

Оригинальные статьи / Original articles

<https://doi.org/10.18619/2072-9146-2020-6-104-111>
УДК (635.356+635.35):581.19

Д.А. Фатеев,
А.Е. Соловьева,
Т.В. Шеленга,
А.М. Артемьева

Федеральный исследовательский центр
Всероссийский институт генетических ресурсов
растений имени Н.И. Вавилова (ВИР)
Санкт-Петербург, Россия
fateevdm1@gmail.com, alsol64@yandex.ru,
tatianashelenga@yandex.ru, akme11@yandex.ru

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания «Генетические ресурсы овощных и бахчевых культур мировой коллекции ВИР: эффективные пути расширения биоразнообразия, раскрытия закономерностей наследственной изменчивости, использования адаптивного потенциала» (№ 0662-2019-0003), номер государственной регистрации НИОКТР (РК) по плану научно-исследовательской работы ВИР AAAA-A19-119013090157-1.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования: Фатеев Д.А., Соловьева А.Е., Шеленга Т.В., Артемьева А.М. Комплексная биохимическая характеристика брокколи и цветной капусты. *Овощи России*. 2020;(6):104-111. <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2020-6-104-111>

Поступила в редакцию: 15.11.2020

Принята к печати: 23.11.2020

Опубликована: 20.12.2020

Dmitrii A. Fateev,
Alla E. Solovyeva,
Tatiana V. Shelenga,
Anna M. Artemyeva

Federal Research Center the N.I. Vavilov All-Russian Institute of Plant Genetic Resources (VIR) St. Petersburg, Russia
fateevdm1@gmail.com, alsol64@yandex.ru,
tatianashelenga@yandex.ru, akme11@yandex.ru

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task "Genetic resources of vegetable and melon crops of the world collection of VIR: effective ways of expanding biodiversity, disclosing the patterns of hereditary variability, using adaptive potential" (No. 0662-2019-0003), number of state registration of R&D (RK) research plan of VIR AAAA-A19-119013090157-1.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

For citations: Fateev D.A., Solovyeva A.E., Shelenga T.V., Artemyeva A.M. Complex biochemical characteristics of broccoli and cauliflower. *Vegetable crops of Russia*. 2020;(6):104-111. (In Russ.) <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2020-6-104-111>

Received: 15.11.2020

Accepted for publication: 23.11.2020

Accepted: 20.12.2020

Комплексная биохимическая характеристика брокколи и цветной капусты



Резюме

Актуальность. Повсеместно культивируемый и востребованный вид овощных культур – капуста огородная *Brassica oleracea* L. – в процессе эволюции и доместикизации разделился на три кластера: капуста листовая, кочанная и брокколи (цветная). Брокколи была выведена путем гибридизации из листовой капусты и является генетическим предшественником цветной. Брокколи и цветная капуста отличаются ценным биохимическим составом, эти культуры рекомендуются для ежедневного потребления.

Материал и методика. Материал исследования включал 30 образцов брокколи и 35 образцов цветной капусты из коллекции ВИР, отражающих эколого-географическое и генетическое разнообразие капусты. Образцы капусты выращивали на научно-производственной базе «Пушкинский и Павловские лаборатории ВИР» (Санкт-Петербург), биохимический анализ проводили в лаборатории биохимии и молекулярной биологии ВИР с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

Результаты. Дана характеристика капустных культур вида капуста огородная *Brassica oleracea* L. (брокколи и цветная капуста) по основным наиболее важным биохимическим признакам качества. В результате применения метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии к изучению биохимического состава в образцах брокколи и цветной идентифицировано 136 компонентов из групп органических кислот, свободных аминокислот, в том числе незаменимых, жирных кислот, в том числе незаменимых, многоатомных спиртов, сахаров, а также фенольных соединений, восков, нуклеозидов и др. Выявлены закономерности в накоплении питательных и биологически активных веществ культурами вида и отдельными образцами. Капуста огородная в пределах изученных разновидностей имеет сложный биохимический состав, характеризующий данные образцы как потенциально высокоценные (при этом роль и значение далеко не всех соединений в организации здорового питания человека известна), что подтверждает необходимость углубленного контроля биохимического состава растений при выведении новых сортов. Найден образцы с оптимальным компонентным составом для сбалансированного питания человека, которые предлагается использовать в селекции на качество, в том числе получения сортов для здорового (функционального) и лечебно-профилактического питания населения РФ.

Ключевые слова: *Brassica oleracea* L., брокколи, цветная капуста, генетические ресурсы, биохимический состав, полиморфизм признаков

Complex biochemical characteristics of broccoli and cauliflower

Abstract

Relevance. A commonly cultivated and demanded type of vegetable crops – cabbage *Brassica oleracea* L. – in the process of evolution and domestication was divided into three clusters: leafy cabbage, headed cabbage and broccoli (cauliflower). According to modern data, Broccoli was developed by hybridization from collard greens and is the genetic precursor to cauliflower. Broccoli and cauliflower have a valuable biochemical composition and are recommended for daily consumption. The characteristic of cultures of *Brassica oleracea* L. (broccoli and cauliflower) is given according to the most important biochemical quality characteristics.

Material and methods. The research material included 30 accessions of broccoli and 35 accessions of cauliflower from the VIR collection, reflecting the ecological, geographical and genetic diversity. Accessions were grown at the research and production base "Pushkin and Pavlovsk Laboratories VIR" (St. Petersburg), biochemical analysis was carried out in the laboratory of biochemistry and molecular biology VIR using gas chromatography/mass spectrometry.

Results. The characterization of *Brassica oleracea* L. species (broccoli and cauliflower) is given according to the main most important biochemical quality characteristics. As a result of using of the modern gas chromatography/mass spectrometry approach to the study of the biochemical composition in samples of broccoli and cauliflower, about 136 components have been identified from the groups of organic acids, free amino acids, including essential, fatty acids, including essential, polyhydric alcohols, sugars, and also phenolic compounds, nucleosides, and others. Regularity in the accumulation of nutrient and biologically active substances by cultures of *Brassica oleracea* L., by cultivar types and individual samples were revealed. As a result of our research using modern techniques new data on the biochemical composition of broccoli and cauliflower were obtained. B. oleracea within the studied botanical varieties and cultivar types has a complex biochemical composition that characterizes them as accessions with potentially high value, which confirms the need for in-depth control of the biochemical composition of plants when breeding new varieties. Accessions with the optimal component composition for balanced human nutrition, which are proposed to be used in breeding for quality, including obtaining varieties for healthy (functional) and therapeutic and prophylactic nutrition of the population of the Russian Federation were found.

Keywords: *Brassica oleracea* L., broccoli, cauliflower, genetic resources, biochemical composition, feature polymorphism

Введение

Капустные культуры отличаются большим разнообразием продуктивных органов (листья, кочан – сильно развитая верхушечная почка, кочанчики – развитые боковые почки, головка – скученное соцветие, стеблеплод – утолщенный стебель), высокой урожайностью; периодами вегетации. Отдельные сортоотипы капустных культур пригодны для длительного хранения, что позволяет обеспечить потребление капусты в течение всего года. Особенность химического состава капустных культур – высокое содержание воды и низкое – жиров, что обуславливает низкую калорийность растений. Они отличаются относительно высоким уровнем углеводов, содержат белки, включающие незаменимые аминокислоты, многие минеральные элементы. Высокая ценность капустных культур для питания человека в первую очередь определяется богатым составом биологически активных веществ (БАВ) – ферментов, пигментов, витаминов, а также вторичных метаболитов. Селекцию на содержание и состав БАВ мировое научное сообщество объявило приоритетной в 21 веке [1].

Брокколи *Brassica oleracea* L. var. *italica* (ветвистая брокколи, спаржевая капуста) является родоначальной формой плотногоголовчатой цветной капусты. Была получена путём гибридизации на территории Средиземноморья в VI–V веках до н. э. Брокколи произошла от итальянской листовидной капусты, которую отбирали на раннее цветение, при интрогрессии генетического материала критской капусты *B. cretica* Lam [2]. Капуста цветная *Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L. была выведена путём отбора из брокколи в Италии. Первые формы цветной капусты обладали желтоватой и зеленоватой головкой. Впоследствии появились белые и ярко-белые формы, которые несут до пяти рецессивных генов ярко-белой окраски. В XIV веке отдельные сорта цветной капусты начали выращивать во Франции, Италии, Голландии и Англии.

Капуста брокколи содержит сераорганические соединения, фенолы, витамины, минералы и другие фитоконпоненты. Соотношение этих составляющих обуславливает диетические и лечебно-профилактические свойства брокколи. Обладает антиоксидантными свойствами [3] и антимикробной активностью [4]. Потребление брокколи снижает риск развития определенных видов раковых [5,6] и сердечно-сосудистых заболеваний [7,8]. Цветная капуста во многом сходна по биохимическому составу с брокколи. В ней содержатся полноценные по аминокислотному составу белки, а благодаря наличию глюкозинолатов, метионина и холина она рекомендована лицам с заболеваниями печени, атеросклерозом и диабетом [9,10].

Головки цветной капусты содержат 8–12% сухого вещества, 1,7–4,2% сахаров, 1,6–2,5% белка, в среднем 48 мг/100 г аскорбиновой кислоты. Головки брокколи имеют более ценный состав по сравнению с цветной капустой. Брокколи содержит 10–16% сухого вещества, 2,3–8,4% сахаров, 1,9–4,2% белка, в среднем 89,2 мг/100 г аскорбиновой кислоты. Цветная капуста и брокколи богаты витаминами B1, B2, B3, B5, B6, B9, PP; солями калия, натрия, кальция, магния, железа, фосфора. Необходимость использования капустных культур в качестве ежедневной пищи описана во многих работах [11,12,13].

Мировая коллекция вида *B. oleracea* ВИР включает 2470 образцов из 95 стран, в том числе 670 образцов цветной капусты, 126 образцов брокколи. В ходе многолетних исследований коллекции капусты ВИР изучено более 80% образцов коллекции, определены особенности накопления основных элементов биохимического состава в зависимости от ботанической принадлежности, географического происхождения и распространения каждой культуры и сортоотипа. Исследование химических элементов в рас-

тительном сырье актуально как с теоретической, так и с практической точки зрения. Химические составляющие нативных комплексов растений могут быть использованы в качестве лекарственных и профилактических средств в терапии различных заболеваний, а также как маркеры и индикаторы при проведении биогеохимических, экологических и фитохимических исследований. Накопление отдельных элементов могут рассматриваться как проявление видоспецифичности растений. Кроме того, существует корреляция между концентрацией отдельных элементов растительной ткани и накоплением биологически активных веществ различного физиологического действия [14]. В последние годы новый методический подход, основанный на самом полном описании метаболитного профиля, т.е. его качественной и количественной характеристики, приобрел особую важность в физиологических исследованиях живых объектов. Согласно современным представлениям, метаболитный профиль есть суммарный результат деятельности клетки на молекулярно-генетическом и биохимическом уровнях. Анализ метаболитных профилей позволяет идентифицировать определенное число биохимических маркеров, отражающих активность биологических процессов, в том числе окультуривания и стрессовых факторов окружающей среды. Анализируя полученные метаболитические профили, можно получить своеобразный «отпечаток» (fingerprint), отражающий физиологическое (метаболитическое) состояние организма. Современные методы исследования биохимических соединений (хроматография с масс-спектрометрией и др.) позволяют изучить метаболиты, в том числе вещества, имеющие питательное и кормовое значение и др., в динамике, а также в различных условиях произрастания [15,16,17]. Таким образом, метаболомный подход к исследованию биохимического состава пищевых, кормовых и других культур с использованием газовой хроматографии/масс-спектрометрии дает уникальную возможность определения количественного и качественного состава метаболитов. Такой подход позволит получить новые данные о биохимическом составе интересующих нас культур, сравнить хозяйственно-ценные признаки разных образцов. Исследовательские работы по изучению метаболомного профиля и вторичных метаболитов цветной капусты, при выращивании в различных условиях, проводились в Италии и Южной Корее [18,19]. Также проводятся исследования по метаболитному профилированию глюкозинолатов в брокколи и цветной капусте, с использованием жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии [20,21]. Исследования, посвященные изучению профилей химических соединений, связанных с пищевыми и диетическими показателями качества, с использованием репрезентативной выборки образцов мировой коллекции брокколи и цветной капусты ВИР, отражающей разнообразие культуры, ранее не проводились.

Материал, место, методика исследований

Материал исследования включал 30 образцов капусты брокколи и 35 образцов цветной капусты из стержневой коллекции (табл. 1). Образцы капусты выращивали на научно-производственной базе «Пушкинские и Павловские лаборатории ВИР» (Санкт-Петербург), биохимический анализ проводили в лаборатории биохимии и молекулярной биологии ВИР. Подготовку проб осуществляли следующим образом: анализировали свежий материал, 5 растений каждого образца. Аскорбиновую кислоту определяли титрованием краской Тильманса [22]. Остальные компоненты определяли с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ-МС анализ).

Таблица 1. Образцы брокколи и цветной капусты
Table 1. Accessions of broccoli and cauliflower

№ каталога	Название	Происхождение
Брокколи		
к-190	Green Sprouting early strain	США
к-192	Green Sprouting 47	США
к-196	Coastle 57051A	Канада
к-212	Coastle 87038	Канада
к-252	Тонус	ВНИИССОК
к-276	Бонанза	США
к-284	Hybrid Express Corona	Япония
к-290	Дэнди Эрли (F ₁)	Япония
к-292	Emerald City (F ₁)	Япония
к-295	Southern Comet Hybrid	Япония
к-296	Cape Queen (F ₁)	Япония
к-297	Marathon (F ₁)	Япония
к-298	Everest (F ₁)	Канада
к-299	Comanche (F ₁)	Япония
к-300	Senshi (F ₁)	Япония
к-301	Triathlon (F ₁)	Япония
к-302	El Centro	Великобритания
к-304	Decathlon (F ₁)	Нидерланды
к-305	Monterey (F ₁)	Япония
к-306	Pentathlon (F ₁)	Япония
к-309	Medway (F ₁)	Нидерланды
к-310	Nutri-bud	США
вр.к-159	Sureen	Нидерланды
вр.к-194	Fordhook Late Hybrid	Новая Зеландия
вр.к-326	Patriot (F ₁)	Япония
вр.к-332	Agassi (F ₁)	Нидерланды
вр.к-333	25-91 RZ	Нидерланды
вр.к-335	OPV-12317	Испания
вр.к-347	Brodway (F ₁)	Нидерланды
вр.к-350	Furio	Нидерланды
Цветная капуста		
к-30	Geant Donois	Франция
к-457	Rezord	Нидерланды
к-517	Erfurter Zwerg	Германия
к-534	Датский рынок	Германия
к-540	Early Masterpiece	Нидерланды
к-568	Dippes Erfolg	Германия
к-576	Снежинка	Россия
к-584	Nano precocissimo di Jesi	Италия
к-591	Ерфуртско джудже	Болгария
к-605	Stella Nova	Дания
к-606	Bola de Nieve	Аргентина
к-609	Cambridge #6	Великобритания
к-622	Stupicky obrovsky	Чехия
к-652	Fruhernte	Германия
к-655	Garant	Дания
к-673	Indian Star	Индия
к-678	Sakigake № 1	Япония
к-690	Yarralong 30	Австралия
к-699	Pusa Katki	Индия
к-709	Sitta	Германия
к-733	Aristokrat	Германия
к-759	Вартбурглард	Германия
к-774	Manly	Великобритания
к-784	Blancato SB introduction	Нидерланды
к-814	Masuda Nakate	Япония
к-834	Montalbo	Нидерланды
к-838	Roba	Германия
к-854	Позднеспелая 4	Китай
к-855	Gigante de Napoles	Аргентина
к-880	Alpha Maveron	Нидерланды
к-904	Globe	Индия
к-933	Clivia	Германия
к-947	Szentesi korai	Венгрия
к-1017	June Monarch	Великобритания
к-1091	Aristo	Чехия

ГХ-МС исследование реализовано по протоколу анализа триметилсилильных производных, разработанному в БИН РАН. Растительный материал экстрагировали этанолом, затем выпаривали досуха на установке CentriVapConcentrator фирмы «Labconco» (США). Сухой остаток растворяли в пиридине, содержащем 1000 ppm трикозана, используемого в качестве внутреннего стандарта, затем вводили 20 мкл BSTFA ([N,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамид]) (Supelco (US)). Для обеспечения достаточной полноты протекания реакции силилирования, вials выдерживали в течение 15 мин при температуре 100°C в специальном термоблоке. Образцы исследовали на хромато-масс-спектрометре фирмы Agilent 6850 с масс-селективным детектором Agilent 5975 D. Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке Agilent HP-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм в режиме линейного программирования температуры от 70° до 325° со скоростью 6°/мин. (50 мин), газ-носитель – гелий. Анализ проводился в режиме постоянного скорости газового потока через колонку (1 мл/мин). Температура испарителя 300°C, деление потока при вводе проб 1:20. Сканирование масс-спектров от 50 до 1050 а.е.м. со скоростью 2 скана/сек. Хроматограммы образцов регистрировали по полному ионному току.

Полученные результаты обрабатывались с помощью программы «UniChrom», «AMDIS» и библиотек масс спектров NIST 2010, а также in-house библиотек Научного парка Санкт-Петербургского университета и Ботанического института Российской академии наук им. В.Л. Комарова [23]. Все данные представлены на сырое вещество.

Результаты

В результате ГХ-МС исследования установлено 136 компонентов биохимического состава образцов, взятых в изучение.

Идентифицировано 95 компонентов из групп органических кислот, свободных аминокислот, в том числе незаменимых, жирных кислот, в том числе незаменимых, многоатомных спиртов, сахаров, а также фенолсодержащих соединений, нуклеозидов и др.

Углеводный состав

80% сухого вещества капусты представлено углеводным комплексом, состоящим из сахара, крахмала, клетчатки, гемицеллюлозы и пектиновых веществ. Углеводный комплекс цветной капусты представлен 15 сахарами, у брокколи 13 сахарами. Содержание сахаров в брокколи (табл. 2) в среднем составило 1,82% (от 0,4 до 8,3%), в цветной капусте в среднем составило 2,35% (от 1,23 до 5,1%). Основная часть сахаров – это моносахара: у брокколи 1,56% (от 0,36 до 6,92%), у цветной 2,04 (от 1,06 до 3,9%). Олигосахара представлены дисахарами – сахарозой, мальтозой и рутинозой, трисахарами – раффинозой, тетрасахаром – стахиозой. Сумма олигосахаров, главным образом дисахаров, была примерно равна, у брокколи – 0,33% 0,32% (от 0,12 до 0,94 %), у цветной 0,33% (от 0,13 до 1,15%). Наблюдались различия в составе моносахаров и олигосахаров у брокколи и цветной капусты. Высокое суммарное содержание сахаров (более 4,0%) у позднеспелых образцов брокколи, у цветной капусты высокое суммарное содержание сахаров (более 3,0%) у скороспелых образцов. В брокколи в большем количестве встречалась фруктоза (0,72%), в цветной капусте было обнаружено больше глюкозы (0,77%). У части образцов цветной капусты были обнаружены трисахара (раффиноза) и тетрасахара (стахиоза). В целом, у изученных образцов идентифицировано 15 моно- и олигосахаров. Общими для всех образцов брокколи и цветной оказались фруктоза, глюкоза,

Таблица 2. Состав и содержание сахаров в брокколи и цветной капусте, в %
Table 2. Composition and sugar content in broccoli and cauliflower, in %

	Брокколи (13)	Цветная (15)
Фруктоза	0,721±0,494*	0,476±0,48
Глюкоза	0,412±0,341*	0,777±0,177
Манноза	0,298±0,313*	0,448±0,319
Сорбоза	0,075±0,074	0,071±0,042
Галактоза	0,056±0,044*	0,267±0,331
Ксилоза	0,01	0,006±0,008
Рибоза	0,003±0,003	0,003±0,003
Рамноза	0,002*	следы
Ликсоза	0,001±0,001	0,001±0,001
Арабиноза	0,001	0,001
Альтроза	следы	0,01±0,005*
Моносахара	1,56±1,27	2,04±0,61
Сахароза	0,315±0,307	0,305±0,197
Мальтоза	0,003	0,007±0,006
Рутиноза	следы	0,002±0,001*
Дисахара	0,317±0,311	0,315±0,204
Раффиноза	0,002±0,002	0,001±0,001
Трисахара	0,002±0,002	0,001±0,001
Стахиоза	следы	0,001*
Тетрасахара	-	0,001
Сумма	1,819±1,464	2,35±0,75

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

* – показатели, по которым найдены достоверные различия между изучаемыми группами образцов при 5% уровне значимости.

за, манноза, галактоза, сорбоза, сахароза и раффиноза. У брокколи 70% образцов содержали ликсозу. Отдельные образцы брокколи и цветной капусты содержали рибозу, арабинозу, раманозу, арабинозу, мальтозу, рутинозу и стахиозу.

Таблица 3. Состав и содержание метаболитически активные производные сахаров в брокколи и цветной капусте, в мг/100 г
Table 3. Composition and content of metabolically active sugar derivatives in broccoli and cauliflower, in mg/100 g

	Брокколи	Цветная
Треоно-1,4-лактон	1,75±0,8*	0,3±0,11
Эритроно-1,4-лактон	2,2±1,5*	0,31±0,13
Глицерол-3-фосфат	8,06±13,81*	1,13±0,45
Глюкозо-1-фосфат	следы	2,22±0,87*
Фруктозо-6-фосфат	3,02±0,93	1,05±0,3
Метилглюкозид	2,96±1,85*	следы
Метилглюкофуранозид	1,81±1,44	4,63±1,01
Метиларбутин	14,93±12,23*	следы
Сумма	34,73±32,57	9,64±2,87

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

* – показатели, по которым найдены достоверные различия между изучаемыми группами образцов при 5% уровне значимости.

Определены метаболитически активные производные сахаров – лактонные (треоно-1,4 лактон, эритроно-1,4-лактон), фосфатные (глицерол-3-фосфат, глюкоза-1-фосфат, фруктозо-6-фосфат) и метильные формы (метилглюкозид, метилпентафуранозид, метиларбутин). Суммарное содержание производных сахаров в брокколи составило 34,73 мг/100 г (от 6,1 до 137,6 мг/100 г), а в цветной капусте – 9,64 мг/100 г (от 1,3 до 94,3 мг/100 г) (табл. 3).

Органические кислоты

Капустные культуры обладают повышенным содержанием органических кислот в форме солей и свободном виде. Органические кислоты являются активными метаболитами углеводного обмена, обладают дезинфицирующей функцией, участвуют в процессах пищеварения, придают продуктам более яркий вкус. Они являются основными и промежуточными продуктами основных путей обмена веществ, играют защитную роль от биотических и абиотических факторов внешней среды [24]. Установлены общие для всех образцов 19 органических кислот, при этом 14 часто встречающиеся (табл. 4).

Таблица 4. Состав и содержание органических кислот в брокколи и цветной капусте, в мг/100 г
Table 4. Composition and content of organic acids in broccoli and cauliflower, in mg/100 g

	Брокколи (19)	Цветная (19)
Яблочная	80,32±52,02*	134,54±56,76
Аскорбин. к-та	56,19±26,27*	26,71±4,02
Фосфорная	25,88±23,01*	15,92±6,61
Треоновая	24,49±18,86*	4,57±1,98
Лимонная	20,57±17,82	25,01±17,21
Янтарная	7,45±5,37*	3,51±1,82
Молочная	6,71±3,46*	2,18±0,71
Глицериновая	6,55±5,41*	2,54±2,28
Метилмалоновая	6,39	0,89
Рибоновая	6,36±5,83*	2,5±1,72
Глюконовая	5,64±6,48*	2,05±0,87
Щавелевая	3,03±1,88*	0,67±0,44
Абиетиновая	2,92±1,51	следы
Пировиноградная	2,3±5,94	0,29±0,1
Фумаровая	1,28±1,59	0,95±1,17
Винная	1,24±0,64*	0,14±0,06
Азелаиновая	1,19±1,27*	следы
Малеиновая	1,09±4,65	0,63±0,46
Мезоксалева	0,09±0,02*	следы
Аконитовая	следы	0,22±0,07*
Глюкуроновая	следы	0,28*
Галактуроновая	следы	0,31*
Сумма	257,39±182,1	223,3±97,61

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

* – показатели, по которым найдены достоверные различия между изучаемыми группами образцов при 5% уровне значимости.

В целом соотношение кислот в цветной капусте и брокколи различалось. Количество яблочной и лимонной кислоты наблюдалось в 1,5 раза выше в цветной капусте (яблочной: 134,54 и 80,32 мг/100г; лимонной: 25,01 и 20,57 мг/100г), а аскорбиновой кислоты, фосфорной, треоновой было выше в брокколи (аскорбиновая: 26,71 и 56,19 мг/100г; фосфорная: 15,98 и 25,88 мг/100г; треоновая: 4,57 и 24,49 мг/100г). Рибоновая, глюконовая и эритроновая кислоты отражают процессы окисления соответствующих сахаров. Глицериновая кислота опосредовано характеризует процессы окисления триглицеридов жирных кислот. Молочная и винная кислоты – продукты гликолиза. Пировиноградная кислота участвует в обмене аминокислот. Щавелевая кислота – одна из самых распространенных продуктов обмена веществ, в брокколи ее содержалось в среднем 3,03 мг/100 г (диапазон изменчивости от 1,01 до 8,9 мг/100 г). В цветной капусте в подавляющем количестве определялись кислоты, составляющие процессы клеточного дыхания, в том числе цикла Кребса (яблочная, лимонная, аконитовая). Кроме того, идентифицированы лактонные и фосфатные формы кислот. Лактонные (треоно-1,4-лактон, глюконовая кислота-1,4-лактон) – биологически активные формы органических кислот, способные к связыванию тяжелых металлов, защищающие клетку от повреждения внешними факторами. Наличие фосфатных форм (глюконовая кислота-6-фосфат) отражает активность процессов обмена в растении [25,26].

Содержание органических кислот в образцах брокколи в среднем составило 0,26% или 257,39 мг/100 г, при диапазоне колебаний от 0,11 до 0,53% (108,8 и 529,16 мг/100 г, соответственно), в цветной капусте суммарные показатели кислот были чуть ниже – 0,22% или 223,3 мг/100 г, а диапазон – от 0,07 до 0,48% (74,12 и 478,04 мг/100 г, соответственно). Наибольшее количество органических кислот отмечено у представителей двух позднеспелых образцов брокколи: Furio (0,53%) и Pentathlon (F1) (0,48%). У цветной капусты у трех образцов европейской селекции: Aristokrat (0,48%), June Monarch (0,47%) и Seoul (0,44%)

Фенольные соединения.

В брокколи найдены 15 летучих фенольных соединений (ФС): феруловая, гидроксикоричная, хлорогеновая, салициловая, 2,3-дигидроксibenзойная, никотиновая, бензойная, кофейная кислоты, кониферилловый спирт, амирин, байкалин и токоферол. Семь относились к органическим кислотам (никотиновая, хинная, феруловая, кофейная, синаповая, хлорогеновая и др.), одно – к витаминам (токоферол).

В цветной капусте найдено только 5 фенольных соединений: хинная, хлорогеновая, никотиновая, кофейная кислоты и токоферол. ФС являются биологически активными веществами и участвуют в процессах дыхания, фотосинтеза, в формировании иммунитета и т.п. Суммарное содержание ФС в капусте брокколи изменялось в пределах от 13,4 до 121,2 мг/100 г, в цветной капусте этот диапазон от 5,3 до 33,8 мг/100 г (табл. 5). Основным ФС в этих капуст является хинная кислота, содержание которой составляет до 90% ФС. Отдельные образцы цветной капусты содержали кофейную кислоту и токоферол. Шикимовая кислота является показателем активности шикиматного пути синтеза ФС, концентрация которых изменяется в зависимости от силы воздействия факторов внешней среды на растение [24]. Наиболее высоким накоплением ФС в нашем исследовании выделились образец брокколи японской селекции Pentathlon (F1), среднее содержание – 121,2 мг/100 г и образец цветной капусты китайской селекции Позднеспелая 4, среднее содержание – 33,8 мг/100 г.

Таблица 5. Состав и содержание фенольных соединений в брокколи и цветной капусте, в мг/100 г
Table 5. Composition and content of phenolic compounds broccoli and cauliflower, in mg/100 g

	Брокколи (15)	Цветная (5)
Хинная	34,99±26,41*	14,96±5,99
Синаповая	3,36±2,41*	следы
Шикимовая	2,97±3,15*	следы
Кониферилловый спирт	2,35±3,31*	следы
Феруловая	1,91±1,49*	следы
Гидроксикоричная	1,69±1,83*	следы
Хлорогеновая	1,62±1,57*	0,36±0,16
Салициловая	1,35±1,15*	следы
Амирин	0,80±0,17*	следы
2,3-дигидроксibenзойная	0,41±0,88*	следы
Байкалин	0,41±0,48*	следы
Никотиновая	0,34±0,27*	0,09±0,01
Бензойная	0,27±0,27*	следы
Кофейная	0,16±0,32	0,17±0,09
Токоферол	0,12±0,07	0,09
Сумма	52,75±43,81	15,67±6,09

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

* – показатели, по которым найдены достоверные различия между изучаемыми группами образцов при 5% уровне значимости.

Аминокислоты

Аминокислоты участвуют в обмене азотистых веществ (исходное соединение при биосинтезе гормонов, витаминов, медиаторов, пигментов, пуриновых и пиримидиновых оснований, алкалоидов и др.). В составе небелковых азотсодержащих соединений вида капуста огородная найдены 23 свободных аминокислоты, включая незаменимые. Диапазон изменчивости аминокислот в образцах брокколи варьировал от 12,5 до 651,4 мг/100 г (среднее значение – 154,86 мг/100г). Накопление свободных аминокислот в образцах цветной капусты отмечалось несколько ниже – 6,57 до 169,1 мг/100 г (среднее значение – 81,32 мг/100 г). Общими у изученных образцов были: оксипролин, глутамин, серин, пролин, аспарагин, аланин, глицин, глутаминовая, аспарагиновая, гамма-аминомасляная и пипеколовая кислоты. Большая часть изученных образцов коллекции содержала орнитин. У отдельных образцов брокколи были обнаружены норлейцин и N ацетил серин, а отдельные образцы цветной капусты содержали норвалин (табл. 6).

Таблица 6. Состав и содержание свободных аминокислот в брокколи и цветной капусте, в мг/100 г
Table 6. Composition and content of free amino acids in broccoli and cauliflower, in mg/100 g

	Брокколи (14)	Цветная (15)
Оксипролин	62,94±56,68*	6,31±4,31
Глутамин	27,84±40,26	22,68±18,32
Глутаминовая к-та	13,77±22,23	14,15±6,52
Серин	12,41±18,03*	7,09±3,38
Пролин	9,23±11,15*	2,61±2,14
Аспарагиновая к-та	8,28±10,61	15,31±7,17
Аспарагин	4,70±4,64	2,47±1,57
Аланин	4,53±8,96	4,87±2,79
Норлейцин	2,67±2,08*	0,11
Гамма-аминомасляная к-та	2,63±3,21*	0,82±0,71
Глицин	2,49±1,31*	0,51±0,33
Пипеколовая к-та	2,31±3,33	2,52±1,5
Орнитин	1,06±0,96*	0,56±0,35
N ацетил серин	0,86*	1,31±1,95
Сумма	154,86±183,18	81,32±51,04

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

* – показатели, по которым найдены достоверные различия между изучаемыми группами образцов при 5% уровне значимости.

Установлены особенности накопления незаменимых аминокислот: все образцы брокколи и цветной капусты накапливали метионин, фенилаланин, треонин, валин, триптофан и лейцин. Отдельные изученные образцы брок-

Таблица 7. Состав и содержание незаменимых аминокислот в брокколи и цветной капусте, в мг/100 г
Table 7. Composition and content of essential amino acid in broccoli and cauliflower, in mg/100 g

	Брокколи (8)	Цветная (7)
Метионин	6,47±7,29*	0,15±0,11
Фенилаланин	4,27±2,67*	1,17±0,14
Треонин	3,67±4,76	2,34±1,58
Валин	3,32±3,47	2,46±1,1
Триптофан	3,11±2,27*	0,28±0,15
Лейцин	1,38±1,28*	0,26±0,12
Изолейцин	0,33±0,32*	-
Тирозин	0,24*	-
Сумма	22,55±22,06	6,67±3,2

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

* – показатели, по которым найдены достоверные различия между изучаемыми группами образцов при 5% уровне значимости.

коли накапливали изолейцин и тирозин. Нами выделены три образца брокколи с высоким содержанием свободных аминокислот (более 300 мг/100 г): Pentathlon (F₁) (651,4 мг/100 г), Fordhook Late Hybrid (F₁) (424,66 мг/100 г), Emerald City (F₁) (305,12 мг/100г) (табл. 7). Также выделены три образца цветной капусты с высоким содержанием свободных аминокислот (более 150 мг/100 г): Sakigake № 1 (169,1 мг/100 г), Pusa Katki (168,4 мг/100 г), Позднеспелая 4 (156,1 мг/100 г)

Жирные кислоты.

Найдено 6 жирных кислот, которые в организме человека присутствуют в свободном состоянии и в составе нейтральных жиров, фосфолипидов и других соединений, являются основными структурными компонентами биологических мембран. Жирные кислоты участвуют в одном из важнейших процессов в организме – окислении жирных кислот, которое дает около половины всей энергии, необходимой человеку. Суммарное содержание свободных жирных кислот в брокколи варьировало от 0,78 до 85,3 мг/100 г (среднее значение – 53,21 мг/100 г) (табл. 8), в цветной капусте содержание немного ниже – от 1,46 до 23,04 мг/100 г, при этом среднее значение – 7,95 мг/100 г. Жирные кислоты, найденные нами, делятся на насыщенные (пальмитиновая, стеариновая), моно- и полиненасыщенные (олеиновая (омега-9)), в том числе незаменимые линолевая и линоленовая (омега-3). Все образцы капусты содержали пальмитиновую, линоленовую, линолевую, стеариновую кислоты. Отдельные образцы цветной капусты содержали олеиновую и церотиновую кислоты. Образец японской селекции Southern Comet Hybrid отличался наиболее высоким содержанием свободных жирных кислот – 85,3 мг/100 г.

Таблица 8. Состав и содержание свободных жирных кислот в брокколи и цветной капусте, в мг/100 г
Table 8. Composition and content of free fatty acids in broccoli and cauliflower, in mg/100 g

	Брокколи (7)	Цветная (8)
Пальмитиновая	18,47±7,42*	2,24±1,18
Линоленовая	12,69±11,01*	3,02±2,02
Линолевая	9,24±6,59*	1,59±0,89
Стеариновая	4,68±2,18*	0,37±0,11
Олеиновая	2,97±3,21*	0,73±0,36
Ундециловая	1,39*	-
Гидрокси октодекановая	1,09 ±0,15*	-
Церотиновая	-	0,68*
Моно ацил глицерол пальмитиновой кислоты	4,07±2,91*	следы
Сумма	53,21±33,47	7,95±5,56

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

* – показатели, по которым найдены достоверные различия между изучаемыми группами образцов при 5% уровне значимости.

Спирты

В образцах капусты найдено 10 многоатомных спиртов, восемь из которых относится к сахароспиртам (инозитол, глицерол, галактинол, сорбитол, эритритол, ксилитол, арабинитол), один – простейший стабильный аминокислотный спирт (этанолламин) и однонасыщенный дитерпеновый спирт – фитол (табл. 9). Содержание спиртов в образцах капусты брокколи варьировало от 32,46 до 403,34 мг/100 г (среднее значение – 169,11 мг/100 г). Накопление многоатомных спиртов в образцах цветной капусты отмечалось в несколько раз ниже – от 7,7 до 45,2 мг/100 г (среднее значение – 31,06 мг/100 г). Самым широко представленным многоатомным спиртом для образцов *Brassica* оказался мио-инозитол (В8, содержание которого доходило до 363,38 мг/100 г в брокколи и до 39,5 мг/100 г – в цветной капусте. В 25% образцов брокколи огородной был найден сорбитол (образцы канадской и японской селекции) и у отдельных образцов – арабинитол. Все образцы брокколи и цветной капусты содержали мио-инозитол, глицерол и галактинол. Высоким накоплением спиртов выделился образец Furio (403,7 мг/100 г), где главным компонентом выступал мио-инозитол.

Таблица 9. Состав и содержание спиртов в брокколи и цветной капусте, в мг/100 г
Table 9. Composition and alcohol content in broccoli and cauliflower, in mg/ 100 g

	Брокколи (10)	Цветная (7)
Инозитол	147,81±103,4*	25,48±11,12
Глицерол	6,72±3,79*	1,07±0,35
Галактинол	4,16±2,89	2,08±0,81
Сорбитол	3,35±3,17*	0,86±0,25
Фитол	1,92±1,39*	0,64±0,23
Эритритол	1,41±1,47*	0,31±0,1
Этанолламин	1,35±2,15*	следы
Ксилитол	1,27±1,13	0,62±0,22
Арабинитол	1,12 ±0,55*	следы
Сумма	169,11±119,94	31,06±13,08

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

* – показатели, по которым найдены достоверные различия между изучаемыми группами образцов при 5% уровне значимости.

Фитостеролы.

Фитостеролы являются широким классом растительных веществ (порядка 100 соединений), чрезвычайно близких по структуре животному продукту – холестерину [27]. Они являются натуральными компонентами клеточных мембран растений. Структура фитостеролов подобна структуре холестерина, и они могут легко связываться с желчными и жирными кислотами вместо холестерина, снижая тем самым сорбцию холестерина в просвете кишечника и улучшая выведение его из организма. В изученных образцах были идентифицированы два фитостерола: ситостерол и кампестерол. Содержание фитостеролов в брокколи варьировало от 4,75 до 51,3 мг/100 г (в среднем – 14,11 мг/100 г), в цветной в незначительных количествах (табл. 10). В изученных нами образцах наиболее высокое накопление фитостеролов отмечалось в четырех образцах (более 20 мг/100 г): Monterey (F₁) (51,3), Furio (28,75), Pentathlon (F₁) (25,5), Medway (F₁) (24,36).

Таблица 10. Состав и содержание фитостеролов спиртов в брокколи, в мг/100 г
Table 10. The composition and content of phytosterols in broccoli, in mg/100 g

	Брокколи (3)
Ситостерол	11,88±9,67
Кампестерол	2,23±1,89
Сумма	14,11±11,56

1 – среднее значение

2 – стандартное отклонение

Заключение

Таким образом, в результате проведенных нами исследований с использованием метаболомного профилирования были получены новые данные о биохимическом составе брокколи и цветной капусты. Исследованный сложный биохимический состав капусты огородной в пределах изученных разновидностей характеризует их как потенциально высокоценные (при этом роль и значение далеко не всех соединений в организации здорового питания человека известна), что подтверждает необходимость продолжения углубленного контроля биохимического состава растений при выведении новых сортов. Дана качественная и количественная характеристика капустных культур вида капуста огородная *Brassica oleracea* L. (брокколи и цветная капуста) по основным наиболее важным биохимическим признакам качества: сахара и их производные, свободные и незаменимые аминокислоты, органические кислоты, жирные кислоты, фенольные соединения, спирты, фитостеролы. Выявлены достоверные различия при $p > 0,05$ между образцами цветной капусты и брокколи в накоплении сахаров (фруктоза, глюкоза, манноза, галактоза, рамноза, альтроза, рутиноза, стахиоза) и их производных (треоно-1,4-лактон, эритроно-1,4-лактон, глицерол-3-фосфат, глюкозо-1-фосфат, метилглюкозид, метиларбутин); органических кислот (яблочная, аскорбиновая, фосфорная, треоновая, янтарная, молочная, рибиновая, глюконовая, метилмалоновая, щавелевая, абиеиновая, винная, азелаиновая, мезоксалева, аконитовая, глюкуроновая, галактуронозная); большинству

фенольных соединений; свободных аминокислот (окси-пролин, серин, пролин, норлейцин, гамма-аминомасляная кислота, глицин, орнитин, N ацетил серин); незаменимых аминокислот (метионин, фенилаланин, триптофан, лейцин, изолейцин); жирных кислот; многоатомных спиртов (инозитол, глицерол, сорбитол, фитол, эритритол, этаноламин, арабинитол). Выделены образцы с высоким содержанием отдельных питательных и биологически активных веществ. Выявленные различия в биохимическом составе позволяют обосновать необходи-

мость увеличения в питании человека доли отдельных разновидностей капусты, например, брокколи, которая обладает более ценным биохимическим составом, чем цветная капуста. Найдены образцы с оптимальным компонентным составом для сбалансированного питания человека, которые предлагается использовать в селекции на качество, в том числе получения сортов для здорового (функционального) и лечебно-профилактического питания, и расширения ассортимента и сортамента капустных культур в рационе питания населения РФ.

Об авторах:

Дмитрий Андреевич Фатеев – младший научный сотрудник, fateevdm1@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1075-6704>

Алла Евгеньевна Соловьева – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, alsol64@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6201-4294>

Татьяна Васильевна Шеленга – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, tatianashelenga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3992-5353>

Анна Майевна Артемьева – кандидат сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник, akme11@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6551-5203>

About the authors:

Dmitrii A. Fateev – Researcher, fateevdm1@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1075-6704>

Alla E. Solovyeva – Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, alsol64@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6201-4294>

Tatiana V. Shelenga – Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, tatianashelenga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3992-5353>

Anna M. Artemyeva – Cand. Sci. (Agriculture), Lieder Researcher, akme11@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6551-5203>

• Литература / References

1. A proceeding of the XXVI International Horticultural Congress, Toronto, Canada, 11-17 August, 2002: viticulture - living with limitations.
2. Артемьева А.М., Соловьева А.Е. Генетическое разнообразие и биохимическая ценность капустных овощных растений рода *Brassica* L. Вестник новосибирского государственного аграрного университета. 2018;49(4):50-61. doi: 10.31677/2072-6724-2018-49-4-50-61 [Artemyeva A.M., Solovyeva A.E. Genetic diversity and biochemical value of *Brassica* L. cabbage plants. *Bulletin of NSAU (Novosibirsk State Agrarian University)*. 2018;49(4):50-61. (in Russian) doi: 10.31677/2072-6724-2018-49-4-50-61]
3. Singh J., Rai M., Upadhyay A.K., Bahadur A., Chaurasia S.N., Singh, K. Antioxidant phytochemicals in broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica* Plenck) cultivars. *Journal of Food Science and Technology Mysore*. 2006;43: 391-393.
4. Basten G.P., Bao Y., Williamson G. Sulfuraphane and its glutathione conjugate but not sulfuraphane nitrile induce UDP-glucuronosyl transferase (UGT1A1) and glutathione transferase (GSTA1) in cultured cells. *Carcinogenesis*. 2002;(23):1399-1404
5. Verhoeven D., Goldbohm R.A., van Poppel Geert, Verhagen Hans, Brandt P.A. Epidemiological studies on *brassica* vegetables and cancer risk. *Cancer Epidemiol Biomarkers*. 5:733-748.
6. Michaud D.S., Spiegelman D., Clinton S.K., Rimm E.B., Curhan G.C., Willett W.C., Giovannucci E.L. Fluid intake and the risk of bladder cancer in men. *N. Engl. J. Med*. 1999;(340):1390-1397.
7. Yochum L., Kushi L.H., Meyer K., Folsom A.R. Dietary flavonoid intake and risk of cardiovascular disease in postmenopausal women. *Am J Epidemiol*. 1999;(149):943-949.
8. Raiola A., Errico A., Petruk G., Monti D.M., Barone A., Rigano M.M. Bioactive Compounds in Brassicaceae Vegetables with a Role in the Prevention of Chronic Diseases. *Molecules*. 2017;23(1):15. doi:10.3390/molecules23010015
9. Lippmann D., Lehmann C., Florian S., Barknowitz G., Haack M., Mewis I., Wiesner M., Schreiner M., Glatz H., Brigelius-Flohé R. Glucosinolates from pak-choi and broccoli induce enzymes and inhibit inflammation and colon cancer differently. *Food Funct*. 2014;(5):1073-1081. doi: 10.1039/C3FO60676G.
10. Dos Reis L.C.R., Oliveira V.R., Hagen M.E.K., Jablonski A., Flores S.H., de Oliveira Rios A. Carotenoids, flavonoids, chlorophylls, phenolic compounds and antioxidant activity in fresh and cooked broccoli (*Brassica oleracea* var. *Avenger*) and cauliflower (*Brassica oleracea* var. *Alphina* F1). *LWT Food Sci. Technol*. 2015;(63):177-183. doi: 10.1016/j.lwt.2015.03.089.
11. Ловкова М.Я., Рабинович А.М., Пономарева С.М., Бузук Г.Н., Соколова С.М. Почему растения лечат. М., 1990. [Lovkova M.Y., Rabinovich A.M., Ponomareva S.M., Buzuk G.N., Sokolova S.M. Why are plants treated? M., 1990. (In Russian)]
12. Jahangir M., H. K. Kim, Y. H. Choi, R. Verpoorte. Health-Affecting Compounds in Brassicaceae. *Food Sci. and Food Saf*. 2009;8(2):31-43. doi: 10.1111/j.1541-4337.2008.00065.x
13. Tribulato A., Branca F., Ragusa L., Lo Scalzo R., Picchi V. Survey of Health-Promoting Compounds in Seeds and Sprouts of Brassicaceae. *Acta Hortic*. 2013;(1005):323-330. DOI: 10.17660/ActaHortic.2013.1005.37
14. Novio S.,Cartea M. E.,Soengas P.,Freire-Garabal M., Núñez-Iglesias M. J. Effects of Brassicaceae Isothiocyanates on Prostate Cancer. *Molecules*. 2016;21(5):626. doi:10.3390/molecules21050626.
15. Лоскутов И.Г., Шеленга Т.В., Конарев А.В., Шаварда А.Л., Блинова Е.В., Дзюбенко Н.И. Метаболический подход к сравнительному анализу диких и культурных видов овса (*Avena* L.). *Вавиловский журнал генетики и селекции*. 2016;20(5):636-642. doi: 10.18699/VJ16.185 [N.I. The metabolomic approach to the comparative analysis of wild and cultivated

- species of oats (*Avena* L.). *Russian Journal of Genetics: Applied Research*. 2016;20(5):636-642. (in Russian) doi: 10.18699/VJ16.185]
16. Конарев А.В., Шеленга Т.В., Перчук И.Н., Блинова Е.В., Лоскутов И.Г. Характеристика разнообразия овса (*Avena* L.) из коллекции ВИР – исходного материала для селекции на устойчивость к фузариозу. *Аграрная Россия*. 2015;(5):2-10. [Konarev A.V., Shelenga T.V., Perchuk I.N., Blinova E.V., Loskutov I.G. Characteristic of Oat Diversity (genus *Avena* L.) from the Collection of N. I. Vavilov All-Russia Research Institute of Plants - an Initial Material for Oat Fusarium Resistance Selection. *Agrar. Ross*. 2015;(5):2-10. (in Russian)]
17. Puzanskiy R.K., Shavarda A.L., Tarakhovskaya E.R., Shishova M.F. Analysis of metabolic profile of *Chlamydomonas reinhardtii* cultivated under autotrophic conditions. *Appl. Biochem. Microbiol*. 2015;51(1):83-94. doi.org/10.1134/S0003683815010135.
18. Annunziata M.G., Carillo P., Fuggi A., Troccoli A., Woodrow P. Metabolic profiling of cauliflower under traditional and reduced tillage systems. *Australian Journal of Crop Science*. 2013;(7):1317-1323.
19. Park S.Y., Lim S.H., Ha S.H., Yeo Y., Park W.T., Kwon D.Y., Park S.U., Kim J.K. Metabolite profiling approach reveals the interface of primary and secondary metabolism in colored cauliflowers (*Brassica oleracea* L. ssp. botrytis). *J Agric Food Chem*. 2013 Jul 17;61(28):6999-7007. doi: 10.1021/jf401330e
20. Capriotti, A. L., Cavaliere C., La Barbera G., Montone C.M., Piovesana S., Zenezini Chiozzi R., Laganà A.. Chromatographic column evaluation for the untargeted profiling of glucosinolates in cauliflower by means of ultra-high performance liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *Talanta* 2018;(179):792-802.
21. Revelou P.K., Kokotou M.G., Constantinou-Kokotou V. Identification of Auxin Metabolites in Brassicaceae by Ultra-Performance Liquid Chromatography Coupled with High-Resolution Mass Spectrometry. *Molecules* (Basel, Switzerland). 2019;24(14). doi: 10.3390/molecules24142615.
22. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Ярош Н.П. Методы биохимического исследования растений. Л., 1987. [Ermakov A. I., Arasimovich V. V., Jarosh N. P. et. al. Methods of biochemical research in plants. (Metody biokhicheskogo issledovaniya rastenij). Leningrad, 1987. (In Russian)]
23. Смоликова Г.Н., Шаварда А.Л., Алексейчук И.В., Чанцева В.В., Медведев С.С. Метаболический подход к оценке сортовой специфичности семян *Brassica napus* L. *Вавиловский журнал генетики и селекции*. 2015;19(1):121-127. [Smolikova G.N., Shavarda A.L., Alekseichuk I.V., Chantseva V.V., Medvedev S.S. The metabolomic approach to the assessment of cultivar specificity of *Brassica napus* L. seeds. *Vavilovskii Zhurnal Genetiki i Selektii* – *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*. 2015;19(1):121-127. (In Russian)]
24. Yao S.Z., Chen P., Yang X.Y., Fung Y.S., Si S.H. Herbal Organic Acids. In *Advanced Chromatographic and Electromigration methods in BioSciences*, Edited by Deyl Z., Miksik I., Tagliaro F. and Tesarova E. *J. of Chromatogr. Library Series*. 1998;(60):344-370.
25. Alilia D., Vassiliev A., Jensen J. O., Schmidt T. J., Li Q. Methyl phosphate formation as a major degradation mode of direct methanol fuel cells with phosphoric acid based electrolytes. *J. of Power Sources*. 2015;(279):517-521. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.010
26. Cañete-Rodríguez A.M., Santos-Dueñas I.M., Jiménez-Hornero J.E., Ehrenreich A., Liebl W., García-García I. Gluconic acid: Properties, production methods and applications—An excellent opportunity for agro-industrial by-products and waste bio-valorization. *Process Biochemistry*. 2016;51(12):1891-1903. doi.org/10.1016/j.procbio.2016.08.028
27. Teshima, S. In *Physiology and Biochemistry of Sterols* (G.W. Patterson and W.D. Nes, eds). AOCs, Champaign, IL. 1991. P.229.