217) i przeciwbakteryjne (212) działanie ekstraktów fenolowych bogatych w kwas *p*-kumarowy.

W badaniach własnych, na podstawie analizy UPLC-PDA-ESI-MS/MS po raz pierwszy zidentyfikowano i oznaczono ilościowo w brokule zwyczajnym kwas 2,3-*O*-dikawowo-tartarowy. Związek ten stanowił 0,16% wszystkich związków bioaktywnych w surowcu, a jego średnia zawartość w 4 badanych odmianach wynosiła od 0,35 do 1,59 mg/100g sm. Aktywność biologiczna kwasu kawowo – tartarowego związana jest m. in. z jego właściwościami przeciwutleniającymi i immunomodulacyjnymi. Badania potwierdziły istotną rolę kwasu kawowo-tartanowego w regulacji czynności układu pokarmowego (245).

Do końca lat dziewięćdziesiątych dostępnych było niewiele informacji dotyczących identyfikacji związków flawonolowych w brokule zwyczajnym. Za główne flawonole występujące w brokułach uznawano kwercetynę i 3-*O*-soforozyd kemferolu (147, 238), a prace badawcze ograniczały się jedynie do oznaczenia nie więcej niż pięciu glikozydów flawonolowych ale bez ich kombinacji z kwasami hydroksycynamonowymi i bez ich połączenia z więcej niż dwoma cząsteczkami glukozy. Końcem lat dziewięćdziesiątych Price i in. (147) oraz Hertog i in. (146) zidentyfikowali: 3-*O*-soforozyd kwercetyny, 3-*O*-soforozyd kemferolu, izoramnetynę, 3-*O*-glukozyd kemferolu i 3,7-diglukozyd kemferolu, co oprócz 3-*O*-soforozydu kwercetyny, 3-*O*-soforozydu kemferolu zidentyfikowano w badaniach własnych. Prace z ostatnich 15 lat pokazują, że brokuły są bogatym źródłem glikozydów kemferolu, glikozydów kwercetyny oraz glikozydów izoramnetyny acylowanych bądź nieacylowanych kwasem synapowym, ferulowym, kawowym i *p*-kumarowym (89, 135, 204), co znajduje potwierdzenie w wynikach badań własnych. Vallejo i in. (135) po kwaśnej hydrolizie zidentyfikowali dodatkowo: 3,5,7,4'-tetrahydroxyflawon kemferolu, 3,5,7,3',4'-pentahydroxyflawon kwercetyny i 3,5,7,4'-tetrahydroxy-3'-methoxyflawon izoramnetyny. Obecności powyższych związków nie wykazały jednak badania własne oraz badania prowadzone przez inne zespoły. W badaniach własnych za pomocą analizy UPLC-PDA-ESI-MS/MS po raz pierwszy zidentyfikowano w brokule zwyczajnym 3-*O*-(6"-acetylgalaktozyd) 7-*O*-ramnozyd kemferolu i 3-*O*-galaktozyd-ramnozyd-kwercetyny.

Podstawowym aglikonem w profilu flawonolowym w warzywach kapustnych jest kwercetyna i kemferol, a w następnej kolejności izoramnetyna (135). Z przeglądu danych literaturowych wynika, że badacze ograniczają się do oznaczenia jedynie udziału pochodnych

kwercetyny i kemferolu w brokule zwyczajnym. Przeprowadzone analizy chromatograficzne przez Moreno i in. (238), Gliszczyńska-Świątło i in. (236), Kałużewicz i in. (246), Price i in. (147) oraz Franke i in. (247) wykazały znaczący udział pochodnych kemferolu, a w dalszej kolejności pochodnych kwercetyny w brokule. W badanych przez Kałużewicz i in. (246) odmianach brokuła uprawianych w Polsce stężenie kemferolu było 3 – 4 razy większe niż kwercetyny, co pokrywa się z wynikami otrzymanymi przez Gliszczyńska – Świątło i in. (248). Mniejsze różnice w zawartości pochodnych flawonolowych w brokule wyhodowanym w Polsce prezentują Horbowicz i in. (249). Autorzy podają 2 razy większe stężenie kemferolu niż kwercetyny w surowcu. Podobne wyniki uzyskali w swoich badaniach Kałużewicz i in. (250) i Ku i in. (251). Niewiele niższe, bo blisko półtorakrotnie różnice w średniej zawartości dwóch podstawowych pochodnych w brokule uprawianym w Ameryce Północnej uzyskali Koh i in. (252). Odmienny pogląd prezentowali w swoich badaniach Bahorun i in. (106), którzy za dominującą pochodną w brokule uznali kwercetynę. Autorzy podali 5 razy większe stężenie kwercetyny niż kemferolu w brokule uprawianym na Mauritius. W badaniach własnych, rozpatrując poszczególne pochodne flawonolowe w brokule, stwierdzono, iż dominowała kwercetyna, której zawartość była 2 razy większa niż kemferolu i której było 1,5 razy więcej niż izoramnetyny.

W badaniach własnych, średnia zawartość 15 pochodnych kemferolu, 10 pochodnych kwercetyny i 2 pochodnych izoramnetyny wynosiła 67,39 mg/100g sm. Li i in. (204) zidentyfikowali i oznaczyli stężenia 15 pochodnych kemferolu, 4 pochodnych kwercetyny i 2 pochodnych izoramnetyny, podając 4 razy niższe stężenie flawonoli niż to, które otrzymano w badaniach własnych. Dominującym flawonolem w badanych przez Li i in. (204) i Koh i in. (252) brokułach był 3-O-glukozyd kemferolu, którego stężenie określono w wysokości 0,59 mg/100g sm. (204). W badaniach własnych 3-O-glukozyd kemferolu występował w śladowych ilościach, a jego stężenie wynosiło w zależności od odmiany od 0,40 (CBR) do 1,70 mg/100g sm. (Parthenon), zaś jego udział w stosunku do pozostałych flawonoli określono na od 0,86 do 1,78%. Dominującym flawonolem we wszystkich badanych odmianach był 3-O-glukozyd izoramnetyny, którego było średnio od 20,02 do 27,39% w stosunku do pozostałych związków flawonolowych. Według wielu autorów izoramnetyna i jej pochodne wykazują różnorodną aktywność biologiczną. Do najważniejszych z nich można wymienić: właściwości przeciwutleniające, immunomodulacyjne, przeciwdrobnoustrojowe, antyproliferacyjne i przeciwcukrzycowe. Badania naukowe potwierdziły istotną rolę izoramnetyny w niwelowaniu chorób cywilizacyjnych, w tym nowotworów, chorób sercowo-naczyniowych i cukrzycy (253).

Właściwości biologiczne tego związku wpływają na poprawę odporności organizmu w walce z czynnikami nowotworowymi. Badania *in vivo* wykazały, iż izoramnetyna hamuje rozwój komórek nowotworowych płuc, raka wątroby i raka szyjki macicy oraz wzmacnia cytostatyczne działanie niektórych leków przeciwnowotworowych (253, 254). Badania dowodzą, że izoramnetyna prowadzi do obniżenia ciśnienia krwi i hamuje rozwój zmian miażdżycowych (253, 255).

Brokuł zwyczajny zasobny jest w glukozydy kemferolu i glukozydy kwercetyny występujące w kombinacji z kwasami hydroksycynamonowymi (89, 135, 204). Wysokie wyniki zawartości 3-O-kawwilo-diglukozyd-7-O-diglukozyd kemferolu w brokule prezentują Li i in. (204), co znajduje potwierdzenie w niniejszym opracowaniu. Autorzy podali stężenie 3-O-kawwilo-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu na poziomie 0,51 mg/100g sm., co pokrywa się z wynikami badań własnych. Należy zaznaczyć, że w badaniach własnych wysokim stężeniem odznaczał się również 3-O-synapwilo-diglukozyd-7-O-glukozyd kemferolu i 3-O-ferulo-hydroxyferulo-triglukozyd-7-O-diglukozyd kwercetyny, co nie znajduje potwierdzenia w badaniach prowadzonych przez inne zespoły badawcze. W badaniach własnych za pomocą analizy UPLC-PDA-ESI-MS/MS po raz pierwszy zidentyfikowano i oznaczono ilościowo w brokule zwyczajnym 3-O-(6"-acetylo-galaktozyd) 7-O-ramnozyd kemferolu i 3-O-galaktozyd-ramnozyd-kwercetyny, uznawane za dobre przeciwutleniacze. Średnia zawartość powyższych związków w 4 odmianach brokuła była niewielka i wynosiła: 0,37 mg/100g sm. dla 3-O-(6"-acetylo-galaktozyd) 7-O-ramnozyd kemferolu i 4,80 mg/100g sm. dla 3-O-galaktozyd-ramnozyd-kwercetyny.

5.5.2. Skład chemiczny brokuła zwyczajnego

Analiza składu chemicznego wykazała, że odmiany brokuła zwyczajnego badane w ramach niniejszej pracy charakteryzowały się średnią zawartością suchej masy (9,37 – 10,55%), wyrównanym ekstraktem (7,25 – 9,32°Brix), kwasowością ogólną (0,14 – 0,19 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹) i poziomem pH (6,29 – 6,42 pH) przy zróżnicowanej i wysokiej zawartości kwasu askorbinowego (75,25 – 90,74 mg/100g sm.).

Otrzymane w badaniach własnych wyniki zawartości suchej masy w brokule zwyczajnym są porównywalne z wynikami zawartości suchej masy prezentowanymi przez Gębczyński i in. (256), którzy analizowali skład chemiczny brokuła uprawianego w Polsce. Autorzy podają zawartość suchej masy w surowcu od 10,40 do 11,87%. Florkiewicz i in.

(223) i Horbowicz i in. (249) podają, że odmiany brokułu uprawiane w warunkach klimatycznych Polski mogą być zdolne do gromadzenia większej zawartości suchej masy w surowcu w porównaniu do wyników badań własnych. Maksymalna zawartość badanego składnika może dochodzić nawet do 13%. Wysokie wyniki zawartości suchej masy w brokule prezentuje Nicoletto i in. (134). Autorzy podali stężenie suchej masy w odmianach brokułu wyhodowanych we Włoszech w zakresie od 12,5 do 15,7%.

Zawartość ekstraktu w brokule zwyczajnym była badana przez wielu autorów. Według Lima i in. (257), którzy badali skład chemiczny brokułów uprawianych w Brazylii zawartość ekstraktu kształtuje się na poziomie 8,67°Brix. Niższe wyniki w zawartości ekstraktu otrzymali Sabir i in. (258) w odmianach tureckich. Autorzy oznaczyli maksymalną zawartość ocenianego składnika w wysokości 5,9°Brix. Natomiast wyniki badań Nicoletto i in. (134), El – Magd i in. (259) i Topcu i in. (260) pokazują, iż zawartość ekstraktu w brokule może wynosić ponad 9,00°Brix. Wyjątkowo wysoką zawartość ekstraktu, przekraczającą 11°Brix w egipskiej odmianie oznaczyli El – Magd i in. (259).

Wyniki kwasowości ogólnej otrzymane w badaniach własnych są zgodne z wynikami kwasowości ogólnej prezentowanymi przez Topcu i in. (260). Autorzy w odmianach brokułu uprawianych w Turcji podali kwasowość ogólną na poziomie ok. 0,20 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹. Nicoletto i in. (134) donoszą, że kwasowość ogólna dla różnych odmian brokułu wyhodowanych we Włoszech waha się od 0,40 do 0,43 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹, natomiast Lima i in. (257) w brokułach z rejonów Brazylii oznaczyli zawartość badanego parametru w wysokości 0,59 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹. Wysokie wyniki kwasowości ogólnej, na poziomie 0,90 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ w odmianach wyhodowanych w Turcji prezentowali Sabir i in. (258).

Wyniki wartości pH otrzymane w badaniach własnych pokrywają się z wartościami otrzymanymi przez Lima i in. (257), którzy w odmianach pochodzących w Brazylii oznaczyli pH na poziomie – 6,42. Niższe wartości pH w zakresie 5,43 – 5,83 w odmianach wyhodowanych we Włoszech podali Nicoletto i in. (134).

Brokuł zwyczajny jest bardzo dobrym źródłem kwasu askorbinowego. Potwierdzają to zarówno zaprezentowane wyniki w niniejszej pracy, jak i badania wielu autorów. Otrzymane wyniki zawartości kwasu askorbinowego w badaniach własnych pokrywają się z wynikami uzyskanymi przez El – Magd i in. (259), Hrnćirik i in. (261) i Gliszczyńska – Świąło i in. (236). Badacze w odmianach uprawianych w Egipcie (259), w Czechach (261) i w Polsce (236) określili zawartość badanego składnika w przedziale od 80,69 do 84,5 mg/100g śm. Niewiele niższe wyniki zawartości kwasu askorbinowego w porównaniu do wyników badań

własnych otrzymali w odmianach wyhodowanych na Mauritius (106) i w Kanadzie (262), Bahorun i in. (106) i Hussein i in. (262). Autorzy oznaczyli stężenie kwasu askorbinowego w zakresie 74,8 – 75 mg/100g śm. Szerszym zakresem zawartości kwasu askorbinowego charakteryzowały się odmiany brokułu badane przez Franke i in. (247). Autorzy w odmianach spożywanych na Hawajach podali od 41 do 64 mg/100g śm. badanego składnika. Z przeglądu danych literaturowych wynika, że są odmiany wyjątkowo zasobne w kwas askorbinowy. Zhang i Hamauzu (263) w odmianach uprawianych w Japonii oznaczyli 103 mg/100g śm. kwasu askorbinowego. Murcia i in. (264) w odmianach wyhodowanych w Hiszpanii określili stężenie kwasu askorbinowego na poziomie 112 mg/100g śm., natomiast Davey i in. (228) w odmianach uprawianych w Belgii – 113 mg/100g śm. Autorzy badający różne odmiany, ekotypy i genotypy brokułu zwyczajnego uzyskiwali również szerokie zakresy stężeń kwasu askorbinowego. Kurilich i in. (136) w różyczkach brokułów wyhodowanych w Ameryce Północnej podają stężenie badanego składnika od 54 do 120 mg/100g śm., Favell i in. (167) w brokule pochodzącym z Wielkiej Brytanii od 34 do 93 mg/100g śm. aVallejo i in. (141) w odmianach pochodzących z Hiszpanii od 43 do 146 mg/100g śm.

5.5.3. Właściwości przeciwutleniające brokułu zwyczajnego

Różyczki brokułu zwyczajnego należą do surowców wykazujących bardzo wysoką aktywność przeciwutleniającą (130). W badaniach własnych stwierdzono porównywalną aktywność przeciwutleniającą pomiędzy badanymi odmianami w stosunku do redukcji kationorodnika ABTS, blisko półtora krotną różnicę w aktywności do rodników DPPH oraz półkrotną różnicę w zdolności do pochłaniania wolnych rodników tlenowych. Zdaniem wielu autorów zakres poziomu aktywności między różnymi odmianami, ekotypami i genotypami brokułu zwyczajnego może być znacznie szerszy.

Wyniki oceny aktywności przeciwutleniającej odmian badanych w niniejszej pracy wobec kationorodnika ABTS^{•+} były zgodne z wynikami jakie uzyskali Sun i in. (265) w odmianach uprawianych w Ameryce Północnej i Sotelo i in. (266) w odmianach wyhodowanych w Hiszpanii. Szerszy zakres aktywności pomiędzy odmianami wobec kationorodnika ABTS^{•+} w porównaniu do wyników badań własnych wykazali Ku i in. (251). Autorzy dla pięciu odmian brokułu wyhodowanych w Ameryce Północnej oznaczyli ponad dwukrotny wzrost stężenia aktywności przeciwutleniającej. Porównując rumuńskie ekotypy brokułu badane przez Vicas i in. (267) z włoskimi ekotypami ocenianymi przez Tiveron i in.

korelację między zawartością kwasu askorbinowego a aktywnością przeciwutleniającą wobec metody ABTS ($r=0,846$), DPPH ($r=0,965$) i ORAC ($r=0,931$) co wskazuje, że kwas ten brał aktywny udział w neutralizowaniu wolnych rodników w surowcu. Podobną zależność zaobserwowali Bhandari i in. (142) badający aktywność przeciwutleniającą w brokule zwyczajnym uprawianym w Azji.

5.6. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych, skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające w pomidorze zwyczajnym w latach 2011 – 2013

5.6.1. Identyfikacja i zawartość związków polifenolowych w pomidorze zwyczajnym

W wyniku przeprowadzonych analiz chromatograficznych stwierdzono, że związki polifenolowe pomidora zwyczajnego reprezentowane są przez 3 klasy polifenoli: związki flawonolowe, kwasy fenolowe i flawanony. Dominującymi związkami były flawonole, a w dalszej kolejności flawanony i kwasy fenolowe. Wśród flawonoli największy udział stanowiły pochodne kwercetyny, a następnie pochodne kemferolu. Profil pochodnych związków flawonolowych tworzyły rutynozydy, a w dalszej kolejności glukozydy. Przedstawicielem flawanonów była naryngenina. Kwasy fenolowe reprezentowane były przez: kwas kawowy > chlorogenowy > ferulowy > *p*-kumarowy. W badaniach własnych oznaczono: 3 pochodne związków flawonolowych, 1 pochodną należącą do flawanonów i 12 pochodnych kwasów fenolowych. Wyznaczono różne proporcje między zidentyfikowanymi klasami związków polifenolowych. Vallverdú – Queralt i in. (273) oznaczając 3 pochodne związków flawonolowych, 3 pochodne flawanonów i 4 pochodne kwasów fenolowych otrzymali następujące udziały poszczególnych związków: 43% związków flawonolowych, 24% flawanonów i 33% kwasów fenolowych. Natomiast García – Valverde i in. (274) oznaczając: 2 pochodne związków flawonolowych, 2 pochodne flawanonów i 5 pochodnych kwasów fenolowych, uzyskali: 46,75% związków flawonolowych, 1,25% flawanonów i 52% kwasów fenolowych. W badaniach własnych otrzymano: 67,13% związków flawonolowych, 17,14% flawanonów i 15,73% kwasów fenolowych. Oznaczona w badaniach własnych zawartość związków polifenolowych w owocach pomidora wynosiła średnio 65,23 mg/100g sm. i była porównywalna z wynikami zawartości polifenoli w owocach pomidora pochodzących z Hiszpanii. Vallverdú – Queralt i in. (275) podali stężenie polifenoli na

poziomie 69,15 mg/100g sm., natomiast wyniki uzyskane przez Alarcón – Flores (276) mieściły się w zakresie od 34,1 do 129,2 mg/100g sm.

Związki biologicznie aktywne pomidora zwyczajnego były badane przez wielu autorów, a pierwsze wzmianki na temat identyfikacji profilu polifenolowego w surowcu pochodzą z drugiej połowy XX wieku (277, 278). Wyniki własne dotyczące identyfikacji głównych polifenoli w owocach pomidora są zgodne z wynikami otrzymanymi przez pierwszych badaczy (277, 279), którzy na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych oznaczyli: rutynę, naryngeninę i kwas chlorogenowy.

Podstawowym aglikonem flawonolowym w pomidorze zwyczajnym jest rutyna, która została po raz pierwszy zidentyfikowana w latach siedemdziesiątych przez Fleuriet i Macheix (277). Poza rutyną, profil flawonolowy owoców pomidora reprezentowany jest przez kwercetynę i kemferol oznaczone na przełomie lat dziewięćdziesiątych i dwutysięcznych przez Hertog i in. (146) i Stewart i in. (280). Początkiem lat dwutysięcznych Raffo i in. (281), Sakakibara i in. (282) i Tokusoglu i in. (283) wykazali ponadto obecność mirycetyny, a Muir i in. (284) izoramnetyny w surowcu. Wyniki własne obejmujące profil flawonolowy pomidora zwyczajnego są zgodne z wynikami uzyskanymi przez pierwszych badaczy (146, 277, 280), którzy zidentyfikowali: rutynę oraz pochodne kwercetyny i kemferolu w owocach pomidora. Według Alarcón – Flores (276), Vallverdú – Queralt i in. (273, 275) wśród flawonoli pomidora są obecne rutynozydy, glukozydy i ramnozydy, co oprócz ramnozydu zidentyfikowano w badaniach własnych. Wśród pochodnych związków flawonolowych, badacze oznaczyli: 3-O-ramnozyd-kwercetyny (276), 3-O-rutynozyd kemferolu (275, 276, 285, 286) i 3-O-glukozyd-kemferolu (273, 276, 286), co oprócz 3-O-ramnozydu -kwercetyny i 3-O-rutynozyd kemferolu oznaczono w badaniach własnych.

Z przeglądu danych literaturowych wynika, że autorzy ograniczają się do oznaczenia jedynie udziału rutyny, kwercetyny i kemferolu w surowcu. Wyznaczono proporcje pomiędzy oznaczonymi flawonolami. Analizując profil flawonolowy, Alarcón – Flores (276) otrzymali następujące udziały poszczególnych związków: 67% rutyny, 18% kwercetyny i 15% kemferolu. Vallverdú – Queralt i in. (275) oznaczyli: 95,5% rutyny, 4% kwercetyny i 0,5% kemferolu, natomiast Vallverdú – Queralt i in. (273) określili: 91,5% rutyny, 4,5% kwercetyny i 4 % kemferolu. W badaniach własnych we wszystkich odmianach dominujący udział miała rutyna, której było od 74,73 do 82,28% w stosunku do pozostałych pochodnych flawonolowych.

W badaniach własnych, w owocach wszystkich odmian dominowały flawonole, których średnie stężenie oznaczono na poziomie 43,75 mg/100g sm. Inne wyniki

w zawartości powyższych związków w pomidorze zwyczajnym uprawianym w Hiszpanii otrzymali Vallverdú – Queralt i in. (273). Autorzy podali blisko półtorakrotnie niższe stężenie związków flawonolowych, niż to, które otrzymano w badaniach własnych. Dominującym flawonolem w badanych przez Alarcón – Flores i in. (276), Delgado – Vargas i in. (287), Vallverdú – Queralt i in. (273, 275) owocach pomidora była rutyna, której stężenie określono na poziomie 10,9 – 30,07 mg/100g sm. (275, 276). W badaniach własnych rutyna była związkiem dominującym, a jej stężenie wynosiło w zależności od odmiany od 27,98 (Magnus) do 42,05 mg/100g sm. (Hektor).

Przedstawicielem flawanonów w owocach pomidora jest naryngenina będąca aglikonem naringiny oraz 7-O-glukozyd naringriny, które zostały zidentyfikowane po raz pierwszy w latach osiemdziesiątych przez Hunt i Baker (288). W badaniach własnych potwierdzono jedynie obecność naryngeniny w surowcu. W badanych przez Vallverdú – Queralt i in. (275) odmianach uprawianych w Hiszpanii zawartość naryngeniny wynosiła 20,5 mg/100g sm. W badaniach własnych stężenie naryngeniny w owocach pomidora wynosiło, w zależności od odmiany od 4,49 (Magnus) do 17,08 mg/100g sm. (Faustyna). Naryngenina wykazuje dużą aktywność biologiczną, która związana jest głównie z jej właściwościami: przeciwutleniającymi, immunomodulacyjnymi i przeciwzapalnymi. Wyniki badań potwierdzają korzystną rolę naryngeniny w niwelowaniu chorób dietozależnych, w tym nowotworów i schorzeń układu pokarmowego. Wiele badań potwierdza, że naryngenina silnie ogranicza wzrost komórek nowotworowych piersi, szyjki macicy, okrężnicy, żołądka, trzustki, jelita grubego i białaczki promielocytowej (289). Badania potwierdzają ponadto przeciwrzodowe i rozkurczowe działanie naringeniny (290). Wykazano, że spożywanie produktów spożywczych bogatych w naringeninę, ze względu na jej właściwości przeciwzapalne, może sprzyjać profilaktyce i zwalczaniu patologicznych stanów organizmu, jak otyłość, hiperlipidemia, nadciśnienie tętnicze, miażdżyca i cukrzyca (291).

Według Luthria i in. (292), Alarcón – Flores (276), Martinez – Valverde (293) dominującą grupą związków polifenolowych w owocach pomidora są hydroksylowe pochodne kwasu cynamonowego. Końcem lat siedemdziesiątych metodami chromatograficznymi Fleuriet i Macheix (277) i Schmidtlein i Herrman (278) w owocach pomidora oznaczyli: kwas kawowy, ferulowy, *p*-kumarowy, synapowy i neochlorogenowy natomiast w latach osiemdziesiątych Winter i Herrmann (279) zidentyfikowali kwas chlorogenowy. Obecność wyżej wymienionych związków, oprócz kwasu synapowego i neochlorogenowego stwierdzono w badaniach własnych. Kwasy hydroksycynamonowe występują w owocach pomidora głównie jako estry kwasu chinowego lub glukozy (292, 293,

294), co było zgodne z wynikami własnymi. Według Delgado – Vargas (287) w skład owoców pomidora wchodzi kwas: dikawowo-chinowy i trikawowo-chinowy, co było zgodne z wynikami własnymi. Schmidtlein i Herrman (278) zidentyfikowali w owocach pomidora dodatkowo kwas salicylowy i kwas wanilinowy, zaś początkiem lat dwutysięcznych Mattila i Kumpulainen (295) na podstawie analizy HPLC-DAD oznaczyli kwas *p*-hydroksybenzoesowy i kwas protokatechowy. Obecności hydroksylowych pochodnych kwasu benzoesowego nie wykazały jednak badania własne.

Wyznaczono różne proporcje pomiędzy zidentyfikowanymi kwasami hydroksycynamonowymi. Vallverdú – Queralt i in. (273) oznaczając cztery pochodne, otrzymali następujące udziały poszczególnych związków: 36% kwas chlorogenowy, 22% kwas kawowy, 21% kwas ferulowy i 21% kwas *p*-kumarowy, natomiast Martinez – Valverde (293) otrzymali: 66% kwasu chlorogenowego, 19% kwasu kawowego, 8% kwasu ferulowego i 7% kwasu *p*-kumarowego. W badaniach własnych we wszystkich odmianach dominował kwas chlorogenowy, którego było od 20,44% do 59,91% w stosunku do pozostałych kwasów hydroksycynamonowych.

Średnie stężenie kwasów fenolowych w badanych latach w 4 odmianach pomidora zwyczajnego uprawianego w Polsce wynosiło 10,12 mg/100g sm. Inne wyniki w zawartości fenolokwasów otrzymali Alarcón – Flores (276) i Vallverdú – Queralt i in. (275), którzy w odmianach rosnących w Hiszpanii oznaczyli stężenie fenolokwasów na poziomie od 10,43 – 24,83 mg/100g sm. Dominującym kwasem hydroksycynamonowym w badanych przez García – Valverde i in. (274), Według Delgado – Vargas (287), Vallverdú – Queralt i in. (273), Martinez – Valverde (293), Alarcón – Flores (276) owocach pomidora był kwas chlorogenowy, którego stężenie określono na poziomie 20,6 mg/100g sm. (276). W badaniach własnych stężenie kwasu chlorogenowego wynosiło, w zależności od odmiany od 1,76 (Promyk) do 5,42 mg/100g sm. (Faustyna).

Alarcón – Flores i in. (276) na podstawie analizy UHPLC-QqQ-MS/MS w owocach pomidora uprawianych w Hiszpanii zidentyfikowali dodatkowo apigeninę i luteolinę należącą do flawonów. Obecności powyższych związków nie wykazały jednak badania własne oraz badania prowadzone przez inne zespoły badawcze.

5.6.2. Skład chemiczny pomidora zwyczajnego

Analiza składu chemicznego wykazała, że odmiany pomidora zwyczajnego badane w ramach niniejszej pracy charakteryzowały się niską zawartością suchej masy (5,21 – 6,93%), wyrównanym ekstraktem (4,83 – 6,13°Brix), kwasowością ogólną (0,28 – 0,35 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹) i poziomem pH (4,50 – 4,66 pH) przy mało zróżnicowanej i niskiej zawartości kwasu askorbinowego (9,54 – 10,25 mg/100g śm.).

Otrzymane wyniki zawartości suchej masy w badaniach własnych są zgodne z obserwacjami wielu autorów. Thybo i in. (296) w odmianach rosnących w Danii oznaczyli stężenie suchej masy na poziomie 5,64 – 6,04%. Z kolei w badanych przez Zalewską – Korona i in. (132) odmianach rosnących w Polsce zawartość badanego składnika wynosiła od 5,34 do 6,61%, a w odmianie ocenianej przez Zujko i Witkowska (297) – 6%. Frusciante i in. (298) w owocach włoskiej odmiany oznaczyli 9,2% suchej masy. Niskie wyniki zawartości suchej masy w owocach pomidora otrzymali Nour i in. (299) oraz Hellmann i in. (300). Cytowani autorzy oznaczyli minimalne stężenie badanego składnika dla odmian uprawianych w Rumunii (299) i Polsce (300) w zakresie 2,89 – 4,81%.

Otrzymane w pracy wyniki zawartości ekstraktu są porównywalne z wynikami podanymi przez Martinez – Valverde i in. (293) i Kaur i in. (133). Martinez – Valverde i in. (293) w 8 odmianach powszechnie konsumowanych w Hiszpanii oznaczyli stężenie ekstraktu w zakresie od 4,00 do 6,00°Brix, a Kaur i in. (133) w odmianach wyhodowanych w Indiach, na poziomie 4,38 – 6,14°Brix. Wysoką zawartość ekstraktu, przekraczającą 7,5°Brix w hiszpańskiej odmianie oznaczyli Martinez – Valverde i in. (293). Według Zalewska – Korona i in. (132) w odmianach uprawianych w Polsce stężenie ekstraktu wynosi średnio 4,38°Brix. Wyniki badań Aoun i in. (301) pokazują, że są odmiany wyjątkowo ubogie w zawartość badanego składnika. Autorzy w odmianie uprawianej w Turcji oznaczyli stężenie ekstraktu na poziomie 2,02°Brix. Odmiany pomidora badane w ramach niniejszej pracy charakteryzowały się wąskim zakresem zawartości ekstraktu w porównaniu do wyników otrzymanych przez innych autorów. Szerokim zakresem zawartości badanego składnika charakteryzowały się różne odmiany, ekotypy i genotypy pomidora zwyczajnego rosnące w Hiszpanii (4,0 – 7,5°Brix) (293), Rumunii (3,75 – 6,70°Brix) (299) i Ameryce Północnej (3,2 – 6,7°Brix) (302).

Wyniki zawartości kwasowości ogólnej otrzymane w badaniach własnych są porównywalne z danymi literaturowymi. Nour i in. (299) w odmianach uprawianych w Rumunii oznaczyli kwasowość ogólną w wysokości od 0,22 do 0,32 g kwasu jabłkowego

100g⁻¹, a Zalewska – Korona i in. (297) w odmianach wyhodowanych w Polsce – 0,30 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹. Szerszy zakres zawartości kwasowości ogólnej w owocach pomidora odmian uprawianych w Polsce i Indiach oznaczyli Hellmann i in. (303) i Kaur i in. (133). Wymienieni autorzy podają stężenie badanego składnika od 0,31 do 0,55 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹. Niskie wyniki kwasowości ogólnej, na poziomie 0,22 – 0,26 g kwasu jabłkowego 100g⁻¹ w odmianach wyhodowanych w Ameryce Północnej prezentowali Wilkerson i in. (302).

Wyniki wartości poziomu pH otrzymane w badaniach własnych pokrywają się z wynikami prezentowanymi przez Wilkerson i in. (302). Wymienieni autorzy dla odmian wyhodowanych w Ameryce Północnej określili pH w zakresie 4,51 – 4,59. Szerszym zakresem wartości pH w porównaniu do wyników badań własnych charakteryzowały się odmiany tureckie (4,19 – 4,49) (301) i odmiany włoskie (4,13 – 4,60) (298).

Zawartość kwasu askorbinowego w owocach pomidora badana była przez wielu autorów. Aoun i in. (301) podają, że owoce pomidora nie są mało zasobne w kwas askorbinowy, a maksymalna oznaczona zawartość tego składnika w odmianach uprawianych w Tunezji wynosi 10,91 mg/100g śm. Powyższe wyniki są zgodne z danymi prezentowanymi w niniejszej pracy. Niskie wyniki zawartości kwasu askorbinowego w pomidorze prezentują również Hellmann i in. (300). Autorzy podają średnią zawartość tego kwasu dla różnych odmian uprawianych w Polsce na poziomie 6,77 mg/100g śm. Zawartość kwasu askorbinowego zdaniem wielu autorów dla różnych odmian pomidora wyhodowanych we Francji (294), w Portugalii (94), na Węgrzech (304), w Polsce (132), w Turcji (305) i we Włoszech (298) mieściła się w przedziale od 8 do 22 mg/100g śm. Natomiast Boonkasem i in. (306) i Kaur i in. (133) donoszą, że są odmiany wyjątkowo zasobne w kwas askorbinowy. Wymienieni autorzy w różnych odmianach pomidora uprawianych w Tajlandii (306) i Indiach (133) oznaczyli zawartość badanego składnika w przedziale od 25,65 do 62,90 mg/100g śm.

5.6.3. Właściwości przeciwutleniające pomidora zwyczajnego

Z przeglądu danych literaturowych wynika, że owoce pomidora zwyczajnego należą do surowców wykazujących średnią aktywność przeciwutleniającą, a poziom tej aktywności uzależniony jest w dużym stopniu od odmiany i ekotypu surowca.

W badaniach własnych stwierdzono porównywalną aktywność przeciwutleniającą

między badanymi odmianami w stosunku do redukcji kationorodnika ABTS, co pokrywa się z wynikami prezentowanymi przez Vallverdú – Queralt i in. (275) i Silva – Beltrán i in. (307). Wymienieni autorzy badali różne odmiany pomidora uprawiane w warunkach klimatycznych Hiszpanii i Meksyku. Szerszy zakres aktywności pomiędzy odmianami wobec kationorodnika ABTS^{•+} w porównaniu do wyników badań własnych prezentowali Kaur i in. (133) i García – Valverde i in. (274). Kaur i in. (133) między 13 odmianami wyhodowanymi w Indiach podają dwukrotny wzrost stężenia aktywności przeciwutleniającej, a García – Valverde i in. (274) między 2 odmianami pochodzącymi z Hiszpanii – pięciokrotny.

Ocena aktywności przeciwutleniającej badanych odmian pod kątem redukcji wolnych rodników DPPH wykazała porównywalne stężenie w aktywności między ocenianymi odmianami. Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami badań aktywności w odmianach pochodzących z Meksyku (307), Hiszpanii (275), Rumunii (299) i Tajlandii (306). Szerszy zakres aktywności pomiędzy odmianami wobec rodnika DPPH w porównaniu do wyników badań własnych wykazali Kaur i in. (133). Autorzy między odmianami uprawianymi w Indiach oznaczyli dwukrotne różnice w stężeniu wartości potencjału przeciwutleniającego.

W badaniach własnych stwierdzono między badanymi odmianami półtorakrotną różnicę w zdolności do pochłaniania wolnych rodników tlenowych. Porównując amerykańskie ekotypy pomidora badane przez Wang i in. (308) z włoskimi ekotypami ocenianymi przez Ninfali i in. (131) można zaobserwować ponad trzy i półkrotne różnice w stężeniu aktywności mierzonej metodą ORAC.

Aktywność przeciwutleniająca owoców pomidora determinowana jest rodzajem i zawartością składników bioaktywnych, a w szczególności związków flawonolowych w surowcu (274, 299, 307). W badaniach własnych oznaczono wysokie współczynniki korelacji między związkami flawonolowymi a aktywnością oznaczoną trzema metodami ABTS ($r=0,850$), DPPH ($r=0,995$) i ORAC ($r=0,876$). Według García – Valverde i in. (274) istotną rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej w pomidorze zwyczajnym mają pochodne kwercetyny, a w szczególności rutyna, co zaobserwowano także w badaniach własnych. Wysoki współczynnik korelacji między zawartością kwasu askorbinowego a aktywnością przeciwutleniającą mierzoną różnymi metodami ABTS ($r=0,980$), DPPH ($r=0,787$) i ORAC ($r=0,924$) dowodzi, że kwas ten odgrywał istotną rolę w tworzeniu potencjału aktywności przeciwutleniającej w surowcu. Podobną zależność zaobserwowali García – Valverde i in. (274) i Nour i in. (299), którzy oceniali aktywność przeciwutleniającą w odmianach pomidora zwyczajnego uprawianych Hiszpanii i Rumunii.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Uzyskane wyniki pozwalają na podsumowanie i sformułowanie następujących wniosków:

1. Warzywa są bogatym źródłem związków biologicznie czynnych, które wykazują dużą aktywność biologiczną. Przejawem aktywności biologicznej są m. in.: właściwości przeciwutleniające wynikające z obecności związków polifenolowych i kwasu askorbinowego.
2. Rodzaj związków polifenolowych w surowcu jest z reguły charakterystyczny i jednakowy w obrębie danego gatunku rośliny. Wynika to głównie z uwarunkowań genetycznych rośliny.
3. Badane warzywa różniły się istotnie między sobą składem związków bioaktywnych zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym. Stwierdzono istotne różnice ilościowe pomiędzy badanymi warzywami w składzie chemicznym i właściwościach przeciwutleniających.
4. Odmiana jest czynnikiem istotnie determinującym skład chemiczny warzyw, w tym zawartość związków bioaktywnych, a także poziom aktywności przeciwutleniającej.
5. Wykazano wysoką korelację pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą wobec metody ABTS, DPPH i ORAC a całkowitą zawartością związków polifenolowych. Wysoka korelacja pomiędzy całkowitą zawartością polifenoli a pomiarem aktywności przeciwutleniającej dla wszystkich badanych warzyw może sugerować podobieństwo szlaków biochemicznych ich powstania. Wysoce prawdopodobne jest, że wraz ze wzrostem zawartości polifenoli w tkankach roślin wzrasta stężenie innych przeciwutleniaczy i innych związków biologicznie aktywnych. Na tej podstawie, można wnioskować, że poprzez pojedyncze oznaczenie aktywności przeciwutleniającej możliwa jest standaryzacja próbek roślinnych pochodzących z różnych upraw bez konieczności wykonywania analizy składu chemicznego.
6. Zawartość związków polifenolowych w 12 odmianach fasolki szparagowej mieściła się w zakresie od 41,75 do 257,58 mg/100g sm. Średnia zawartość polifenoli dla wszystkich odmian wynosiła 129,57 mg/100g sm. a najwyższą ich zawartością w badanych latach charakteryzowały się strąki odmian Ekskalibur, Paulinera, Korona, Delfina i Eliza, zaś najniższą – Urania, Arkana, Bogatka, Paulista i Bartava.

W strąkach fasolki szparagowej najliczniejszą grupę stanowią pochodne flawonolowe, których udział wynosił od 98 do 99% całkowitej zawartości polifenoli. Pozostałe 2 – 1%

przypada na pochodne flawonowe. W strąkach większości odmian dominował 3-O-rutynozyd kwercetyny (śr. 52 mg/100g sm.), a następnie 3-O-glukuronid kwercetyny (51,21 mg/100g sm.). Apigenina występowała w śladowych ilościach (śr. 0,94 mg/100g sm.).

Jednym z lepszych analizowanych surowców były strąki odmian Ekskalibur, Paulinera, Korona i Delfina. Odmiany te charakteryzowały się w badanych latach wysoką zawartością 3-O-rutynozydu kwercetyny, 3-O-glukuronidu kwercetyny i glukozydu apigeniny. Badane odmiany wykazywały wysokie stężenie kwasu askorbinowego i wysoką aktywność przeciwutleniającą.

7. Zawartość związków polifenolowych w 18 odmianach cebuli zwyczajnej o białej i żółtej łusce mieściła się w zakresie od 141,33 do 420,87 mg/100g sm. Średnia zawartość polifenoli dla wszystkich odmian wynosiła 261,24 mg/100g sm. Najwyższą zawartością związków polifenolowych w badanych latach charakteryzowała się odmiana Błońska, Polanowska, Stuttgart Riesen, Torunianka i Wama, a najniższą – Ławica, Grabowska, Napoleon, Bila i Amstrong.

Związki polifenolowe cebuli zwyczajnej reprezentowane są wyłącznie przez związki flawonolowe. Spośród zidentyfikowanych flawonoli w największych ilościach w cebuli zwyczajnej występował 3,4'-diglukozyd kwercetyny (śr. 125,63 mg/100g sm.), a następnie 4'-glukozyd kwercetyny (śr. 81,40 mg/100g sm.).

Wśród badanych odmian najatrakcyjniejszymi surowcami okazały się odmiany Błońska, Stuttgart Riesen, Torunianka, Polanowska i Wama. W badanych latach odmiany te wyróżniały wysoką zawartością flawonoli oraz wysoką zawartością kwasu askorbinowego i wysoką aktywnością przeciwutleniającą.

8. Zawartość związków polifenolowych w 5 odmianach kapusty brukselki mieściła się w przedziale od 88,02 do 332,53 mg/100g sm. Średnia zawartość polifenoli dla wszystkich odmian wynosiła 206,63 mg/100g sm. Najbogatszym źródłem związków polifenolowych w badanych latach była odmiana Philemon, a najuboższym – Cobus i Aurelius.

W większości badanych odmian, najliczniejszą grupę związków stanowią flawonole, których udział wynosił od 45 do 80% w stosunku do fenolokwasów. Tylko w główkach odmiany Cobus było więcej kwasów fenolowych (53%) niż flawonoli (44%). Dominującym związkiem flawonolowym we wszystkich odmianach był 3-O-glukozyd kemferolu (śr. 54,94 mg/100g sm.), a następnie 3-O-glukuronid kwercetyny (śr. 33,14 mg/100g sm., zidentyfikowany po raz pierwszy). Wśród pochodnych kwasu

hydroksycynamonowego, najwyższym stężeniem charakteryzował się ester kwasu synapowego i choliny – 1,2,2'-trisynapylo-gentobiozyd (śr. 14,28 mg/100g sm.).

W główkach kapusty brukselki występują estry kwasu kawowego z kwasem chinowym – kwas chlorogenowy (śr. 3,61 mg/100g sm.).

Decydującą rolę w tworzeniu aktywności przeciwutleniającej kapusty brukselki mają pochodne kwercetyny, a następnie kwas askorbinowy i kwas chlorogenowy.

Jednym z lepszych ocenianych surowców były odmiany Philemon, Brilliant i Diabło, które w badanych latach charakteryzowały się wysoką zawartością kwasu chlorogenowego, estrów kwasu synapowego z choliną oraz wysokim stężeniem kwasu askorbinowego i wysoką aktywnością przeciwutleniającą.

9. Zawartość związków polifenolowych w 4 odmianach brokułu zwyczajnego mieściła się w zakresie od 281,49 do 668,75 mg/100g sm. Średnia zawartość polifenoli dla wszystkich odmian wynosiła 488,66 mg/100g sm. a najwyższą ich zawartością w badanych latach charakteryzowała się odmiana Parthenon i Monako, a najniższą – CBR.

We wszystkich badanych odmianach najliczniejszą grupę związków stanowią kwasy fenolowe, których udział wynosił od 83 do 89% w stosunku do flawonoli. Dominującymi przedstawicielami kwasów fenolowych były estry kwasu synapowego i choliny, a wśród nich – 1-synapylo-2-ferylo-gentobiozyd (śr. 113,85 mg/100g sm.) Dominującym flawonolem we wszystkich badanych odmianach był 3-O-glukozyd izoramnetyny (śr. 16,16 mg/100g sm.).

W różyczkach brokułu zwyczajnego występują estry kwasu kawowego z kwasem chinowym – kwas neochlorogenowy (śr. 1,66 mg/100g sm.) i chlorogenowy (śr. 0,84 mg/100g sm.).

W brokule zwyczajnym po raz pierwszy zidentyfikowano i oznaczono ilościowo kwas 2,3-O-dikawowo-tartarowy (śr. 0,84 mg/100g sm.), 3-O-(6"-acetylo-galaktozyd)-7-O-ramnozyd kemferolu (śr. 0,37 mg/100g sm.) i 3-O-galaktozyd-ramnozyd-kwercetyny (śr. 4,80 mg/100g sm.).

Wśród badanych odmian najatrakcyjniejszymi surowcami okazały się odmiany Parthenon i Monako. W badanych latach odmiany te wyróżniały się wysoką zawartością 3-O-glukozydu izoramnetyny, estrów kwasu synapowego z choliną, kwasu neochlorogenowego, chlorogenowego i 2,3-O-dikawowo-tartarowego oraz wysokim stężeniem kwasu askorbinowego i wysoką aktywnością przeciwutleniającą.

10. Zawartość związków polifenolowych w 4 odmianach pomidora zwyczajnego mieściła się w zakresie od 19,77 do 125 mg/100g sm. Średnia zawartość polifenoli dla wszystkich

odmian wynosiła 65,25 mg/100g sm. Najwyższą zawartością polifenoli w badanych latach charakteryzowała się odmiana Hektor, a najniższą – Magnus.

We wszystkich badanych odmianach najliczniejszą grupę związków stanowią flawonole, których udział wynosił od 58 do 71% całkowitej zawartości polifenoli. Udział flawanonów określono na poziomie 9 – 27%, a fenolofwasów od 13 do 19% całkowitej zawartości polifenoli. Spośród zidentyfikowanych flawonoli w największych ilościach w owocach pomidora występowała rutyna (śr. 34,69 mg/100g sm.), wśród flawanonów – naryngenina (śr. 11,36 mg/100g sm.), a w grupie kwasów fenolowych – kwas chlorogenowy (śr. 3,37 mg/100g sm.).

Decydującą rolę w tworzeniu aktywności przeciwutleniającej pomidora zwyczajnego mają pochodne kwercetyny, przede wszystkim rutyna, a w dalszej kolejności kwas askorbinowy. Jednym z lepszych analizowanych surowców były owoce odmian Hektor i Promyk. Odmiany te wyróżniały się w badanych latach wysoką zawartością rutyny, naryngeniny i kwasu chlorogenowego oraz wysoką zawartością kwasu askorbinowego i wysoką aktywnością przeciwutleniającą.

11. Warunki pogodowe, temperatura powietrza i ilości opadów mają wpływ na kształtowanie poziomu stężeń i proporcje występowania określonych związków polifenolowych w warzywach oraz ich właściwości chemiczne i przeciwutleniające. Z reguły wzrostowi temperatury powietrza towarzyszy wzmożony proces syntezy związków bioaktywnych. Natomiast deficyt wody (niskie opady) powoduje wzrost akumulacji polifenoli w tkankach roślin. Podobną zależność zaobserwowano w większości badanych warzyw w przypadku zdolności gromadzenia suchej masy, ekstraktu i kwasu askorbinowego w surowcu oraz w kształtowaniu aktywności przeciwutleniającej.
12. Wyniki pracy badawczej mogą być wykorzystane przez przedsiębiorstwa i zakłady zajmujące się realizacją programów hodowlanych w hodowli i w doskonaleniu odmian określonych gatunków warzyw. Pozwoli to na skierowanie uwagi hodowców na te odmiany, które charakteryzują się najbogatszym profilem związków biologicznie aktywnych oraz ich wysoką aktywnością przeciwutleniającą oraz zachęci producentów do uprawy odmian o bogatych walorach prozdrowotnych.

STRESZCZENIE

Obecnie wzrasta zainteresowanie przemysłu przetwórczego, sektora hodowlano – nasiennego, sektora rolniczego, środowiska naukowego (technologów, lekarzy) i konsumentów żywnością o właściwościach prozdrowotnych. Na podstawie badań epidemiologicznych z ostatniego ćwierćwiecza wykazano bowiem, że żywność pochodzenia roślinnego zawiera liczne substancje aktywne przeciwdziałające chorobom cywilizacyjnym. W konsekwencji branża produktów o właściwościach prozdrowotnych jest jedną z najlepiej opłacanych i najszybciej rozwijających się gałęzi gospodarki żywnościowej. Wymagania stawiane produkcji roślinnej przez rynek produktów o cechach prozdrowotnych winny wymusić rozwój badań nad aktywnością biologiczną surowców w celu zachęcenia hodowców do doskonalenia odmian, producentów do uprawy atrakcyjnych odmian, a przetwórców do wytwarzania produktów o wysokiej wartości biologicznej. Efektem współpracy sektora hodowlanego, rolniczego i przemysłu przetwórczego byłyby produkty, które można by zaliczyć do żywności funkcjonalnej. Aby sprostać współczesnym wymaganiom gospodarki żywnościowej konieczna jest bowiem identyfikacja, porównanie cech oraz ocena składników biologicznie czynnych zawarta między innymi w tych produktach, które cieszą się dużą popularnością wśród konsumentów i są spożywane z dużą częstotliwością oraz tych, których uprawa w warunkach klimatycznych Polski jest możliwa. Mając na uwadze powyższe wytyczne, celem badań objęto 12 odmian fasolki szparagowej, 18 odmian cebuli zwyczajnej, 5 odmian kapusty brukselki, 4 odmiany brokułu zwyczajnego i 4 odmiany pomidora zwyczajnego, które pochodziły z upraw prowadzonych na terenie Polski.

Teoretyczna część pracy przedstawia informacje na temat roli postępu biologicznego w rolniczej produkcji roślinnej, a także ukazuje rolę warzyw jako elementów żywności funkcjonalnej, ze szczególnym uwzględnieniem ich prozdrowotnych właściwości wynikających z zawartości związków biologicznie aktywnych. Dodatkowo w tej części zawarto informacje na temat warzyw będących tematem niniejszej pracy obejmując między innymi: charakterystykę botaniczną gatunku i ich właściwości prozdrowotne. Kolejnym elementem omówionym w części teoretycznej są ogólne informacje na temat związków bioaktywnych, ze szczególnym uwzględnieniem związków polifenolowych – ich występowania i aktywności biologicznej.

W części doświadczalnej przeprowadzono identyfikację i ocenę zawartości związków bioaktywnych w poszczególnych odmianach warzyw, ze szczególnym uwzględnieniem związków polifenolowych oraz ocenę ich aktywności przeciwutleniającej (ABTS, DPPH,

ORAC). W kolejnym etapie wykonano analizę składu chemicznego badanych odmian pod kątem możliwości ich wykorzystania w przemyśle przetwórczym. Dodatkowo, aktywność biologiczną odmian określono, badając zawartość kwasu askorbinowego w surowcu.

Po raz pierwszy w badaniach trzyletnich poddano analizie tak dużą liczbę odmian popularnych gatunków warzyw uprawianych w warunkach klimatycznych Polski pod kątem aktywności biologicznej.

W badaniach wykazano, iż oceniane warzywa różniły się istotnie między sobą składem związków bioaktywnych zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym. Stwierdzono istotne różnice ilościowe pomiędzy badanymi warzywami w składzie chemicznym i właściwościach przeciwutleniających. Temperatura powietrza i ilości opadów miały wpływ na kształtowanie poziomu stężeń i proporcje występowania określonych związków w warzywach oraz ich właściwości chemiczne i przeciwutleniające. Odmiana była czynnikiem istotnie determinującym skład chemiczny warzyw, w tym zawartość związków bioaktywnych, a także poziom aktywności przeciwutleniającej.

W badaniach wykazano, iż analizowane warzywa charakteryzowały się bogatym składem związków biologicznie aktywnych z grupy polifenoli. Stwierdzono obecność flawonoli (fasolka szparagowa, cebula zwyczajna, kapusta brukselka, brokuł zwyczajny, pomidor zwyczajny), kwasów fenolowych (kapusta brukselka, brokuł zwyczajny, pomidor zwyczajny), flawonów (fasolka szparagowa) i flawanonów (pomidor zwyczajny). W ramach niniejszego opracowania, oceniono skład chemiczny warzyw pod kątem zawartości suchej masy, ekstraktu, kwasowości ogółem, kwasu askorbinowego i wartości pH. W badaniach trzyletnich wykazano aktywny udział kwasu askorbinowego w neutralizowaniu wolnych rodników w surowcu oraz zaobserwowano wysoką korelację pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą a całkowitą zawartością związków polifenolowych w tkankach roślin.

Na podstawie przeprowadzonych badań wytypowano odmiany, które mogą urozmaicić bazę surowcową w sektorze hodowlanym, owocowo – warzywnym i w przetwórstwie, a charakteryzując się wysoką zawartością związków biologicznie aktywnych, wysokim stężeniem kwasu askorbinowego i wysoką aktywnością przeciwutleniającą oraz dobrą jakością składu chemicznego mogą być polecane jako składnik w produkcji żywności funkcjonalnej.

SUMMARY

Nowadays processing industry, breeding and seed sector, agricultural sector, scientific community (technologists and doctors) and consumers interest of food with health-promoting properties is increasing. Based on epidemiological research from the last quarter-century it has been proven, that plant-based food contains many active substances which counteract civilizational diseases. Consequently sector of food with health-promoting properties is one of the best profitable and quickly developing branches of economy. In order to meet current requirements of food economy it is necessary to identify, compare qualities and evaluate bioactive components, contained in those products, that are very popular among consumers and are consumed at high frequency, and those whose cultivation in Poland is possible. Bearing in mind above guidelines, the research purpose covered twelve varieties of green beans, eighteen varieties of onion, five varieties of brussels sprouts, four varieties of broccoli and four varieties of tomato which have been cultivated in Poland.

Theoretical part of the thesis presents information about biological progress in agricultural plant production and also shows role of vegetables as constituents of functional food with particular reference to their health-promoting properties, which result from the content of biologically active compounds. In addition, this part contains information about vegetables that are the subject of present thesis, including among others: botanical characteristic of species and their health-promoting properties. Another element described in theoretical part is general information about bioactive compounds with particular reference to polyphenolic compounds – their occurrence and biological activity.

In the experimental part identification and evaluation of the content of bioactive compounds was conducted, in particular varieties of vegetables, with particular reference to polyphenolic compounds and evaluation of their antioxidant activity (ABTS, DPPH, ORAC). In the next phase the analysis of chemical composition of tested varieties was carried out. In addition biological activity was determined by testing content of ascorbic acid in the raw material.

Based on conducted research, those varieties were selected, which may diversify raw material base in breeding sector, fruit and vegetables sector and processing industry. Being marked by high content of biologically active compounds, high concentration of ascorbic acid, high antioxidant activity and good quality of chemical composition, those varieties may be recommended as components in production of functional food.

BIBLIOGRAFIA

1. Świąćicki W.K., Surma M., Koziara W., Skrzypczak G., Szukała J., Bartkowiak-Broda I., Zimny J., Banaszak Z., Marciniak K. 2011. Nowoczesne technologie w produkcji roślinnej – przyjazne dla człowieka i środowiska. *Pol. J. Agronomy*, 7, 102–122.
2. Wojdyło A. 2011. Ocena możliwości zastosowania owoców pigwy pospolitej w produkcji przetworów o wysokiej zawartości polifenoli i aktywności przeciwutleniającej. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław.
3. Kucharska A.Z. 2012. Związki aktywne owoców derenia (*Cornus mas L.*). Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław.
4. Łata B., Przeradzka M., Bińkowska M. 2005. Great differences in antioxidant properties exist between 56 apple cultivars and vegetation seasons. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 8970–8978.
5. Connor A.M., Luby J.J., Tong C.B.S., Finn C.E., Hancock J.F. 2002. Genotypic and environmental variation in antioxidant activity, total phenolic content, and anthocyanin content among blueberry cultivars. *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 127 (1), 89–97.
6. Ehlenfeldt M.K., Prior R.L. 2001. Oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and phenolic and anthocyanin concentrations in fruit and leaf tissues of highbush blueberry. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2222–2227.
7. Runowski H., Wicki L. 2017. Postęp biologiczny w rolnictwie i jego wpływ na konkurencyjność producentów rolnych. Konkurencyjność polskich producentów żywności i jej determinanty (3). Wydawnictwo Instytutu Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, Warszawa.
8. Runowski H. 1997. Postęp biologiczny w rolnictwie. Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
9. Krzymuski J. 1998. Postęp biologiczny w rolnictwie. Encyklopedia Agrobiznesu, Wydawnictwo Fundacja Innowacja, Warszawa.
10. Świtoński M., Malepszy S. 2012. Postęp biologiczny w rolnictwie w erze genomiki i modyfikacji genetycznych. *Nauka*, 1, 25–35.
11. Mańkowski D.R. 2009. Postęp biologiczny w hodowli, nasiennictwie i produkcji ziemniaka w Polsce. Część I. Przegląd ilościowych metod oceny postępu hodowlanego i odmianowego. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, 251, 153–173.
12. Wicki L. 2006. Poziom i efekty stosowania materiału kwalifikowanego w gospodarstwach rolniczych. *Roczniki Naukowe SERiA*, 8 (1), 222–226.
13. Wicki L. Efekty upowszechniania postępu biologicznego w produkcji roślinnej.

Wydawnictwo SGGW, Warszawa.

14. Wicki L. 2017. Postęp w plonowaniu odmian pszenicy ozimej i żyta w doświadczeniach odmianowych w Polsce. *Roczniki Naukowe SERiA*, 19 (4), 224–230.
15. Wicki L. Poziom i zakres wsparcia upowszechniania postępu biologicznego w produkcji roślinnej w ramach działań Agencji Rynku Rolnego. 2017. *Polityki Europejskie, Finanse i Marketing*, 18 (67), 259–271.
16. Piwowar A. 2014. Przemysł nasienny w Polsce i jego rynek. *J. Agribusiness. Rural Development*, 3 (33), 205–215.
17. Filipiak T. 2008. Hodowla roślin ogrodniczych w Spółkach ANR. *Roczniki Nauk Rolniczych Seria G*, 94 (2), 157–163.
18. Żurawicz E., Kozik E.U. 2015. Znaczenie hodowli roślin ogrodniczych w tworzeniu i wdrażaniu postępu biologicznego w polskim sadownictwie i warzywnictwie. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Upowszechnieniowo – Wdrożeniowej „Innowacyjne technologie dla polskiego ogrodnictwa nauka – praktyce” Centralna Biblioteka Rolnicza, 13–16.
19. Praca zbiorowa pod redakcją Gacek E.S. 2011. Lista opisowa odmian. Rośliny warzywne. Cebulowe. Cebula. Por. Wydawnictwo COBORU. Słupia Wielka, 7–11.
20. Bralewski T.W. 2007. Stan i perspektywy polskiej hodowli warzyw. *Hasło Ogrodnicze*, 3, 12–17.
21. Podymniak M. 2011. Hodowla pomidorów – ściśle ukierunkowana. *Hasło Ogrodnicze*, 2, 92–95.
22. Czapski J. 2001. Owoce i warzywa – szansa czy zagrożenie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (29), 29–39.
23. Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., Hoffmann M. 2001. Żywność funkcjonalna – implikacje żywieniowe. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (29), 133–149.
24. Diplock A.T., Agget P., Ashwell M., Bornet F., Dance B., Roberfroid M. 1999. Scientific concepts for functional foods in Europe. *Br. J. Nutr.* 81, 1–27.
25. Śmigielska H. 2016. Innowacyjne produkty spożywcze na rynku żywności funkcjonalnej zawierające wzbogaconą skrobię. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań.
26. Rivera G., Bocanegra-Garcia V., Mongec A. 2010, Traditional plants as source of functional foods: a review. *CyTA – J. Food*, 8 (2), 159–167.
27. Czapski J. 1999. Wykorzystanie owoców i warzyw w produkcji żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (21), 90–101.

28. Abujajah C.I., Ogbonna A.C., Osuji C.M. 2015. Functional components and medicinal properties of food: a review. *J. Food. Sci. Technol.*, 52 (5), 2522–2529.
29. Świdorski F. 2003. Żywność wygodna i żywność funkcjonalna. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
30. Hung H.C., Joshupura K.J., Jiang R., Hu F.B., Hunter D., Smith-Warner S.A., Colditz G.A., Rosner B., Spiegelman D., Willett W.C. 2004. Fruit and vegetable intake and risk of major chronic disease. *J. Natl. Cancer Inst.*, 96 (21), 1577–1584.
31. Visioli F., Borsani L., Galli C. 2000. Diet and prevention of coronary heart disease: the potential role of phytochemicals. *Cardiovasc. Res.*, 47 (3), 419–425.
32. Mężyńska M., Brzóska M.M. 2016. Związki polifenolowe w leczeniu i profilaktyce wybranych chorób cywilizacyjnych – dowody z badań epidemiologicznych. *Polski Przegląd Nauk o Zdrowiu*, 3 (48), 269–276.
33. Majewska M., Cieczot H. 2009. Flawonoidy w profilaktyce i terapii. *Terapia i Leki*, 65 (5), 369–377.
34. Bollinger H. 1996. Functional drinks – Einsatz geeigneter Ballaststoffe. *Flüssiges Obst*, 63, 2121–2121.
35. Bienkiewicz M., Bator E., Bronkowska M. 2015. Błonnik pokarmowy i jego znaczenie w profilaktyce zdrowotnej. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 96 (1), 57–63.
36. Aune D., Giovannucci E., Boffetta P., Fadnes L.T., Keum N., Norat T., Greenwood D.C., Riboli E., Vatten L.J., Tonstad S. 2017. Fruit and vegetable intake and the risk of cardiovascular disease, total cancer and all-cause mortality – a systematic review and dose- response meta-analysis of prospective studies. *Inter. J. Epidemiol.*, 46 (3), 1029–1056.
37. World Health Organization, Food and Agriculture Organization of the United Nations 2003. Diet, nutrition, and the prevention of chronic diseases: report of a joint WHO/FAO expert consultation. WHO Technical Report Series 916. WHO Geneva.
38. Oyebode O., Gordon-Dseagu V., Walker A., Mindell J.S. 2014. Fruit and vegetable consumption and all-cause, cancer and CVD mortality: analysis of health. Survey for England data. *J. Epidemiol. Commun. Health*, 68, 856–862.
39. Zduńczyk Z. 2001. Przeciwożywcze i/lub prozdrowotne właściwości wtórnych metabolitów roślin. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (29), 150–163.
40. Neubauer K., Poniewierka E. 2013. Błonnik w wybranych chorobach układu pokarmowego. *Piel. Zdr. Publ.*, 3 (3), 299–302.
41. Santamaria L., Bianchi-Santamaria A., dell’Orti M. 1996. Carotenoids in cancer, mastalgia and AIDS: prevention and treatment – an overview. *J. Environ. Pathol.*

- Toxicol. Oncol., 15 (2–4), 89–95.
42. Kim M.K., Park J.H.Y. 2009. Cruciferous vegetable intake and the risk of human cancer: epidemiological evidence. *Proceedings of the Nutrition Society* 68 (1), 103–110.
 43. Zalega J., Szostak-Węgierek D. 2013. Żywnienie w profilaktyce nowotworów. Część II. Składniki mineralne, witaminy, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, probiotyki, prebiotyki. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 94 (1), 50–58.
 44. Skiepmo N., Chwastowska-Siwiecka I., Kondratowicz J. 2015. Właściwości likopenu i jego wykorzystanie do produkcji żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 6 (103), 20–32.
 45. Fernandes G., Verkatraman J.T. 1993. Role of omega-3 fatty acids in health and disease. *Nutr. Res.*, 13 (1), 19–45.
 46. Koszowska A., Dittfeld A., Puzoń-Brończyk A., Nowak J., Zubelewicz-Szkodzińska B. 2013. Polifenole w profilaktyce chorób cywilizacyjnych. *Postępy Fitoterapii*, 4, 263–266.
 47. Paszkiewicz M., Budzyńska A., Różalska B., Sadowska B. 2012. Immunomodulacyjna rola polifnoli roślinnych. *Postępy Hig. Med. Dośw.*, 66, 637–646.
 48. Drews K. 2015. Aktywne wspomaganie szlaku folianów – epigenetyczny wpływ choliny i witaminy B12 na rozwój ciąży. *Ginekol. Pol.*, 86, 940–946.
 49. Czeczot H. 2000. Biological activities of flavonoids – a review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 50 (4), 3–13.
 50. Panche A.N., Diwan A.D., Chandra S.R. 2016. Flavonoids: an overview. *J. Nutr. Sci.*, 5, 1–15.
 51. Floegel A., Kim D.-O., Chung S.-J., Koo S.I., Chun O.K. 2011. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. *J. Food Compos. Anal.*, 24, 1043–1048.
 52. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biol. Med.*, 20 (7), 933–956.
 53. Pietta P.G. 2000. Flavonoids as antioxidants. *J. Nat. Prod.*, 63 (7), 1035–1042.
 54. Ostrowska J., Skrzydlewska E. 2005. Aktywność biologiczna flawonoidów. *Postępy Fitoterapii*, 3–4, 71–79.
 55. Sadowska A., Świdorski F., Kromołowska R. 2011. Polifenole – źródło naturalnych przeciwutleniaczy. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 1, 108–111.
 56. Violi F., Pignatelli P., Pulcinelli F.M. 2002. Synergism among flavonoids in inhibiting platelet aggregation and H₂O₂ production. *Circulation*, 105 (8), 53–54.
 57. Surh Y. 1999. Molecular mechanisms of chemopreventive effects of selected dietary and

- medicinal phenolic substances. *Mutat. Res.*, 428 (1–2), 305–327.
58. Prescha A., Biernat J. 2008. Wpływ fitoestrogenów pokarmowych na organizm człowieka. Cz. II. Przeciwdziałanie skutkom menopauzy oraz działanie przeciwnowotworowe. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 4, 941–948.
 59. Grajek W. 2004. Rola przeciwutleniaczy w zmniejszaniu ryzyka wystąpienia nowotworów i chorób układu krążenia. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1 (38), 3–11.
 60. Kapusta I. 2016. Właściwości fizykochemiczne winogron oraz win produkowanych w południowo-wschodniej Polsce. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów.
 61. Gupta N., Jain U.K. 2010. Prominent wound healing properties of indigenous medicines. *J. Nat. Pharm.*, 1, 2–13.
 62. Cushnie T.P., Lamb A.J. 2005. Antimicrobial activity of favonoids. *Int. J. Antimicrob. Agents*, 26 (5), 343–356.
 63. Gupta M., Mazumder U.K., Kumar R.S., Gomathi P., Rajeshwar Y., Kakoti B.B., Selven V.T. 2005. Anti-inflammatory, analgesic and antipyretic effects of metanol extract from *Bauhinia raacemosa* stem bark in animals models. *J. Ethnopharmacol.*, 98, 267–273.
 64. Lu T.-C., Ko Y.-Z., Huang H.-W., Hung Y.-C., Lin Y.-C., Peng W.-H. 2007. Analgesic and anti-inflammatory activities of aqueous extract from *Glycine tomentella* root in mice. *J. Ethnopharmacol.*, 113, 142–148.
 65. Selma M.V., Espín J.C., Tomás-Barberán F.A. 2009. Interaction between phenolics and gut microbiota: role in human health. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (15), 6485–6501.
 66. Rafael L., Teresinha N., Moritz J.C., Maria I.G., Dalmarco Eduardo M., Fröde Tânia S. 2009. Evaluation of antimicrobial and antiplatelet aggregation effects of *Solidago chilensis* Meyen. *Int. J. Green Pharmacy*, 3 (1), 35–39.
 67. Kraszewska O., Nynca A., Kamińska B., Ciereszko R. 2003. Fitoestrogeny. I. Występowanie, metabolizm i znaczenie biologiczne u samic. *Post. Biol. Kom.*, 34 (1), 189–205.
 68. Crisafulli A., Altavilla D., Marini H., Bitto A., Cucinotta D., Frisina N., Corrado F., D'Anna R., Squadrito G., Adamo E., Marini R., Romeo A., Cancellieri F., Buemi M., Squadrito F. 2005. Effects of the phytoestrogen genistein on cardiovascular risk factors in postmenopausal women. *Menopause*, 12, 186–192.
 69. Szafirowska A., Kaniszewski S. 2014. Instrukcja uprawy fasoli zwykłej (*Phaseolus vulgaris*. L.) na nasiona w warunkach ekologicznych. Wydawnictwo InHort, Skierniewice.

70. Praca zbiorowa pod redakcją Gacek E.S. 2012. Lista opisowa odmian. Rośliny strączkowe. Wydawnictwo COBORU, Słupia Wielka.
71. Podbielkowski Z. 1992. Rośliny użytkowe. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.
72. Abu-Reidah I.M., Arráez-Román D., Lozano-Sánchez J., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A. 2013. Phytochemical characterisation of green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) by using highperformance liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Phytochem. Anal.*, 24 (2), 105–116.
73. Kozłowska H., Troszyńska A. 1999. Rola naturalnych substancji nieodżywczych pochodzenia roślinnego jako składników żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (21), 63–74.
74. Celmeli T., Sari H., Canci H., Sari D., Adak A., Eker T., Toker C. 2018. The nutritional content of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) landraces in comparison to modern varieties. *Agronomy*, 8 (9), 166–174.
75. Hayat I., Ahmad A., Masud T., Ahmed A., Bashir S. 2014. Nutritional and health perspectives of beans (*Phaseolus vulgaris* L.): an overview. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 54 (5), 580–592.
76. Zaremba Ł. 2015. Produkcja i eksport cebuli z Polski na tle rynku Unii Europejskiej. *Stowarzyszenie Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu* 17 (5), 348–352.
77. Marotti M., Piccaglia R. 2002. Characterization of flavonoids In different cultivars of onion (*Allium cepa* L.). *Journal of Food Science* 67 (3), 1229–1232.
78. Slimestad R., Fossen T., Vågen I.M. 2007. Onions: a source of unique dietary flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (25), 10067 - 10080.
79. Praca zbiorowa pod redakcją Czajka A. i Anyszka Z. 2018. Program ochrony cebuli. Wydawnictwo InHort, Skierniewice.
80. Praca zbiorowa pod redakcją Adamicki F. i Nawrocka B. 2015. Metodyka integrowanej uprawy cebuli. Wydawnictwo InHort, Warszawa.
81. Marrelli M., Amodeo V., Statti G., Conforti F. 2018. Biological properties and bioactive components of *Allium cepa* L.: focus on potential benefits in the treatment of obesity and related comorbidities. *Molecules*, 24 (1), 119–136.
82. Benítez V., Mollá E., Martín-Cabrejas M.A., Aguilera Y., López-Andréu F.J., Cools K., Esteban R.M. 2011. Characterization of industrial onion waste (*Allium cepa* L.): dietary fibre and bioactive compounds. *Plant Foods for Human Nutrition* 66, 48 - 57.
83. Griffiths G., Trueman L., Crowther T., Thomas B., Smith B. 2002. Onions: a global

- benefit to health. *Phytother. Res.*, 16 (7), 603–615.
84. Krochmal-Marczak B., Sawicka B., Stryjecka M., Pisarek M., Bienia B. 2017. Wartość odżywcza i prozdrowotna wybranych warzyw z rodzaju kapusta (*Brassica L.*). *Herbalism*, 1 (3), 80–91.
 85. Podsędek A. 2007. Natural antioxidants and antioxidant capacity of *Brassicavegetables*: A review. *LWT–Food Sci. Technol.*, 40, 1–11.
 86. Sanlier N., Guler S.M. 2018. The benefits of *Brassica* vegetables on human health. *J. Hum. Health Res.*, 1, 104–116.
 87. Praca zbiorowa pod redakcją Łabanowski G. 2016. *Metodyka Integrowanej Produkcji Brokułu*. Wydawnictwo InHort, Warszawa.
 88. Manchali S., Murthy K.N.C., Patil B.S. 2011. Crucial facts about health benefits of popular cruciferous vegetables. *J. Functional Foods*, 4 (1), 94–106.
 89. Cartea M.E., Francisco M., Soengas P., Velasco P. 2011. Phenolic Compounds in *BrassicaVegetables*. *Molecules*, 16, 251–280.
 90. Czapski J. 2003. Regionalne produkty z owoców i warzyw w Polsce i na świecie – charakterystyka i technologia. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3 (36), 41–49.
 91. Pinela J., Oliveira M.B.P.P., Ferreira I.C.F.R. 2016. Bioactive compounds of tomatoes as health promoters. *Natural Bioactive Compounds from Fruits and Vegetables as Health Promoters*, 2, 48–91.
 92. Praca zbiorowa pod redakcją Korzańska B. 2017. *Amatorska uprawa pomidorów pod osłonami*. Pomorski Ośrodek Doradztwa Rolniczego w Lubaniu, Luban.
 93. Praca zbiorowa pod redakcją Knaflowski M. 2015. *Metodyka integrowanej produkcji pomidorów gruntowych*. Wydawnictwo InHort, Warszawa.
 94. Guil-Guerrero J.L., Rebollosa-Fuentes M.M. 2009. Nutrient composition and antioxidant activity of eight tomato (*Lycopersicon esculentum*) varieties. *J. Food Compos. Anal.*, 22 (2), 123–129.
 95. Pinela J., Barros L., Carvalho A.M., Ferreira I. C.F.R. 2012. Nutritional composition and antioxidant activity of four tomato (*Lycopersicon esculentum L.*) farmer varieties in Northeastern Portugal homegardens. *Food Chem. Toxicol.*, 50 (3–4), 829–834.
 96. Hermann K. 1978. Review on nonessential constituents of vegetables. III. Carrots, celery, parsnips, beets, spinach, lettuce, endives, chicory, rhubarb, and artichokes. *Lebensm. Unters. Forsch.*, 167, 262–273.
 97. King A., Young G. 1999. Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals. *J. Am. Diet. Assoc.*, 99 (2), 213–218.

98. Aherne S.A., O'Brien N.M. 2002. Dietary flavonols: chemistry food content, and metabolism. *Nutrition*, 18, 75–81.
99. Dreosti I.E. 2000. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. *Nutrition*, 16, (7–8), 692–694.
100. Spencer J.P., Abd El Mohsen M.M., Minihaane A.M. 2008. Biomarkers of the intake of dietary polyphenols: strengths, limitations and application in nutrition research. *Br. J. Nutr.*, 99, 12–22.
101. Mitek M., Gasik A. 2009. Polifenole w żywności. Wpływ na cechy organoleptyczne. *Przemysł Spożywczy*, 5, 36–39.
102. Shahidi F., Naczek M. 2005. Food phenolics, sources, chemistry, effects, applications, 1 edition. Techn Publ Co Inc. Lancaster.
103. Kondratyuk T.P., Pezzuto J.M. 2004. Natural product polyphenols of relevance to human health. *Pharm. Biol.*, 42, 46–63.
104. Gawlik-Dziki U. 2004. Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (41), 29–40.
105. Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K. 2010. Związki fenolowe – charakterystyka i znaczenie w technologii żywności. *Nauka. Przyroda. Technologie*, 4 (2), 1–13.
106. Bahorun T., Luximon-Ramma A., Crozier A., Aruoma O.I. 2004. Total phenol, flavonoid, proanthocyanidin and vitamin C levels and antioxidant activities of Mauritian vegetables. *J. Sci. Food Agric.*, 84 (12), 1553–1561.
107. Williamson G., Manach C. 2005. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. II. Review of 93 intervention studies. *Am. J. Clin. Nutr.*, 81, 243–255.
108. Tomás-Barberán F.A., Clifford M.N. 2000. Flavanones, chalcones and dihydrochalcones – nature, occurrence and dietary burden. *J. Sci. Food Agric.*, 80 (7), 1073–1080.
109. Arts I.C., van de Putte B., Hollman P.C. 2000. Catechin contents of foods commonly consumed in The Netherlands. 1. Fruits, vegetables, staple foods and processed foods. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (5), 1746–1751.
110. Santos-Buelga C., Scalbert A. 2000. Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *J. Sci. Food Agric.*, 80, 1094–1117.
111. Kosiorek A., Oszmiański J., Golański J. 2013. Podstawy do zastosowania polifenoli roślinnych jako nutraceutyków o właściwościach przeciwpłytkowych. *Postępy*

- Fitoterapii, 2, 108–117.
112. Piątkowska E., Kopeć A., Leszczyńska T. 2011. Antocyjany – charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (77), 24–35.
 113. Cassidy A., Hanley B., Lamuela-Raventos R.M. 2000. Isoflavones, lignans and stilbenes – origins, metabolism and potential importance to human health. *J. Sci. Food Agric.*, 80, 1044–1062.
 114. Reinli K., Block G. 1996. Phytoestrogen content of foods – a compendium of literature values. *Nutr. Cancer*, 26 (6), 123–148.
 115. Dore S. 2005. Unique properties of polyphenol stilbenes in the brain: more than direct antioxidant actions; gene/protein regulatory activity. *Neurosignals*, 14, 61–70.
 116. PN-90/A-75101/03. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Sucha masa.
 117. PN-90/A-75101/02. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Ekstrakt ogólny.
 118. PN-90/A-75101/04. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Kwasowość ogólna.
 119. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie pH metodą potencjometryczną.
 120. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biol. Med.*, 26, 1231–1237.
 121. Yen G.-C., Chen H.-Y. 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 27–32.
 122. Marxen K., Vanselow K.H., Lippemeier S., Hintze R., Ruser A., Hansen U.P. 2007. Determination of DPPH radical oxidation caused by methanolic extracts of some microalgal species by linear regression analysis of spectrophotometric measurements. *Sensors*, 7 (10), 2080–2095.
 123. MacDonald-Wicks L.C., Wood L.G., Garg M.L. 2006. Methodology for the determination of biological antioxidant capacity *in vitro*: a review. *J. Sci. Food Agric.*, 86, 2046–2056.
 124. Ninfali P., Bacchioccaa M., Biagiottia E., Servilib M., Montedoro G. 2002. Validation of the oxygen radical absorbance capacity (ORAC) parameter as a new index of quality and stability of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79, 977–982.

125. Leifert W.R., Abeywardena M.Y. 2008. Cardioprotective action of grape polyphenols. *Nutr. Res.*, 28 (11), 729–737.
126. Łata B. 2007. Relationship between apple peel and the whole fruit antioxidant content: year and cultivar variation. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 663–671.
127. Kevers C., Falkowski M., Tabart J., Defraigne J.O., Dommes J., Pincemail J. 2007. Evolution of antioxidant capacity during storage of selected fruits and vegetable. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 8596–8603.
128. Kaur C., Kapoor H.C. 2002. Antioxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. *Inter. J. Food Sci. Technol.*, 37, 153–161.
129. Chu Y.F., Sun J., Wu X., Liu R.H. 2002. Antioxidant and antiproliferative activities of common vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6910–6916.
130. Tiveron A.P., Melo P.S, Bergamaschi K.B, Vieira T.M.F.S., Regitano-d'Arce M.A. B., Alencar S.M. 2012. Antioxidant activity of brazilian vegetables and its relation with phenolic composition. *Inter. J. Mol. Sci.*, 13, 8943–8957.
131. Ninfali P., Mea G., Giorgini S., Rocchi M., Bacchiocca M. 2005. Antioxidant capacity of vegetables, spices and dressings relevant to nutrition. *British J. Nutrition*, 93, 257–266.
132. Zalewska-Korona M., Jabłońska-Ryś E., Michalak-Majewska M. 2013. Wartości odżywcze i prozdrowotne owoców pomidora gruntowego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 46 (2), 200–205.
133. Kaur C., Walia S., Nagal S., Walia S., Singh J., Singh B.B., Saha S., Singh B. Kalia P., Jaggi S. 2013. Functional quality and antioxidant composition of selected tomato (*Solanum lycopersicon L*) cultivars grown in Northern India. *LWT–Food Sci. Technol.*, 50, 139–145.
134. Nicoletto C., Santagata S., Pino S., Sambo P. 2016. Antioxidant characterization of different italian broccoli landraces. *Hortic. Bras.*, 34 (1), 74–79.
135. Vallejo F., Tomás-Barberán F.A., Ferreres F. 2004. Characterisation of flavonols in broccoli (*Brassica oleracea L. var. italica*) by liquid chromatography-UV diode-array detection-electrospray ionisation mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, 1054 (1–2), 181–193.
136. Kurilich A.C., Tsau G.J., Brown A., Howard L., Klein B.P., Jeffery E.H., Kushad M., Wallig M.A., Juvik J.A. 1999. Carotene, tocopherol, and ascorbate contents in subspecies of *Brassica oleracea*. *J. Agric. Food Chem.*, 47 (4), 1576–1581.
137. Howard L.A., Wong A.D., Perry A.K., Klein B.P. 1999. B-carotene and ascorbic acid retention in fresh and processed vegetables. *J. Food Sci.*, 64, 929–936.

138. Soengas P., Sotelo T., Velasco P., Cartea M.E. 2011. Antioxidant properties of vegetables. *Functional Plant Sci. Biotechnol.*, 5, (2), 43–55.
139. Marinozzi M., Sardella R., Scorzoni S., Ianni F., Lisanti A., Natalini B. 2014. Validated pungency assessment of three italian onion (*Allium cepa* L.) cultivars. *J. Int. Sci. Publ.: Agric. Food*, 2, 532–541.
140. Podsędek A., Sosnowska D., Redzynia M., Anders B. 2006. Antioxidant capacity and content of *Brassica oleracea* dietary antioxidants. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 41 (1), 49–58.
141. Vallejo F., Tomás-Barberán F.A., García-Viguera C. 2002. Potential bioactive compounds in health promotion from broccoli cultivars grown in Spain. *J. Sci. Food Agric.*, 82 (11), 1293–1297.
142. Bhandari S.R., Kwak J.-H., Jo J.S., Lee J.G. 2019. Changes in phytochemical content and antioxidant activity during inflorescence development in broccoli. *Chil. J. Agric. Res.* 79 (1), 36–47.
143. Vinson J.A., Dabbagh Y.A. Serry M.M., Jang J. 1995. Plant flavonoids, especially tea flavonols, are powerful antioxidants using an *in vitro* oxidation model for heart disease. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 2800–2802.
144. Hempel J., Böhm H. 1996. Quality and quantity of prevailing flavonoid glycosides of yellow and green french beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *J. Agric. Food Chem.*, 44, 2114–2116.
145. Raab B., Hempel J., Böhm H. 1997. Antioxidative and antigenotoxic properties of flavonoids from beans (*Phaseolus Vulgaris* L.). *Food Factors for Cancer Prevention*. Springer. Tokyo, 309–312.
146. Hertog M.G.I., Hollman P.C.H., Katan M.B. 1992. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 2379–2383.
147. Price K.R., Colquhoun I.J., Barnes K.A., Rhodes M.J.C. 1998. Composition and content of flavonol glycosides in green beans and their fate during processing. *J. Agric. Food Chem.*, 46, 4898–4903.
148. Ewald C., Fjellkner-Modig S., Johansson K., Sjöholm I., Åkesson Br. 1999. Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans, and peas. *Food Chem.*, 64, 231–235.
149. Soberón J.R., Sgariglia M.A., Sampietro D.A., Quirogo E.N., Vattuone M.A. 2007. Antibacterial activity of plant extracts from northwestern Argentina. *J. Appl.*

- Microbiol., 102 (6), 1450–1461.
150. Undeğer U., Aydin S., Başaran A.A., Başaran N. 2004. The modulating effects of quercetin and rutin on the mitomycin C induced DNA damage. *Toxicol. Lett.*, 151 (1), 143–149.
 151. Pu F., Mishima M., Irie K., Motohashi K., Tanaka Y., Orito K., Egawa T., Kitamura Y., Egashira N., Iwasaki K., Fujiwara M. 2007. Neuroprotective effects of quercetin and rutin on spatial memory impairment in an 8-arm radial maze task and neuronal death induced by repeated cerebral ischemia in rats. *J. Pharmacol. Sci.*, 104 (4), 329–334.
 152. Yoshizumi M., Tsuchiya K., Suzaki Y., Kirima K., Kyaw M., Mon J-H., Terrao M., Tamaki T. 2002. Quercetin glucuronide prevents VSMC hypertrophy by angiotensin II via the inhibition of JNK and AP-1 signaling pathway. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 293 (5), 1458–1465.
 153. Smolarz H.D., Budzianowski J., Bogucka-Kocka A., Kocki J., Mendyk E. 2008. Flavonoid glucuronides with anti-leukaemic activity from *Polygonum amphibium* L. *Phytochem. Anal.*, 19 (6), 506–513.
 154. Miean K.H., Mohamed S. 2001. Flavonoid (myricetin, quercetin, kaempferol, luteolin, and apigenin) content of edible tropical plants. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 3106–3112.
 155. Cao J., Chen W., Zhang Y., Zhang Y., Zhao X. 2010. Content of selected flavonoids in 100 edible vegetables and fruits. *Food Sci. Technol. Res.*, 16 (5), 395–402.
 156. Salehi B., Venditti A., Sharifi-Rad M., Kręgiel D., Sharifi-Rad J., Durazzo A., Lucarini M., Santini A., Souto E.B., Novellino E., Antolak H., Azzini E., Setzer W.N., Martins N. 2019. The therapeutic potential of apigenin. *Int. J. Mol. Sci.*, 20 (6), 1305–1330.
 157. Zhou Z., Tang M., Liu Y., Zhang Z., Lu R., Lu J. 2017. Apigenin inhibits cell proliferation, migration, and invasion by targeting Akt in the A549 human lung cancer cell line. *Anticancer Drugs*, 28 (4), 446–456.
 158. Patil S.P., Jain P.D., Sancheti J.S., Ghumatkar P.J., Tambe R., Sathaye S. 2014. Neuroprotective and neurotrophic effects of apigenin und luteolin in MPTP induced parkinsonism in mice. *Neuropharmacology*, 86, 192–202.
 159. Venigalla M., Sonogo S., Gyengesi E., Sharman M.J., Münch G. 2016. Novel promising therapeutics against chronic neuroinflammation and neurodegeneration in alzheimer's disease. *Neurochem. Int.*, 95, 63–74.
 160. Kosson R., Anyszka Z., Grzegorzewska M., Golian J. 2012. Wpływ metody ochrony fasoli szparagowej (*Phaseolus vulgaris* L.) przed chwastami na skład chemiczny strąków po ich przechowaniu. *Postępy w Ochronie Roślin*, 54 (4), 903–908.

161. Champa W.A.H., Weerakkody W.A.P., Palipane K.B. 2008. Maturity indices for harvesting of beans (*Phaseolus vulgaris* L.) variety Kentucky wonder green in dry zone cultivations in Sri Lanka. *Tropical Agric. Res.*, 20, 123–133.
162. Beshir H.M., Tesfaye B., Bueckert R. Tar'an B. 2015. Pod quality of snap bean as affected by nitrogen fixation, cultivar and climate zone under dryland agriculture. *African J. Agric. Res.*, 10 (32), 3157–3169.
163. Thenmozhi P.G., Kumaravel V., Vimalarani M. 2016. Changes in post-harvest life of french bean through modified atmosphere packaging and storage studies. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 1 (6), 57–63.
164. El-tahan I.M., El-hamhmy M.A., Elewa A.E., Baz A.I. 2016. Biochemical and anatomical characters of snap bean (*Phaseolus vulgaris* L.) pods under furrow and drip irrigation system at harvest and during postharvest. *J. Plant Production Sci.*, 5 (1), 12–22.
165. Proulx E., Yagiz Y., Nunes M.C.N., Emond J.-P. 2010. Quality attributes limiting snap bean (*Phaseolus vulgaris* L.) postharvest life at chilling and non-chilling temperatures. *HortSci.*, 45 (8), 1238–1249.
166. Martínez-Graciá C., Ros G., Periago M.J., López G., Ortuño J., Rincón F. 1995. Physico-chemical and sensory quality criteria of green beans (*Phaseolus vulgaris*, L.). *Lebensm. Wiss. Technol.*, 28 (5), 515–520.
167. Favell D.J. 1998. A comparison of the vitamin C content of fresh and frozen vegetables. *Food Chem.*, 62 (1), 59–64.
168. Ismail A., Tiong N.W., Tan S.T. 2009. Antioxidant properties of selected non-leafy vegetables. *Nutr. Food Sci.*, 39 (2), 176–180.
169. Hanis M.Y., Hasnah H., Dang T.N. 2017. Total phenolic content and antioxidant capacity of beans: organic vs inorganic. *Int. Food Res. J.*, 24 (2), 510–517.
170. Wu X., Beecher G.R., Holden J.M., Haytowitz D.B., Gebhardt S.E., Prior R.L. 2004. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 4026–4037.
171. Preti R., Rapa M., Viinci G. 2017. Effect of steaming and boiling on the antioxidant properties and biogenic amines content in green bean (*Phaseolus vulgaris*) varieties of different colours. *J. Food Quality*, 3, 1–8.
172. Chun O.K., Kim O.D., Smith N., Schroeder D., Han J.T., Lee C.Y. 2005. Daily consumption of phenolic and total antioxidant capacity from fruit and vegetables in American diet. *J. Sci. Food Agric.*, 85 (10), 1715–1724.
173. Weidner S., Król A., Karamać M., Amarowicz R. 2018. Phenolic compounds and the

- antioxidant properties in seeds of green- and yellow-podded bean (*Phaseolus vulgaris L.*) varieties. CYTA – J. Food 16 (1), 373–380.
174. Plumb G.W., Price K.R., Williamson G. 1999. Antioxidant properties of flavonol glycosides from green beans. Redox Report, 4 (3), 123–127.
 175. Elhassaneen Y.A. Sanad M.I. 2009. Phenolics, selenium, vitamin C, amino acids and pungency and antioxidant activities of two Egyptian onion varieties. Am. J. Food Technol., 4 (6), 241–254.
 176. Pérez-Gregorio R.M., García-Falcón M.S., Simal-Gándara J., Rodrigues A.S., Almeida D.P.F. 2010. Identification and quantification of flavonoids in traditional cultivars of red and white onions at harvest. J. Food Compos. Anal., 23, 592–598.
 177. Vågen I.M., Slimestad R. 2008. Amount of characteristic compounds in 15 cultivars of onion (*Allium cepa L.*) in controlled field trials. J. Sci. Food Agric., 88, 404–411.
 178. Mogren L.M., Olsson M.E., Gertsson U.E. 2006. Quercetin content in field-grown onions (*Allium cepa L.*): effects of cultivar, lifting time and nitrogen fertilizer level. J. Agric. Food Chem., 54 (17), 6185–6191.
 179. Lee S.U., Lee J.H. Choi S.H. , Lee J.S., Ohnishi-Kameyama M., Kozukue N., Levin C. E., Friedman M. 2008. Flavonoid content in fresh, home – processed and light – exposed onions and in dehydrated commercial onion products. J. Agric. Food Chem., 56, 8541–8548.
 180. Bonaccorsi P., Caristi C., Gargiulli C., Leuzzi U. 2008. Flavonol glucosides in *Allium* species: a comparative study by means of HPLC-DAD-ESI-MS-MS. Food Chem., 107, 1668–1673.
 181. Park Y.K., Lee C.Y. 1996. Identification of isorhamnetin 4'-glucoside in onions. J. Agric. Food Chem., 44, 34–36.
 182. Lachman J., Proněk D., Hejtmánková A., Dudjak V., Pivec K., Faitová K. 2003. Total polyphenol and main flavonoid antioxidants in different onion (*Allium cepa L.*) varieties. Hort. Sci., 30 (4), 142–147.
 183. Fel'dmann A.L., Gusar Z.D., Markh A.T. 1978. Studies of flavonols and p-coumaric acid in different tissues of onions. Fiziol. Biokhim, Kul't. Rast., 10, 302–204.
 184. Tsushida T., Suzuki M. 1995. Isolation of flavonoid-glycosides in onion and identification by chemical synthesis of the glycosides. Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi, 42, 100–108.
 185. Tissot M. 1972. La synthèse flavonique dans les tunique de bulbe d'oignon. Physiol. Vég., 10, 381–391.

186. Panisset B., Tissot M. 1983. Métabolisme des flavonols dans les tuniques isolées de huit variétés d'oignon effet d'un traitement par l'acide gibbérellique et l'aminozide. *Physiol. Vég.*, 21, 49–57.
187. Roldán-Marín E., Sánchez-Moreno C., Llorca R., Ancos B., Cano M.P. 2009. Onion high-pressure processing: flavonol content and antioxidant activity. *LWT–Food Sci. Technol.*, 42 (4), 835–841.
188. Seifu M., Tola Y.B., Mohammed A., Astatkie T. 2018. Effect of variety and drying temperature on physicochemical quality, functional property, and sensory acceptability of dried onion powder. *Food Sci. Nutr.*, 6, 1641–1649.
189. Vintila M., Niculescu F.-A., Romas M. 2014. Technical aspects regarding the preservation of dry onions in different storage conditions. *Bulletin UASVM Food Sci. Technol.*, 71 (2), 195–199.
190. Miguel A.C.A., Durigan M.F.B., Durigan J.F., Mretti C.L. 2005. Postharvest quality of twelve onion cultivars grown in the southeast of Brazil. *Acta Horti.* 688, 265–268.
191. Resemann J., Bufler G., Liebig H.-P., Carle R. 2004. Factors affecting quality traits of onion (*Allium cepa* L.) bulbs for the production of onion juice concentrate and onion oil. *Eur. J. Hort. Sci.*, 69 (2), 45–52.
192. Jurgiel-Malecka G., Gibczyńska M., Nawrocka-Pezik M. 2015. Comparison of chemical composition of selected cultivars of white, yellow and red onions. *Bul. J. Agric. Sci.*, 21 (4), 736–741.
193. Benkeblia N., Khali M. 1996. Stability of vitamin C of irradiated onions *Allium cepa* L. during storage. *J. Islamic Academy Sci.* 9 (2), 57–60.
194. Liguori L., Califano R., Albanese D., Raimo F., Crescitelli A., Metteo M. 2017. Chemical composition and antioxidant properties of five white onion (*Allium cepa* L.) landraces. *J. Food Quality* 1, 1–9.
195. Kavalcová P., Bystrická J., Tomáš J., Karovičová J., Kuchtová V. 2014. Evaluation and comparison of the content of total polyphenols and antioxidant activity in onion, garlic and leek. *Potravinarstvo*, 8 (1), 272–276.
196. Gorinstein S., Park Y.S., Heo B.G., Namieśnik J., Leontowicz H., Leontowicz M., Ham K.S., Cho J.Y., Kang S.G. 2009. A comparative study of phenolic compounds and antioxidant and antiproliferative activities in frequently consumer raw vegetables. *Eur. Food Res. Technol.*, 228, 903–911.
197. Lisanti A., Formica V., Ianni F., Albertini B., Marinozzi M., Sardella R., Natalini B. 2016. Antioxidant activity of phenolic extracts from different cultivars of Italian onion

- (*Allium cepa*) and relative human immune cell proliferative induction. *Pharm. Biol.*, 54 (5), 799–806.
198. Lu X., Wang J., Al-Qadiri H.M., Ross C.F., Powers J.R., Tang J., Rasco B.A. 2011. Determination of total phenolic content and antioxidant capacity of onion (*Allium cepa*) and shallot (*Allium oschaninii*) using infrared spectroscopy. *Food Chem.*, 129, 637–644.
 199. Santas J., Almajano M.P., Carbó R. 2010. Antimicrobial and antioxidant activity of crude onion (*Allium cepa*, L.) extracts. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 45 (2), 403–409.
 200. Cheng A., Chen X., Jin Q., Wang W., Shi J., Liu Y. 2013. Comparison of phenolic content and antioxidant capacity of red and yellow onions. *Czech J. Food Sci.*, 31 (5), 501–508.
 201. Lenkova M., Bystrická J., Tóth T., Hrstková M. 2016. Evaluation and comparison of the content of total polyphenols and antioxidant activity of selected species of the genus *Allium*. *J. Central Eur. Agric.*, 17 (4), 1119–1133.
 202. Koca I., Tekguler B., Odabas H.I. 2016. Comparison of the antioxidant properties of some onion and garlic cultivars grown in Turkey. *Acta Hortic.*, 1143, 207–214.
 203. Ashwini M., Balaganesh J., Balamurugan S., Murugan S.B., Sathishkumar R. 2013. Antioxidant activity in in vivo and in vitro cultures of onion varieties (Bellary and CO 3). *Food Nutr. Sci.*, 4 (9), 918–923.
 204. Li Z., Lee H.W., Liang X., Liang D., Wang Q., Huang D., Ong C.N. 2008. Profiling of phenolic compounds and antioxidant activity of 12 Cruciferous vegetables. *Molecules* 23 (5), 1139–1155.
 205. Jaiswal A.K., Rajauria G., Abu-Ghannam N., Gupta S. 2011. Phenolic composition, antioxidant capacity and antibacterial activity of selected irish *Brassica* vegetables. *Nat. Prod Commun.*, 6 (9), 1299–1304.
 206. Gonzales G.B., Raes K., Vanhoutte H., Coelus S., Smagghe G., Camp J.V. 2015. Liquid chromatography-mass spectrometry coupled with multivariate analysis for the characterization and discrimination of extractable and nonextractable polyphenols and glucosinolates from red cabbage and brussels sprout waste streams. *J. Chromatogr. A*, 1402, 60–70.
 207. Heimler D., Vignolini P., Dini M.G., Vincieri F.F., Romani A. 2006. Antiradical activity and polyphenol composition of local *Brassicaceae* edible varieties. *Food Chem.*, 99 (3), 464–469.
 208. Acharya J., Rechner O., Neugart S., Schreiner M., Poehling H.-M. 2016. Effects of light-emitting diode treatments on *brevicoryne brassicae* performance mediated by secondary

- metabolites in brussels sprouts. J. Plant Dis. Prot., 123, 321–330.
209. Sikora E., Cieřlik E., Filipiak-Florkiewicz A., Leszczyńska T. 2012. Effect of hydrothermal processing on phenolic acids and flavonols contents in selected *Brassica* vegetables. Acta Sci. Pol. Technol. Aliment., 11 (1), 45–51.
 210. Qin Y., Cui W., Yang X., Tong B. 2016. Keampferol inhibits the growth and metastasis of cholangiocarcinoma in vitro and in vivo. Acta. Biochim. Biophys. Sin. (Shanghai), 48 (3), 238–245.
 211. Ochiai A., Miyata S., Iwase M., Shimizu M., Inoue J., Satob R. 2016. Kaempferol stimulates gene expession of low-density lipoprotein receptor through activation of Sp1 in cultured hepatocytes. Sci. Rep., 6, 24940.
 212. Fernández M.A., García M.D., Sáenz M.T. 1996. Antibacterial activity of the phenolic acid fraction of *Scrophularia frutescens* and *Scrophularia sambucifolia*. J. Ethnopharmacol., 53 (1), 11–14.
 213. Slavin J., Marquart L., Jakobs D. 2000. Consumption of whole-grain food and decreased risk of cancer: proposed mechanisms. Cereal Foods World, 45 (2), 54–58.
 214. Glade M.J. 1997. Dietary phytochemicals in cancer prevention and treatment. Book Rev. Nutr., 13 (4), 394–397.
 215. Lamer-Zarawska E., Oszmiański J. 1998. Rola niektórych substancji roślinnych w profilaktyce przeciwnowotworowej. Wiad. Ziel., 5, 1–4.
 216. Kriřková L., Nagy M., Polónyi J., Dobias J., Belicová A., Grančai D., Krajčovič J. 2000. Phenolic acid inhibit chloroplast mutagenesis in *Euglena gracilis*. Mutat. Res., 469, 107–114.
 217. Chung I.M., Kim E.H., Yeo M.A., Kim S.J. 2011. Antidiabetic effects of three Korean sorghum phrnolic extracts in norma and streptozotocin-induced diabetic rats. Food Res. Int., 44, 127–132.
 218. Ueland P.M. 2011. Choline and betaine in health and disease. J. Inherit. Metab. Dis., 34, 3–15.
 219. Mirecki N. 2006. Influence of the planting dates on chemical composition ona yield of brussels sprouts. Acta Agriculturae Serbica, 11 (21), 53–61.
 220. Kapusta-Duch J., Leszczyńska T., Filipiak-Florkiewicz A. 2012. Comparison of Total contents and antioxidant activity in *Cruciferous* vegetables grown in diversified ecological conditions. Acta Sci. Pol. Technol. Aliment., 11 (4), 335–346.
 221. Czarnecka-Skubina E., Gołaszewska B. 2001. Wpływ procesu kulinarnego na jakość wybranych warzyw. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2 (27), 103–116.

222. Jambrak A.R., Mason T.J., Paniwnyk L., Lelas V. 2007. Accelerated drying of button mushrooms, brussels sprouts and cauliflower by applying power ultrasound and its rehydration properties. *J. Food Engineering*, 81, 88–97.
223. Florkiewicz A. 2018. Metoda sous-vide jako alternatywa dla tradycyjnych metod gotowania warzyw kapustnych w kontekście ograniczania strat zawartości składników odżywczych i błonnika pokarmowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 25 (3), 45–57.
224. Artés F., Martínez A. 1999. Quality of cauliflower as influenced by film wrapping during shipment. *Eur. Food Res. Technol.*, 209 (5), 330–334.
225. Olivera D.F., Viña S.Z., Marani C.M., Ferreyra R.M., Mugridge A., Chaves A.R., Mascheroni R.H. 2008. Effect of blanching on the quality of brussels sprouts (*Brassica oleracea L. gemmifera DC*) after frozen storage. *J. Food Engineering*, 84, 148–155.
226. Viña S.Z., Olivera D.F., Marani C.M., Ferreyra R.M., Mugridge A., Chaves A.R., Mascheroni R.H. 2007. Quality of brussels sprouts (*Brassica oleracea L. gemmifera DC*) as affected by blanching method. *J. Food Engineering*, 80, 218–225.
227. Pfendt L.B., Vukašinovic V.L., Blagojević N.Z., Radojević M.P. 2003. Second order derivative spectrophotometric method for determination of vitamin C content in fruits, vegetables and fruit juices. *Eur. Food Res. Technol.*, 217 (3), 269–272.
228. Davey M.W., van Montagu M., Inzé D., Sanmartin M., Kanellis A., Smirnoff N., Benzie I.J.J., Strain J.J., Favell D., Fletcher J. 2000. Plant L-ascorbic acid: chemistry, function, metabolism, bioavailability and effects of processing. *J. Sci. Food Agric.*, 80 (7), 825–860.
229. Singh J., Upadhyay A.K., Prasad K., Bahadur A., Rai M. 2007. Variability of carotenes, vitamin C, E and phenolics in *Brassica* vegetables. *J. Food Compos. Anal.*, 20 (2), 106–112.
230. Cao G., Sofic E., Prior R.L. 1996. Antioxidant capacity of tea and common vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3426–3431.
231. Mitic V., Jovanovic V.S., Dimitrijevic M., Cvetkovic J., Stojanovic G. 2013. Effect of food preparation technique on antioxidant activity and plant pigment content in some vegetables species. *J. Food Nutr. Res.*, 1 (6), 121–127.
232. Pellegrini N., Chiavarro E., Gardana C., Mazzeo T., Contino D., Gallo M., Riso P., Fogliano V., Porrini M. 2010. Effect of different cooking methods on color, phytochemical concentration, and antioxidant capacity of raw and frozen *Brassica* vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (7), 4310–4321.

233. Jagdish S., Upadhyay A.K., Singh S., Rai M. 2009. Total phenolics content and free radical scavenging activity of *Brassica* vegetables. *J. Food Sci. Technol.-Mysore*, 46 (6), 595–597.
234. Robbins R., Keck A.S., Banuelos G., Finley J.W. 2005. Cultivation conditions and selenium fertilization alter the phenolic profile, glucosinolate, and sulforaphane content of broccoli. *J. Med. Food*, 8 (2), 204–214.
235. Gawlik-Dziki U. 2008. Effect of hydrothermal treatment on the antioxidant properties of broccoli (*Brassica oleracea* var. *botrytis italica*) florets. *Food Chem.*, 109 (2), 393–401.
236. Gliszczyńska-Świgło A., Ciska E., Pawlak-Lemańska K., Chmielewski J., Borkowski T., Tyrakowska B. 2006. Changes in the contents of health-promoting compounds and antioxidant activity of broccoli after domestic processing. *Food Additives and Contaminants*, 23 (11), 1088–1098.
237. Vallejo F., Tomás-Barberán F.A., García-Viguera C. 2003. Health-promoting compounds in broccoli as influenced by refrigerated transport and retail sale period. *J. Agric. Food Chem.*, 51 (10), 3029–3034.
238. Moreno D.A., Carvajal M., López-Berenguer C., García-Viguera C. 2006. Chemical and biological characterisation of nutraceutical compounds of broccoli. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 41 (5), 1508–1522.
239. Herrmann K. 1989. Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 28 (4), 315–347.
240. Plumb G.W., Price K.R., Modes M.J.C., Williamson G. 1997. Antioxidant properties of the major polyphenolic compounds in broccoli. *Free Radic. Res.*, 27 (4), 429–435.
241. Price K.R., Casascelli F., Colquhoun I.J., Rhodes M.J.C. 1997. Hydroxycinnamic acid esters from broccoli florets. *Phytochem.*, 45, 1683–1687.
242. Beveridge T., Loubert E., Harrison J.E. 2000. Simple measurement of phenolic esters in plant cell walls. *Food Res. Int.*, 33, 775–783.
243. Vallejo F, Gil-Izquierdo A., Pérez-Vicente A., García-Viguera C. 2004. In vitro gastrointestinal digestion study of broccoli inflorescence phenolic compounds, glucosinolates, and vitamin C. *J. Agric. Food Chem.*, 52 (1), 135–138.
244. Thurow T., Lee S.-O., 2012. Effect of chlorogenic acid and neochlorogenic acid on human colon cancer cells. *Discovery, the Student Journal of Dale Bumpers College of Agricultural, Food and Life Sciences*, 13, 86–93.
245. Gonthier M.-P., Remesy C., Scalbert A., Cheynier V., Souquet J.-M., Poutanen K., Aura A.-M. 2006. Microbial metabolism of caffeic acid and its esters chlorogenic and caftaric

- acids by human faecal microbiota in vitro. *Biomed. Pharmacother.*, 60 (9), 536–540.
246. Kałużewicz A., Gąsecka M., Spizewski T. 2017. Influence of biostimulants on phenolic content in broccoli heads directly after harvest and after storage. *Folia Hort.*, 29 (2), 221–230.
 247. Franke A.A., Custer L.J., Arakaki C., Murphy S.P. 2004. Vitamin C and flavonoid levels of fruits nad vegetables consumed in Hawaii. *J. Food Compos. Anal.*, 17 (1), 1–35.
 248. Gliszczyńska-Świgło A., Kałużewicz A., Lemańska K., Knaflowski M., Tyrakowska B. 2007. The effect of solar radiation on the flavonol contant in broccoli inflorescence. *Food Chem.*, 100, 241–245.
 249. Horbowicz M., Babik I. 2005. Sulforaphane and flavonoid contents in chosen broccoli cultivars. *Veget. Crops Res. Bull.*, 62, 127–138.
 250. Kałużewicz A., Gliszczyńska-Świgło A., Klimczak I., Lisiecka J., Tyrakowska B., Knaflowski M. 2012. The influence of short-term storage on the content of flavonoids and vitamin C in broccoli. *Eur. J. Hort. Sci.*, 77 (3), 137–143.
 251. Ku K.M., Juvik J.A. 2013. Environmental stress and methyl jasmonate – mediated changes in flavonoid concentrations and antioxidant activity in broccoli florets and kale leaf tissuses. *HortScience*, 48 (8), 996–1002.
 252. Koh E., Wimalasiri K.M.S., Chassy A.W., Mitchell A.E. 2009. Content of ascorbic acid, quercetin, kaempferol and total phenolics in commercial broccoli. *J. Food Compos. Anal.*, 22 (7–8), 637–643.
 253. Kandakumar S., Manju V. 2017. Pharmacological applications of isorhamnetin: a short review. *Int. J. Trend Sci. Res. Development*, 1 (4), 2456– 6470.
 254. Hu S., Huang L., Meng L., Sun H., Zhang W., Xu Y. 2015. Isorhamnetin inhibits cell proliferation and induces apoptosis in breast cancer via Akt and mitogen-activated protein kinasr signaling pathways. *Mol. Med. Rep.*, 12 (5), 6745–6751.
 255. Sun J., Sun G., Meng X., Wang H., Luo Y., Qin M. 2013. Isorhamnetin protects against doxorubicin – induced cardiotoxicity in vivo and in vitro. *PLoS ONE*, 8 (5), e64526.
 256. Gębczyński P. 2003. Zmiany ilościowe wybranych składników chemicznych w procesie mrożenia i zamrażalniczego składowania głównych i bocznych róż brokuła. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.*, 2 (1), 31–39.
 257. Lima G.P.P., Macjado T.M., Furtado N.R., Fleuri L.F., de Souza Vieira M.C., Oliveira L.M., Vianello F. 2013. Influence of sanitation on the physico-chemical and microbiological quality of organic and conventional broccoli. *African. J. Biotechnol.*, 12 (18), 2456–2463.

258. Sabir F.K. 2012. Postharvest quality response of broccoli florets to combined application of 1-methylcyclopropene and modified atmosphere packaging. *Agric. Food Sci.*, 21 (4), 421–429.
259. El-Magd A., Sawan O.M., Zaki M.F., Faten S.A. 2010. Productivity and quality of two broccoli cultivars as affected by different levels of nitrogen fertilizers. *Austr. J. Basic Appl. Sci.*, 6 (12), 6125–6133.
260. Topcu Y., Dogan S., Kasimoglu Z., Sahin-Nadeem H., Polat E., Erkan M. 2015. The effects of UV radiation during the vegetative period on antioxidant compounds and postharvest quality of broccoli (*Brassica oleracea* L.). *Plant Physiol. Biochem.*, 93, 56–65.
261. Hmcirik K., Valusek J., Velisek J. 2001. Investigation of ascorbigen as a breakdown product of glucobrassicin autolysis in brassica vegetables. *Eur. Food Res. Technol.*, 212, 576–581.
262. Hussein A., Odumeru J.A., Ayanbadejo T., Faulkner H., McNab W.B., Hager H., Szijarto L. 2000. Effects of processing and packaging on vitamin C and β -carotene content of ready-to-use (RTU) vegetables. *Food Res. Int.*, 33 (2), 131–136.
263. Zhang D., Hamauzu Y. 2004. Phenolics, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. *Food Chem.*, 88 (4), 503–509.
264. Murcia M., Lopez-Ayerra B., Martinez-Tomé., Vera A.M., Garcia-Carmona F. 2000. Evolution of ascorbic acid and peroxidase during industrial processing of broccoli. *J. Sci. Food Agric.*, 80 (13), 1882–1886.
265. Sun T., Powers J.R., Tang J. 2007. Evaluation of the antioxidant activity of asparagus, broccoli and their juices. *Food Chem.*, 105, 101–106.
266. Sotelo T., Cartea M.E., Velasco P., Soengas P. 2014. Identification of antioxidant capacity - related QTLs in *Brassica oleracea*. *Plos ONE*, 9 (9), e107290.
267. Vişuş S.I., Teuşdea A.C., Carbunar M., Socaci S.A., Socaciu C. 2013. Glucosinolates profile and antioxidant capacity of romanian *Brassica* vegetables obtained by organic and conventional agricultural practices. *Plant Foods Hum. Nutr.*, 68 (3), 313–321.
268. Miglio C., Chiavaro E., Visconti A., Fogliano V., Pellegrini N. 2008. Effects of different cooking methods on nutritional and physicochemical characteristics of selected vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 56 (1), 139–147.
269. Kozłowicz K., Góral D., Kluza F., Jabłońska-Ryś E., Zalewska-Korona M., Wójtowicz A., Góral M. 2017. Wpływ obróbki cieplnej na barwę i właściwości antyoksydacyjne róż

- i lodygi brokuła. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 590, 29–38.
270. Kurilich A.C., Jeffery E.H., Juvik J.A., WaLLIg M.A., Klein B.P. 2002. Antioxidant capacity of different broccoli (*Brassica oleracea*) genotypes using the oxygen radical absorbance capacity (ORAC) assay. J. Agric. Food Chem., 50 (18), 5053–5057.
 271. Ou B., Huang D., Hampsch-Woodill M., Flanagan J.A., Deemer E.K. 2002. Analysis of antioxidant activities of common vegetables employing oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays: a comparative study. J. Sci. Food Agric., 50, 3122–3128.
 272. Naguib A.E.M., El-Baz F.K., Salama Z.A., Hanaa H.H.A.B., Ali H.F., Gaafar A.A. 2012. Enhancement of phenolics, flavonoids and glucosinolates of broccoli (*Brassica oleracea*, var. *italica*) as antioxidants in response to organic and bio-organic fertilizers. J. Saudi Society Agric. Sci., 11 (2), 135–142.
 273. Vallverdú-Queralt A., Jáuregui O., Medina-Remón A., Lamuela- Raventós R.M. 2012. Evaluation of a metod to characterize the phenolic profile of organic and conventional tomaoes. J. Agric. Food Chem., 60 (13), 3373–3380.
 274. García-Valverde V., Navarro-González I., García-Alonso J., Periago M.J. 2013. Antioxidant bioactive compounds in selected industrial processing and fresh consumption tomato cultivars. Food Bioprocess Technol., 6, 391–402.
 275. Vallverdú-Queralt A., Medina-Remón A., Casals-Ribes I., Andres-Lacueva C., Waterhouse A.L., Lamuela-Raventos R.M. 2012. Effect of tomato industrial processing on phenolic profile and hydrophilic antioxidant capacity. LWT–Food Sci. Technol., 47, 154–160.
 276. Alarcón-Flores M.I., Romero-González R., Vidal J.L.M., Frenich A.G. 2016. Multiclass determination of phenolic compounds in different varieties of tomato and lettuce by ultra high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. Int. J. Food Prop., 19 (3), 494–507.
 277. Fleuriet A., Macheix J.J. 1977. Effect des blessures sur les composés phénoliques des fruits de tomates <<cerise>> (*Lycopersicum esculentum* var. *cerasiforme*). Physiol. Veg., 15, 239–250.
 278. Schmidlein H., Herrmann K. 1975. Über die phenoläuren des Gemüses. II. Hydroxyzimtsäuren und hydroxybenzoesäuren der Frücht- und Samengemüsearten. Z Lebensm Unters Forsch., 159, 213–218.
 279. Winter M., Herrmann K. 1986. Esters and glucosides of hydroxycinnamic acids in vegetables. J. Agric. Food Chem., 34 (4), 616–620.

280. Stewart A.J., Bozonnet S., Mullen W., Jenkins G.I., Lean M.E.J., Crozier A. 2000. Occurrence of flavonols in tomatoes and tomato-based products. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2663–2669.
281. Raffo A., Leonardi C., Fogliano V., Ambrosino P., Salucci M., Gennaro L., Bugianesi R., Giuffrida F., Quaglia G. 2002. Nutritional value of cherry tomatoes (*Lycopersicon esculentum* cv. *Naomi F1*) harvested at different ripening stages. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (22), 6550–6556.
282. Sakakibara H., Honda Y., Nakagawa S., Ashida H., Kanazawa K. 2003. Simultaneous determination of all polyphenols in vegetables, fruits, and teas. *J. Agric. Food Chem.*, 51 (3), 571–581.
283. Tokusoglu O., Unal M.K., Yildirim Z. 2003. HPLC-UV and GC-MS characterization of the flavonol aglycons quercetin, kaempferol, and myricetin in tomato pastes and other tomato-based products. *Acta Chromatogr.*, 13 (13), 196–207.
284. Muir S.R., Collins G.J., Robinson S., Hughes S., Bovy A., de Vos C.H.R., van Tunen A.J., Verhoeyen M.E. 2001. Overexpression of petunia chalcone isomerase in tomato results in fruit containing increased levels of flavonols. *Nat. Biotechnol.*, 19 (5), 470–474.
285. Vallverdú-Queralt A., Medina-Remón A., Andres-Lacueva C., Lamuela-Raventós R.M. 2011. Changes in phenolic profile and antioxidant activity during production of diced tomatoes. *Food Chem.*, 126 (4), 1700–1707.
286. Vallverdú-Queralt A., Jáuregui O., Medina-Remón A., Andres-Lacueva C., Lamuela-Raventós R.M. 2010. Improved characterization of tomato polyphenols using liquid chromatography/electrospray ionization linear ion trap quadrupole orbitrap mass spectrometry and liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 24 (20), 2986–2992.
287. Delgado-Vargas F., Sicairos-Medina L.Y., Luna-Manduján A.G., López-Angulo G., Salazar-Salas N.Y., Vega-García M.O., Heredia J.B., López-Valenzuela J.Á. 2018. Phenolic profiles, antioxidant and antimutagenic activities of *Solanum lycopersicum* var. *cerasiforme* accessions from Mexico. *Cyta – J. Food*, 16 (1), 715–722.
288. Hunt G.M., Baker E.A. 1980. Phenolic constituents of tomato fruit cuticles. *Phytochem.*, 19 (7), 1415–1419.
289. Kanno S.I., Tomizawa A., Hiura T., Osanai Y., Shouji A., Ujibe M., Ishikawa M. 2005. Inhibitory effects of naringenin on tumor growth in human cancer cell lines and sarcoma S-180-implanted mice. *Biol. Pharm. Bull.*, 28 (3), 527–530.
290. Poblócka-Olech L., Marcinkowska K., Krauze-Baranowska M. 2006. Naryngenina i jej

- pochodne – flawanony o wielokierunkowej aktywności farmakologicznej. *Postępy Fitoterapii*, 1, 16–22.
291. Alam M.A., Subhan N., Rahman M.M., Uddin S.J., Reza H.M., Sarker S.D. 2014. Effect of citrus flavonoids, naringin and naringenin, on metabolic syndrome and their mechanisms of action. *Adv. Nutr.*, 5 (4), 404–417.
 292. Luthria D.L., Mukhopadhyay S. Krizek D.T. 2006. Content of total phenolics and phenolic acids in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) fruits as influenced by cultivar and solar UV radiation. *J. Food Compos. Anal.*, 19, 771–777.
 293. Martínez-Valverde I., Periago M.J., Provan G., Chesson A. 2002. Phenolic compounds, lycopene and antioxidant activity in commercial varieties of tomato (*Lycopersicum esculentum*). *J. Sci. Food Agric.*, 82 (3), 323–330.
 294. Georgé S., Tourniaire F., Gautier H., Goupy P., Rock E., Caris-Veyrat C.C., 2011. Changes in the contents of carotenoids, phenolic compounds and vitamin C during technical processing and lyophilisation of red and yellow tomatoes. *Food Chem.*, 124 (4), 1603–1611.
 295. Mattila P., Kumpulainen J. 2002. Determination of free and total phenolic acids in plant-derived foods by HPLC with diode-array detection. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 3660–3667.
 296. Thybo A.K., Edelenbos M., Christensen L.P., Sørensen J.N., Thorup-Kristensen K. 2006. Effect of organic growing systems on sensory quality and chemical composition of tomatoes. *LWT–Food Sci. Technol.*, 39, 835–843.
 297. Zujko M.E., Witkowska A. 2009. Aktywność antyoksydacyjna popularnych gatunków owoców, warzyw, grzybów i nasion roślin strączkowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 43 (3), 895–899.
 298. Frusciante L., Carli P., Ercolano M.R., Pernice R., di Matteo A., Fogliano V., Pellegrini N. 2007. Antioxidant nutritional quality of tomato. *Mol. Nutr. Food Res.* 51 (5), 609–617.
 299. Nour V., Ionica M.E., Trandafir I. 2015. Bioactive compounds, antioxidant activity and color of hydroponic tomato fruits at different stages of ripening. *Not. Bot. Horti. Agrobi.*, 43 (2), 404–412
 300. Hallmann E., Rembiałkowska E. 2007. Badanie i ocena jakości owoców wybranych odmian pomidorów (*Lycopersicon esculentum* Mill) z produkcji ekologicznej i konwencjonalnej ze szczególnym uwzględnieniem związków bioaktywnych. *J. Res. Appl. Agric. Eng.*, 52 (3), 55–60.
 301. Aoun A.B., Lechiheb B., Benyahya L., Ferchichi A. 2013. Evaluation of fruit quality

- traits of traditional varieties of tomato (*Solanum lycopersicum*) grown in Tunisia. *African J. Food Sci.*, 7 (10), 350–354.
302. Wilkerson E.D., Anthon G.E., Barrett D.M., Sayajon G.F.G., Santos A.M., Rodriguez-Saona L.E. 2013. Rapid assessment of quality parameters in processing tomatoes using hand-held and benchtop infrared spectrometers and multivariate analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 61 (9), 2088–2095.
 303. Hallmann E., Rembiałkowska E. 2007. Comparison of the nutritive quality of tomato fruits from organic and conventional production in Poland. *Proceedings of the 3rd International Congress of the European Integrated Project Quality Low Input Food (QLIF)* (U. Niggli et al., eds), University of Hohenheim, Germany, March 20 (23), 131–135.
 304. Abushita A.A., Daood H.G., Biacs P.A. 2000. Change in carotenoids and antioxidant vitamins in tomato as a function of varietal and technological factors. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (6), 22075–2081.
 305. Şahin F.H., Ülger P., Aktaş T., Orak H. 2010. Effects of different drying techniques on some nutritional components of tomato (*Lycopersicon esculentum*). *J. Agric. Machin. Sci.*, 6 (1), 71–78.
 306. Boonkasem P., Sricharoen P., Techawongstein S., Chanthai S. 2015. Determination of ascorbic acid and total phenolics related to the antioxidant activity of some local tomato (*Solanum lycopersicum*) varieties. *Der Pharma Chemica* 7 (4), 66–70.
 307. Silva-Beltrán N.P., Ruiz-Cruz S., Cira-Chávez L.A., Estrada-Alvarado M.I., Ornelas-Paz J.J., López-Mata M.A., Del-Toro-Sánchez C.L., Ayala-Zavala J.F., Márquez-Ríos E. 2015. Total phenolic, flavonoid, tomatine, and tomatidine contents and antioxidant and antimicrobial activities of extracts of tomato plant. *Int. J. Anal. Chem.*, 4, 1–10.
 308. Wang H., Cao G., Prior R.L. 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 44 (3), 701–705.

SPIS TABEL I RYSUNKÓW

Tabela 1. Charakterystyka warunków klimatyczno–glebowych upraw polowych, z których pozyskano warzywa do badań.....	33
Tabela 2. Schemat postępowania stosowany podczas pomiaru aktywności przeciwutleniającej metodą oznaczenia pojemności przeciwutleniającej ORAC	39
Tabela 3. Charakterystyka warunków pogodowych w latach 2011 – 2013 w ZDOO Kościelna Wieś.....	40
Tabela 5. Charakterystyka warunków pogodowych w latach 2010 – 2013 w SDOO Szczecin Dąbie	42
Tabela 6. Skład i zawartość związków polifenolowych skład chemiczny i aktywności..... przeciwutleniająca w badanych gatunkach warzyw w latach 2011 – 2013.....	43
Tabela 7. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w fasolce..... szparagowej.....	48
Tabela 8. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w cebuli..... zwyczajnej.....	49
Tabela 10. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w brokule..... zwyczajnym	57
Tabela 11. Związki polifenolowe zidentyfikowane metodą UPLC-PDA-ESI-MS/MS w pomidorze. zwyczajnym	66
Tabela 12. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach fasolki..... szparagowej.....	69
Tabela 13. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami..... meteorologicznymi w fasolce szparagowej.....	70
Tabela 14. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach cebuli..... zwyczajnej.....	73
Tabela 15. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami..... meteorologicznymi w cebuli zwyczajnej	74
Tabela 16. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach kapusty..... brukselki.....	75
Tabela 17. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami..... meteorologicznymi w kapuście brukselce	79
Tabela 18. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach brokułu..... zwyczajnego.....	80
Tabela 19. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami..... meteorologicznymi w brokule zwyczajnym	86
Tabela 20. Zawartość związków polifenolowych (mg/100g sm.) w różnych odmianach pomidora.... zwyczajnego.....	87

Tabela 21. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a warunkami..... meteorologicznymi w pomidorze zwyczajnym.....	90
Tabela 22. Skład chemiczny różnych odmian fasolki szparagowej.....	91
Tabela 23. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami..... meteorologicznymi w fasolce szparagowej.....	92
Tabela 24. Skład chemiczny różnych odmian cebuli zwyczajnej.....	94
Tabela 25. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami..... meteorologicznymi w cebuli zwyczajnej.....	96
Tabela 26. Skład chemiczny różnych odmian kapusty brukselki.....	97
Tabela 27. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami..... meteorologicznymi w kapuście brukselce.....	98
Tabela 28. Skład chemiczny różnych odmian brokułu zwyczajnego.....	99
Tabela 29. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami..... meteorologicznymi w brokule zwyczajnym.....	100
Tabela 30. Skład chemiczny różnych odmian pomidora zwyczajnego.....	101
Tabela 31. Współczynniki korelacji pomiędzy parametrami składu chemicznego a warunkami..... meteorologicznymi w pomidorze zwyczajnym.....	101
Tabela 32. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian fasoli szparagowej.....	102
Tabela 33. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w fasolce szparagowej.....	104
Tabela 34. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w fasolce szparagowej.....	104
Tabela 35. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w fasolce szparagowej.....	105
Tabela 36. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian cebuli zwyczajnej.....	106
Tabela 37. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w cebuli zwyczajnej.....	108
Tabela 38. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w cebuli zwyczajnej.....	108
Tabela 39. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w cebuli zwyczajnej.....	108
Tabela 40. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian kapusty brukselki.....	109
Tabela 41. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w kapuście brukselce.....	110
Tabela 42. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w kapuście brukselce.....	110

Tabela 43. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w kapuście brukselce.....	111
Tabela 44. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian brokułu zwyczajnego.....	112
Tabela 45. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w brokule zwyczajnym.....	113
Tabela 46. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w brokule zwyczajnym	113
Tabela 47. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w brokule zwyczajnym.....	113
Tabela 48. Właściwości przeciwutleniające różnych odmian pomidora zwyczajnego.....	114
Tabela 49. Współczynniki korelacji pomiędzy związkami polifenolowymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w pomidorze zwyczajnym.....	115
Tabela 50. Współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi związkami profilu polifenolowego, kwasem askorbinowym a aktywnością przeciwutleniającą w pomidorze zwyczajnym	115
Tabela 51. Współczynniki korelacji pomiędzy warunkami meteorologicznymi a aktywnością..... przeciwutleniającą w pomidorze zwyczajnym.....	116
Rysunek 1. Struktura flawonoidów.....	26
Rysunek 2. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych fasolki szparagowej	47
Rysunek 3. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych (dokładniejszy skan) fasolki szparagowej.....	48
Rysunek 4. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych cebuli zwyczajnej	49
Rysunek 5. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych kapusty brukselki.....	51
Rysunek 6. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych brokułu zwyczajnego.....	57
Rysunek 7. Chromatogram UPLC-PDA-MS związków polifenolowych pomidora zwyczajnego.....	66