

ZRÓŻNICOWANIE ZAWARTOŚCI FLAWONOLI W NIEKTÓRYCH UPRAWNYCH I DZIKICH GATUNKACH Z RODZAJU *Allium*¹

Marcin Horbowicz, Teresa Kotlińska

Instytut Warzywnictwa w Skierniewicach

Wstęp

Kolekcja zasobów genowych rodzaju *Allium* obejmuje ponad 800 obiektów i jest prowadzona w Instytucie Warzywnictwa od 1975 roku. W kolekcji znajdują się takie uprawne gatunki jak: cebula, szalotka, czosnek, por, szczypiorek, siedmiolatka, cebula perłowa oraz szereg dzikich gatunków *Allium*. Zgromadzone w kolekcji materiały są cennym źródłem zmienności wielu cech poszukiwanych przez hodowców. Dlatego też sukcesywnie prowadzona jest waloryzacja cech morfologicznych i użytkowych oraz ocena wartości odżywczej obiektów zgromadzonych w banku genów, zgodnie z potrzebami hodowców i innych użytkowników [KOTLIŃSKA 1996].

Jak wiadomo uprawne i dzikie gatunki z rodzaju *Allium* są bogatym źródłem flawonoli. Badania wykazały, że wysoka zawartość flawonoli w pożywieniu zmniejsza ryzyko powstawania różnych form raka i chorób serca. Flawonole wchodzi w skład dużej grupy ponad 4000 naturalnie występujących w roślinach związków fenolowych. Flawonole zazwyczaj występują w roślinach w połączeniu z węglowodanami lub kwasami organicznymi [FORMICA, REGELSON 1995]. Szczególnie szeroko rozpowszechnione w królestwie roślin są kwercetyna, kemferol i myricetyna [HARBORNE (ed.) 1994].

¹ Badania te wykonano w ramach projektu badawczego 5P06C 021 12, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

Głównym źródłem flawonoli w naszej diecie są warzywa, owoce i napoje [HERRMANN 1988; HERTOG i in. 1992]. Wśród warzyw za najważniejsze pod względem zawartości flawonoli, a zwłaszcza kwercetyny, uważane są cebula i inne gatunki *Allium* [HERTOG i in. 1992; PATIL, PIKE 1995; PRICE i in. 1997].

Celem niniejszych badań było porównanie zawartości flawonoli w cebulach oraz liściach uprawnych i dzikich gatunków z rodzaju *Allium*.

Materiał i metody

Obiektem badań było 10 odmian cebuli zwyczajnej, 9 odmian miejscowych cebuli – szalotki, 9 dzikich gatunków *Allium* (*A. altaicum* Pall., *A. ledebourianum* Roem. et Schult., *A. galanthum* Kar. et Kir., *A. ampeloprasum* L., *A. caesium* Schrenk., *A. proliferum* Schrad., *A. fistulosum* L., *A. nutans* L., *A. vavilovii* M. Pop. et Vved.), a także pora (*A. ampeloprasum* L.) i czosnku (*A. sativum* L.). Odmiany miejscowe szalotki i dzikie gatunki *Allium* pochodziły z kolekcji rodzaju *Allium*, prowadzonej w Pracowni Zásobów Genowych Instytutu Warzywnictwa w Skierniewicach.

Cebule badanych obiektów szalotki były dosuszane przez 2 miesiące, natomiast cebule dzikich gatunków były analizowane bezpośrednio po zbiorze. Cebule uprawnych odmian cebuli pochodziły z Zakładu Doświadczalnego Instytutu Warzywnictwa w Bogusławicach i były przechowywane przez 2 miesiące w przechowalni. Obiekty pora i czosnku pochodziły z miejscowego rynku.

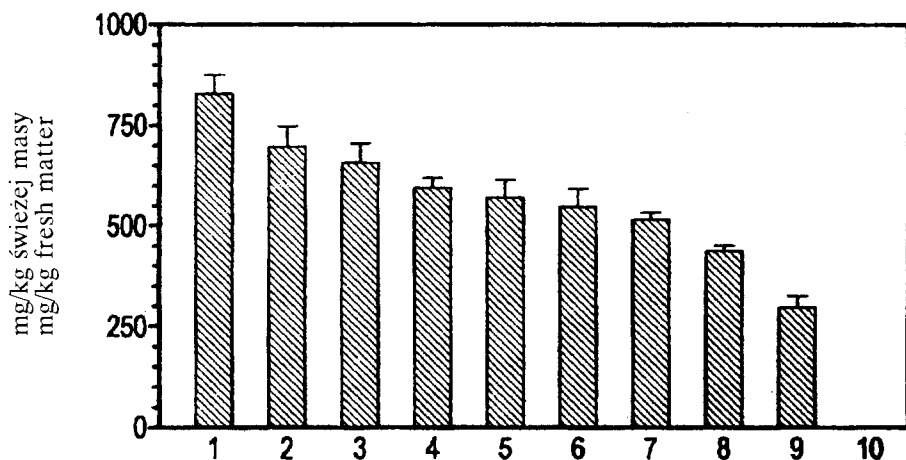
Zawartość flawonoli oznaczano zmodyfikowaną metodą PATILA i in. [1995]. Do analiz pobierano losowo od 20 do 30 cebul (części podziemnych) lub od 50 do 200 g liści (szczypioru). Pokrojony wstępnie materiał roślinny rozdrabniano z 10-krotną objętością 60% roztworu wodnego etanolu i pozostawiano na noc. Następnie mieszaninę filtrowano i glikozydy flawonoli hydrolizowano poprzez ogrzewanie w temperaturze 94–96°C 1,5 ml filtratu w zamkniętej fiolce z 0,5 ml 6 N kwasu solnego. Czas hydrolizy w przypadku cebul wynosił 30 minut, zaś w przypadku liści 2 godziny. Po ostudzeniu do hydrolizatu dodawano 1 ml wody destylowanej, a otrzymane aglikony flawonoli ekstrahowano trzykrotnie octanem etylowym. Połączone ekstrakty rozcieńczano mieszaniną metanolu i wody w stosunku 1:1.

Oznaczanie flawonoli wykonywano na chromatografii cieczowym typu LKB (Szwecja), wyposażonym w urządzenie nastrzykowe Rheodyne 7125 (USA) z pętlą dozującą o pojemności 20 μ l oraz detektor UV przy długości fali 370 nm. Flawonole były rozdzielane metodą izokratyczną na kolumnie Lichrosorb RP18 o wymiarach 4x250 mm i wypełnieniu 10 μ m. Szybkość przepływu fazy ruchomej (mieszaniny metanolu i wody (55:45) z 0,2% dodatkiem kwasu orto-fosforowego) była 0,8 ml/min. Pole powierz-

chni pików wzorców i flawonoli roślinnych mierzono przy pomocy integratora Shimadzu C-R6A Chromatopac (Japonia).

Wyniki i dyskusja

Gatunki z rodzaju *Allium* są bardzo interesujące ze względu na wyjątkowo wysoką zawartość flawonoli. Najważniejszym pod względem ilościowym flawonolem w cebuli zwyczajnej jest kwercetyna [HERRMANN 1988]. W żółto-brązowych odmianach cebuli uprawianych w Polsce poziom kwercetyny był wysoki i wahał się od 298 mg/kg świeżej masy do 828 mg/kg świeżej masy (rys. 1). Natomiast nie stwierdzono obecności kemferolu i myricetyny w uprawnych odmianach cebuli, jak również w czosnku i porze.



1 - Armstrong F₁, 2 - Dawidowska, 3 - Robusta, 4 - Hyduro F₁, 5 - Summit F₁, 6 - Grabowska, 7 - Rawska, 8 - Supra, 9 - Exhibition, 10 - Albion F₁

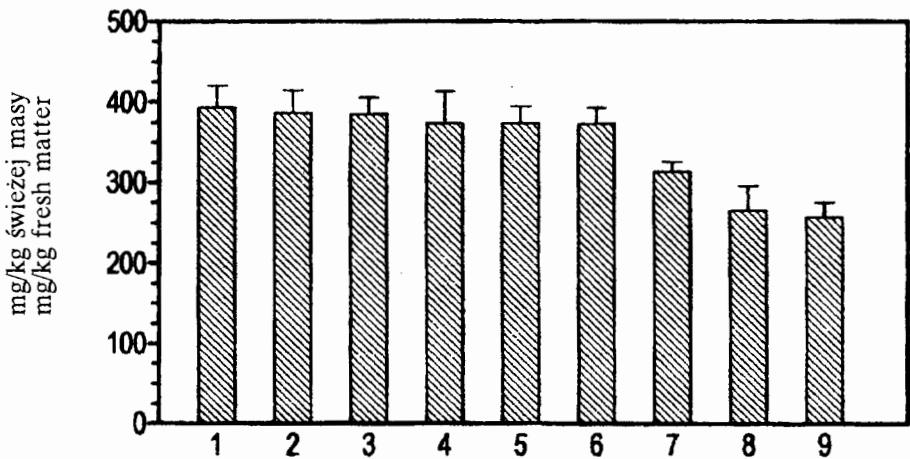
Rys. 1. Zawartość kwercetyny w odmianach cebuli (średnie odchylenie standardowe)

Fig. 1. Quercetin content in onion cultivars (mean standard deviation)

Najwyższą zawartość kwercetyny stwierdzono u holenderskiej odmiany cebuli Armstrong F₁ i nowej polskiej odmiany Dawidowska. Uzyskane podczas niniejszych badań wyniki były wyższe niż wcześniej opublikowane zawartości w odmianach i liniach amerykańskich [PATIL i in. 1995]. Z danych amerykańskich wynika, że cebula o brązowej barwie suchej łuski uprawiana w Teksasie, zawierała od 54 do 286 mg kwercetyny w kg świeżej

masy, cebula o czerwonej barwie od 117 do 202 mg/kg świeżej masy, zaś odmiany cebuli białej od 0,2 do 1,4 mg/kg świeżej masy. W niniejszych badaniach cebula o białym zabarwieniu suchej łuski (Albion F₁) zawierała również śladowe ilości kwercetyny, podobnie jak cebule czosnku i pora. W ostatnio opublikowanej pracy PRICE i RHODES [1997] zamieścili odmienne wyniki. Podczas swoich badań stwierdzili, że ogólna zawartość glikozydów kwercetyny i jej wolnej formy (aglikonu) w cebuli odmiany Albion, uprawianej i przechowywanej przez 8 miesięcy w Anglii osiągała 89 mg/kg świeżej masy. Takie rozbieżności w wynikach mogą być spowodowane różną technologią uprawy, okresem wegetacji i sposobem przechowywania przed wykonaniem analiz.

We wcześniejszych badaniach okazało się, że w przypadku porów jedynie zielone jego części zawierały niewielkie zawartości kemferolu, natomiast białe jedynie ilości śladowe [BILYK, SAPERS 1985; HERRMANN 1988]. Niniejsze badania to potwierdziły.



Analizowane odmiany miejscowe (numer w Polskim Banku Genów); Analysed landraces (Polish Gene Bank Number):

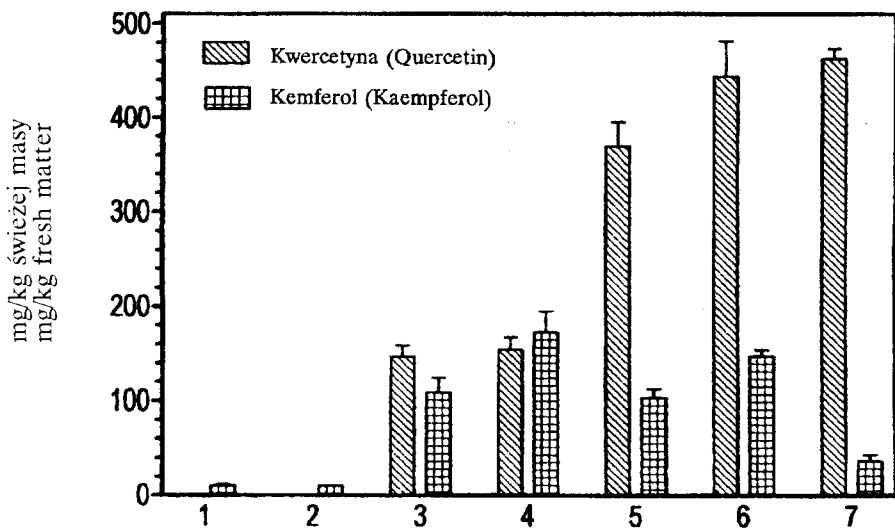
1 – 171113, 2 – 233766, 3 – 233810, 4 – 233788, 5 – 233759, 6 – 233774, 7 – 171175, 8 – 233778, 9 – 233779

Rys. 2. Zawartość kwercetyny w odmianach miejscowych szalotki (średnie odchylenie standardowe)

Fig. 2. Quercetin content in shallot landraces (mean standard deviation)

Pośród analizowanych flawonoli, podobnie jak u cebul o brązowej łusce, w cebulach szalotki (*A. cepa* var. *aggregatum*) stwierdzono obecność

jedynie kwercetyny (rys. 2). Poziom jej w cebulach odmian miejscowych szalotki był stosunkowo mało zróżnicowany i wynosił od 256 do 393 mg/kg świeżej masy. Wartości te był mniejsze, niż w większości odmian cebuli zwyczajnej (rys. 1 i 2). W dostępnej literaturze naukowej jest bardzo mało danych dotyczących flawonoli szalotki. Jedynie w publikacji HERRMANNA [1988] znajdujemy wzmiankę, że szalotka zawiera glikozydy kwercetyny, przy braku innych form flawonoli.



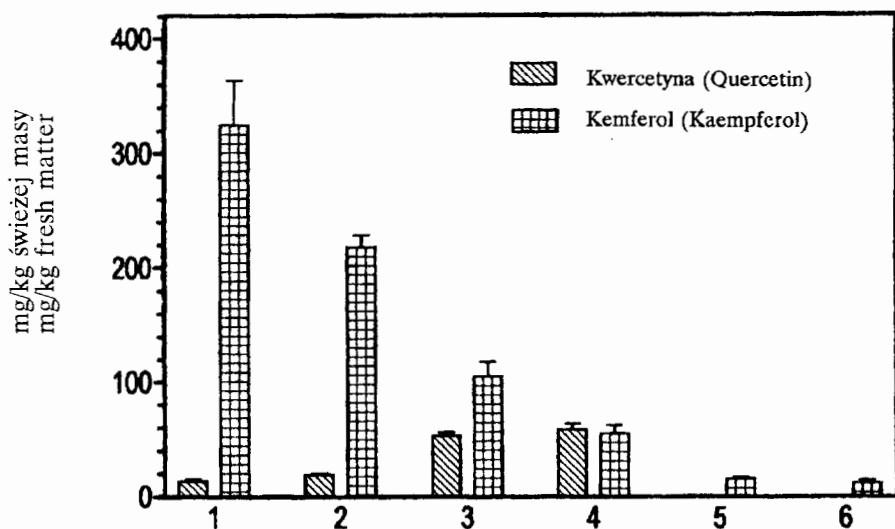
1 - *Allium ledebourianum* Roem. et Schult., 2 - *Allium nutans* L., 3 - *Allium fistulosum* L., 4 - *Allium altaicum* Pall., 5 - *Allium vavilovii* M. Pop. et Vved., 6 - *Allium proliferum* Schrad., 7 - *Allium galanthum* Kar. et Kir.

Rys. 3. Zawartość flawonoli w cebulach dzikich gatunków *Allium* (średnie odchylenie standardowe)

Fig. 3. Flavonols content in bulbs of wild *Allium* species (mean standard deviation)

W dzikich gatunkach *Allium ampeloprasum* i *A. ceasium* nie stwierdzono mierzalnych ilości żadnego z badanych flawonoli. W innych dwóch gatunkach *Allium ledebourianum* i *Allium nutans* wystąpił tylko w niewielkich ilościach kemferol (rys. 3). Natomiast tkanki gatunków *Allium fistulosum* i *Allium altaicum* zawierały zbliżone poziomy zarówno kwercetyny, jak i kemferolu (rys. 3). Jednak zawartość kwercetyny była w nich niższa, niż w cebulach szalotki i cebuli zwyczajnej. Inne trzy gatunki: *Allium vavilovii*, *Allium galanthum* i *Allium proliferum* odznaczały się wysokimi poziomami kwercetyny – od 370 do 463 mg/kg świeżej masy i kemferolu – od 37 do 173 mg/kg świeżej masy (rys. 3).

W przeciwieństwie do części podziemnych w liściach analizowanych gatunków *Allium* przeważającą formą flawonoli był kemferol (rys. 4). Obecność kemferolu w liściach cebuli stwierdzono już wcześniej [STARKE, HERRMANN 1976]. Zgodnie ze wspomnianymi autorami w liściach cebuli synteza kemferolu i kwercetyny jest uzależniona od światła. W niniejszych badaniach najwyższy poziom kemferolu zanotowano w liściach siedmiolatki (*Allium fistulosum*) – 325 mg/kg świeżej masy i szalotki – 218 mg/kg świeżej masy. Stosunkowo wysoką zawartość tego flawonolu stwierdzono również w liściach cebuli zwyczajnej. Wahala się ona od 55 do 104 mg/kg świeżej masy.



1 – Siedmiolatka (Bunching onion), 2 – Szalotka (Shallot), 3 – Cebula 'Sochaczewska' (Onion, Sochaczewska cv.), 4 – Cebula 'Błońska' (Onion, Błońska cv.), 5 – *Allium ampeloprasum* L., 6 – Por (Leek)

Fig. 4. Zawartość flawonoli w liściach dzikich i uprawnych gatunków *Allium* (średnie odchylenie standardowe)

Fig. 4. Flavonols content in leaves of wild and cultivated *Allium* species (mean standard deviation)

W liściach pora i *Allium ampeloprasum* stwierdzono niskie ilości kemferolu, a kwercetyna nie wystąpiła wcale. W pracy BILYKA i SAPERSA [1985] podane są podobne wyniki dotyczące pora. Jak dotąd w literaturze nie ma informacji dotyczących zawartości kemferolu i kwercetyny w dzikich gatunkach *Allium*.

Literatura

- BILYK A., SAPERS G.M. 1985. *Distribution of quercetin and kaempferol in lettuce, kale, chive, garlic chive, leek, horseradish, red radish, and red cabbage tissues*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 33: 226–228.
- FORMICA J.V., REGELSON W. 1995. *Review of the biology of quercetin and related bioflavonoids*. Food Chemistry and Toxicology 33: 1061–1080.
- HARBORNE J.B. (ed.). 1994. *The flavonoids, advances in research since 1986*. Chapman and Hall, London.
- HERRMANN K. 1988. *On the occurrence of flavonol and flavone glycosides in vegetables*. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung 186: 1–5.
- HERTOG M.G.L., FESKENS J.M., HOLLMAN P.C.H., KATAN M.B., KROMHOUT D. 1993. *Intake of potentially anticarcinogenic flavonoids and their determinants in adults in the Netherlands*. Nutrition and Cancer 20: 21–29.
- HERTOG M.G.L., HOLLMAN P.C.H., KATAN M.B. 1992. *Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and fruits commonly consumed in the Netherlands*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 40: 2379–2383.
- KOTLIŃSKA T. 1996. *Preservation of Allium germplasm in Poland*. Report of Working Group on Allium. 5th meeting, May 25–27, 1995. Skierniewice, Poland. International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy: 48–55.
- PATIL B.S., PIKE L.M. 1995. *Distribution of quercetin content in different rings of various coloured onion (Allium cepa L.) cultivars*. Journal of Horticultural Science 70: 643–650.
- PATIL B.S., PIKE L.M., YOO K.S. 1995. *Variation in the quercetin content in different colored onions (Allium cepa L.)*. Journal of the American Society for Horticultural Science 120: 909–913.
- PRICE K.R., BACON J.R., RHODES M.J.C. 1997. *Effect of storage and domestic processing on the content and composition of flavonol glycosides in onion (Allium cepa)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 45: 938–942.
- PRICE K.R., RHODES M.J.C. 1997. *Analysis of the major flavonol glycosides present in four varieties of onion (Allium cepa) and changes in composition resulting from autolysis*. Journal of the Science of Food and Agriculture 74: 331–339.
- STARKE H., HERRMANN K. 1976. *Flavonole und Flavone der Gemusearten. VI. Über das Verhalten der Flavonole in der Zwiebel*. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung 161: 137–142.

Słowa kluczowe:

zasoby genowe, gatunki *Allium*, flawonole, kwercetyna, kemferol

Streszczenie

Uprawne i dzikie gatunki *Allium* są bogatym źródłem flawonoli. Badania wykazały, że spożywanie flawonoli zmniejsza ryzyko powstawania chorób rakowych i serca.

Celem badań było porównanie zawartości flawonoli (kwercetyny i kemferolu) w cebulach oraz liściach uprawnych i dzikich gatunków *Allium*. Obiektem badań było 10 odmian cebuli, 9 odmian miejscowych szalotki, 9 dzikich gatunków *Allium*, a także por i czosnek.

Zawartość flawonoli określano według zmodyfikowanej metody opracowanej przez Patil i in. Cebule lub zgrubienia cebulowe gatunków *A. ledebourianum*, *A. ampeloprasum*, *A. caesium*, *A. nutans*, pora i czosnku oraz cebuli odmiany Albion zawierały bardzo niską zawartość kwercetyny i kemferolu. U innych gatunków zawartość kwercetyny wahała się od 147 do 828 mg/kg świeżej masy i kemferolu do 173 mg/kg świeżej masy. W cebulach o barwie żółto-brązowej najczęściej uprawianych w Polsce, zawartość kwercetyny była wysoka i wahała się od 298 mg/kg do 828 mg/kg. Najwyższą zawartość kwercetyny stwierdzono u cebuli odmiany Armstrong F₁ (828 mg/kg) i odmiany Dawidowska (698 mg/kg). Inne odmiany cebuli posiadały od 439–596 mg/kg, tylko 'Exhibition' posiadała znacznie niższą zawartość kwercetyny (298 mg/kg). W cebulach szalotki i odmianach cebuli zwyczajnej stwierdzono obecność tylko kwercetyny. Natomiast w cebulach *A. galanthum*, *A. altaicum*, *A. proliferum*, *A. fistulosum*, *A. vavilovii*, jak również w liściach cebuli, siedmiolatki (*A. fistulosum*) i szalotki występowały oba składniki – kwercetyna i kemferol. W liściach omawianych gatunków przeważającą formą flawonoli był kemferol i osiągał poziom do 325 mg/kg u *Allium fistulosum*. Wśród dzikich gatunków najwyższą zawartość kwercetyny stwierdzono u *A. galanthum* (463 mg/kg) i *A. proliferum* (444 mg/kg), a kemferolu u *A. altaicum* (173 mg/kg) i *A. proliferum* (148 mg/kg).

DIVERSITY OF FLAVONOL CONTENTS IN SOME OF WILD AND CULTIVATED *Allium* SPECIES

Marcin Horbowicz, Teresa Kotlińska

Research Institute of Vegetable Crops, Skierniewice

Key words: germplasm, *Allium* species, flavonols, quercetin, kaempferol

Summary

The flavonols (quercetin, kaempferol) contents were determined in bulbs of 9 wild *Allium* species, 9 landraces of shallot from gene bank collection, 10 advanced cultivars of onion, and in cultivated garlic and leek. The leaves of one shallot landrace, bunching onion and two cultivars of onion were also analysed.

The flavonols content was determined according to method described by Patil, et al., (1995) with many modifications. Tissue of *A. ledebourianum*, *A. am-*

peloprasum, *A. caesium*, *A. nutans*, leek and garlic, and Albion cultivar onion contained very low (below 20 mg/kg fresh matter FM) or traces (below 2 mg/kg FM) of quercetin and kaempferol. In other examined species the level of quercetin ranged from 147 to 828 mg/kg FM, and the kaempferol from traces to 173 mg/kg FM. The bulbs of shallot landraces and onion cultivars contained quercetin only. Tissues of *A. galanthum*, *A. altaicum*, *A. proliferum*, *A. fistulosum*, *A. vavilovii* as well as the leaves of onion, bunching onion and shallot contained, both quercetin and kaempferol. In the leaves of analysed species the predominant flavonol form was kaempferol, reaching the level of 325 mg/kg FM in bunching onion.

Doc. dr hab. Marcin **Horbowicz**

Instytut Warzywnictwa

ul. Konstytucji 3-Maja 1/3

96-100 SKIERNIEWICE