

სსიპ –ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა და ჯანდაცვის ფაკულტეტი
ქიმიის დეპარტამენტი



ინგა ქარცივაძე

აჭარაში ინტროდუცირებული ციტრუსოვნების ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები

(წარდგენილია ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად)
სპეციალობა: ბუნებრივ ნაერთთა ანალიზი

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: პროფესორი
ბიოლოგიის მეცნიერებათა დოქტორი
ა. კალანდია

ბათუმი - 2022

„როგორც წარდგენილი სადისერტაციო ნაშრომის ავტორი, ვაცხადებ, რომ ნაშრომი წარმოადგენს ჩემს ორიგინალურ ნამუშევარს და არ შეიცავს სხვა ავტორების მიერ აქამდე გამოქვეყნებულ, გამოსაქვეყნებლად მიღებულ ან დასაცავად წარდგენილ მასალებს, რომლებიც ნაშრომში არ არის მოხსენიებული ან ციტირებული სათანადო წესების შესაბამისად“.

ინგა ქარცივაძე

დისერტაციის კვლევითი ნაწილი შესრულდა პროექტის ფარგლებში, რომელიც განხორციელდა მსოფლიო ბანკისა და სსიპ შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით, გრანტი CARYS-19-615 „ფუნქციური საკვები პროდუქტების ტექნოლოგია“, გრანტი AP/96/13 და ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტის „დასავლეთ საქართველოში ინტროდუცირებული ციტრუსოვნების ბიოაქტიური ნაერთების შესწავლა, მანდარინის ანარჩენის ქიმიური შედგენილობის კვლევა და მისი გადამუშავების მცირენარჩენიანი და ეკოლოგიურად სუფთა ტექნოლოგიის შემუშავება“ მეშვეობით.

სარჩევი

შესავალი -----	5
თავი 1. ლიტერატურული მიმოხილვა-----	12
1.1 ციტრუსი და მისი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები-----	12
თავი 2. ექსპერიმენტული ნაწილი -----	30
2.1 კვლევის ობიექტი -----	30
2.2 კვლევის მეთოდები -----	35
თავი 3. დასავლეთ საქართველოში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის ტექნიკური მახასიათებლები და წვენი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები -----	40
თავი 4. ჰესპერიდინის და სხვა ფლავონების ექსტრაქციის ოპტიმიზაცია და მეთოდის მოდიფიცირება ციტრუსოვანთა ნედლეულთან მიმართებაში-----	47
თავი 5. აჭარაში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის ქიმიური შემადგენლობის თვისობრივი კვლევა UPLC PDA-MS დეტექტორით -----	52
5.1 ფენოლურ ნაერთთა კვლევა -----	52
5.2 ნაერთთა სხვა კლასების კვლევა -----	69
თავი 6. აჭარაში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის წვენი ორგანული მჟავებისა და ნახშირწყლების რაოდენობრივი ანალიზი HPLC-ის მეთოდით -----	73
6.1 ორგანული მჟავების რაოდენობრივი კვლევა HPLC-ის მეთოდით -----	73
6.2 ნახშირწყლების რაოდენობრივი კვლევა HPLC-ის მეთოდით -----	76
თავი 7. აჭარაში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის წვენი კათიონების კვლევა კონდუქტომეტრული დეტექტორის გამოყენებით -----	79
თავი 8. მანდარინის კანის ეთერზეთის კვლევა აირ-სითხური ქრომატოგრაფიით -----	81

თავი 9. აჭარაში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის კანში, რბილობსა და წვენიში საერთო ფენოლების, ფლავონოიდების რაოდენობრივი ანალიზი და მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა -----	87
თავი 10. მანდარინის წვენის მიღების შემდგომი ანარჩენიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მიღება -----	91
დასკვნები -----	99
გამოყენებული ლიტერატურა -----	103

შესავალი

თემის აქტუალობა. მეციტრუსეობა დასავლეთ საქართველოს სოფლის მეურნეობის განვითარების პერსპექტიული დარგია. დასავლეთ საქართველოში, როგორც წესი 20-30 წელიწადში ერთხელ ცივი ზამთარია და ციტრუსოვნების ნარგაობანი მნიშვნელოვნად ზიანდება. ნოემბერში ხშირია სეტყვა და ყინვები, რაც ასევე ძალზე აზიანებს მცენარეს და მოსავალს. აქედან გამომდინარე, წლების განმავლობაში პლანტაციების გაშენება ხდებოდა მაღალი ყინვაგამძლეობის, ძირითადად საძირე ტრიფოლიატზე დამყნელი ციტრუსოვანთა ნერგებით. ციტრუსოვანთა ნაყოფი არაკონკურენტულ გარემოში შეუცვლელი ხილი იყო და დეფიციტურიც. ქვეყნის ევროპული პერსპექტივები და დასავლეთთან ინტეგრირება გარკვეული გამოწვევების წინაშე აყენებს მეციტრუსეობს. ქვეყანაში მეციტრუსეობის განვითარება არა რაოდენობაზე უნდა იყოს გათვლილი (როგორც ეს ადრე ხდებოდა), არამედ ციტრუსები უნდა გაშენდეს იქ, სადაც ეს ნიადაგობრივ-კლიმატური პირობებითაა განპირობებული და უნდა გაშენდეს ისეთი ჯიშები, რომლებიც მაქსიმალურად მოერგება ჩვენს კლიმატს და მოგვცემს ისეთი ნაყოფის მოსავალს, რომლის ქიმიური შედგენილობა ევროპული რეგულაციების შესაბამისი იქნება.

აჭარის რეგიონში სოფლის მეურნეობის განვითარების სახელმწიფო გეგმის ფარგლებში შეიქმნა რამდენიმე საწარმო, მათ შორის ა(ა)იპ აგროსერვის ცენტრი, რომლის რამდენიმე ნაკვეთში გაშენებულია მსოფლიოს მრავალი ქვეყნიდან შემოტანილი და ადგილობრივი სხვადასხვა ჯიშის ციტრუსოვანთა ნერგი 20-მდე ჯიშის მანდარინი: ივასაკი, ოკუცუ ვასე, მიხო ვასე, სატსუმა, ნიჩინანი, №1, კლემენტულესი, ნოვა, ამაკუსა, მურკუტი, ორტანიგუი, ქართული ტიახარა უნშიუ, კოვანო ვასე, კლემენტინი, იურა ვასე, მიკაიამა, ტაგუჩი, მიაგავა ვასე, უენო, ოპოცუ, 10-მდე ლიმონი, 5 ფორთოხალი, 5 გრეიფრუტი. ასევე მრავლადაა ვაზის, ფეიჰოას, ხურმის, ლურჯი მოცვის, ვაშლის, მსხლისა და სხვა კულტურათა ნერგები. ცნობილია, რომ მცენარის ზრდა-განვითარებაზე მოქმედებს მისი მოყვანის არა მარტო აგროტექნიკა, არამედ ნიადაგობრივ-კლიმატური პირობები. განსაკუთრებით მგრძობიარენი ასეთ ცვლილებებზე სუბტროპიკული მცენარეებიდან ციტრუსოვნებია. ცენტრის ტერიტორიაზე გაშენებულ კულტურათა უმრავლესობა

მსხმოიარეა და ბუნებრივია მნიშვნელოვანია ქიმიური შედგენილობის, სამეურნეო და ტექნოლოგიური მახასიათებლების და სხვა მონაცემთა დადგენა. შემოტანილ მცენარეთა გამრავლება უნდა მოხდეს მხოლოდ ამ მახასიათებლების დადგენით, მიღებული შედეგების შეჯერებით და ჯიშური სიწმინდის დაცვით.

პრობლემის კვლევის თანამედროვე მდგომარეობა საქართველოში, შეიძლება ითქვას, ძალზე მწირია. პრაქტიკულად არ არსებობს მონაცემები საქართველოს პირობებში ახალი ინტროდუცირებული მცენარეების ქიმიური შედგენილობის შესახებ. არსებობს არასრული ფიზიკო-ქიმიური მონაცემები დასავლეთ საქართველოს აგრო-კლიმატურ პირობებში ადრე გავრცელებული ციტრუსების ნაყოფების შესახებ. კვლევები ძირითადად ჩატარებულია 20-30 წლის წინ, ბუნებრივია მაშინ შესაძლო ტექნიკური საშუალებებით. რაც შეეხება ინფორმაციას საქართველოში ახალი ინტროდუცირებული მცენარეების შესახებ ის არ არსებობს. მცენარე კლიმატური და ნიადაგობრივ-ეკოლოგიური მდებარეობის შეცვლის შედეგად იცვლის ქიმიურ შედგენილობასაც. მცენარის სრულფასოვანი ინტროდუცირება, დარაიონება და გავრცელება შესაძლებელია მხოლოდ მისი სრული ფიზიკო-ქიმიური შესწავლის შემდეგ. ასეთი ინფორმაცია არა მარტო თეორიული მნიშვნელობისაა, არამედ აქვს უდიდესი პრაქტიკული დატვირთვა. მიღებული შედეგებით შესაძლებელია მცენარეთა პასპორტიზაცია, დარაიონება და პრაქტიკული რჩევების გაცემა.

ასევე უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ციტრუსოვანთა გადამუშავების ნარჩენების შესწავლას, კერძოდ, მანდარინის ნაყოფების სამრეწველო გადამუშავების ნარჩენები დაბალი ღირებულებებისა და ადვილი ხელმისაწვდომობის გამო, რომელიც სხვა მხრივ შეიძლება გადაიყაროს გარემოში, შეიძლება მივიჩნიოთ ნუტრიცევტიკების მნიშვნელოვან წყაროდ. ბიოაქტიური ნაერთებით მდიდარი წარმოებისათვის არასასურველი ნარჩენები შეიძლება გადამუშავდეს, როგორც დამატებითი ღირებულების საკვებ დანამატებად, რომლებიც თავის მხრივ შეიძლება გამოვიყენოთ ფუნქციონალური დანიშნულების კვების პროდუქტების შემუშავებაში.

ციტრუსოვანთა ნარჩენები წყლის მაღალი შემცველობის გამო მალფუჭებადია, სწრაფად იწყება მიკრობული დუდილის, ამჟავების და სხვა

პროცესები, მათი შენახვა შესაძლებელია მხოლოდ 2-3 დღე-ღამე. საქართველოში არსებულ წვენების დამამზადებელ საწარმოებში დღე-ღამის განმავლობაში წარმოიქმნება დაახლოებით 160-180 ტონა ნარჩენი, რომლის უწყვეტ რეჟიმში გადამუშავება, რაციონალური ტექნოლოგიის არსებობის შემთხვევაშიც კი შეუძლებელია. სწორედ ამიტომაც აუცილებელია, მანდარინის გადამუშავების ნარჩენების შენახვის გახანგრძლივების მიზნით გამოყენებული იყოს დამუშავების (შენახვის) სხვადასხვა მეთოდი, მოხდეს ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლების შესწავლა მათი შემდგომი გამოყენების მიზნით, მცირენარჩენიანი ან უნარჩენო ტექნოლოგიების შემუშავება.

კვლევის მიზანს წარმოადგენს თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით შეგვესწავლა საქართველოში გავრცელებული მანდარინის (Unshiu) და (ა(ა)იპ აჭარის ა.რ. სოფლის მეურნეობის სამინისტროს აგროსერვის ცენტრის ტერიტორიაზე ინტროდუცირებული, ახალი სხვადასხვა ჯიშის ციტრუსოვანთა ნაყოფების ქიმიური შედგენილობა და შეგვეფასებინა მიღებული ცვლილებები; სამრეწველოდ გაშენებული მანდარინის ნაყოფის წვენის წარმოების დროს წარმოქმნილი ანარჩენის ქიმიური შედგენილობის შესწავლა; მაქსიმალურად ეკოლოგია დამზოგავი და მაქსიმალურად გამარტივებული ტექნოლოგიის გამოყენება ანარჩენიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მისაღებად; მიღებული პრეპარატების ქიმიური შედგენილობის შესწავლა.

მეცნიერული სიახლე - საქართველოში პირველად შესწავლილ იქნა ინტროდუცირებული და ადგილობრივი ციტრუსოვნების: მანდარინის 11 და ვაშინგტონის 5 ჯიშის ბიოაქტიური ნაერთების თვისობრივი და რაოდენობრივი შემცველობა HPLC-UV, RI, Conductometry და UPLC-PDA, MS მეთოდების გამოყენებით, პრეპარატიული და ანალიზური სვეტების, სხვადასხვა სორბენტის და გამხსნელის მეშვეობით. თითოეულ ჯიშში დადგენილ იქნა ფენოლური ნაერთების, ნახშირწყლების, ორგანული მჟავების, ვიტამინების, მინერალური ნივთიერებების თვისობრივი და რაოდენობრივი შემადგენლობა. თანამედროვე ფიზიკო-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით ინდივიდუალურად გამოყოფილი და იდენტიფიცირებული იქნა 8 ფლავონოიდი და 3 ანტოციანი, ციტრუსოვანთა

კანისაგან მიღებული ეთერზეთის შემადგენლობაში დაფიქსირებული იქნა 80-მდე კომპონენტი, ამათგან იდენტიფიცირებულია 23 კომპონენტი. დადგინდა მათი რაოდენობრივი შემცველობა. სხვადასხვა მეთოდების, მათ შორის სუპერ კრიტიკული წნევის ფლუიდური, ულტრაბგერითი, მაღალი წნევის და ტემპერატურის წყლით ექსტრაქციის გამოყენებით, შემუშავდა ციტრუსოვანთა წვენი წარმოების ანარჩენების გადამუშავების, პრაქტიკულად უნარჩენო ტექნოლოგია და მიღებული იქნა სხვადასხვა ბიოაქტიური პრეპარატი.

ნაშრომის პრაქტიკული მნიშვნელობა - აღნიშნულ კვლევებს აქვს არა მარტო სამეცნიერო, არამედ პრაქტიკული და სოციალური ღირებულება. კერძოდ, მიღებული შედეგების დამუშავებითა და შეჯერებით შესაძლებელი გახდება მეცნიერულად დასაბუთებული კვლევების საფუძველზე შეირჩეს რეგიონის ბუნებრივი პირობების გათვალისწინებით მისადაგებული ციტრუსოვანთა მცენარეები. ჯიშების შერჩევისას ასევე გათვალისწინებული უნდა იყოს ნაყოფის არა მარტო კარგი საგემოვნო თვისებები, არამედ ის უნდა გამოირჩეოდეს ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მაღალი შემცველობით. დღემდე ასეთი ინფორმაცია არ არსებობდა. მიღებული სამეცნიერო ინფორმაცია ხელს შეუწყობს ფერმერებს განაახლონ თავიანთი პლანტაციების ფართობები ადრეული საადრეო, საადრეო და საგვიანო ციტრუსთა ახალი ჯიშებით და გაზარდონ გასაყიდი მოსავლის პარტიების მოცულობა. საქმიანობის სწორად დაგეგმვისა და კარგი მენეჯმენტის პირობებში ციტრუსის პლანტაცია ძალიან მომგებიანია და მას მცირემიწიანი ფერმერებისთვის სერიოზული ეკონომიკური ეფექტის მოტანა შეუძლია. ასევე ციტრუსის ნაყოფის გადამამუშავებელი კომპანიებისათვის მნიშვნელოვანია ანარჩენის ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლების შესწავლა მათი შემდგომი გამოყენების მიზნით, მცირენარჩენიანი ან უნარჩენო ტექნოლოგიების შემუშავება.

კვლევის ობიექტი – კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა დასავლეთ საქართველოში ინტროდუცირებული (ა)იპ აგროსერვის ცენტრის ტერიტორიაზე (მსოფლიოს მეციტრუსეობის ზონებიდან შემოტანილი) და კერძო ნაკვეთებში გაშენებული ციტრუსოვანთა ნაყოფები (მანდარინის 10: ივასაკი, ოკუცუ ვასე, სატსუმა, ნანკანი-20, კლემენტულესი, იურა ვასე, მუკოიამა, ტაგუჩი, მიაგავა ვასე,

ტიახარა უნშიუ, ფორთოხლის 4 ჯიში: სეიკე ნაველი, ფუკუმოტო, სანგვინელი, ვალენსია დელტა). შედარებისათვის ავიღეთ ჩვენში გავრცელებული ადგილობრივი მანდარინი უნშიუ და ვაშინგტონ ნაველი. ასევე კვლევებისათვის გამოყენებული იქნა შ.პ.ს. GIAMGI (ქობულეთი) ციტრუსის წვენის სამრეწველო მიღების შემდგომ წარმოქმნილი მანდარინის ნარჩენი (გამონაწახეხი-კანი, რბილობის ნაწილებით).

ნაყოფები ავიღეთ 2016-2018 წლებში სხვადასხვა თვეში სამომხმარებლო სიმწიფის პერიოდში, კერძოდ, მანდარინის საადრეო ჯიშები (იურა ვასე, მიაგავა ვასე, ტაგური, ოკუცუ ვასე, ივასაკი) ოქტომბრის პირველ ნახევარში და საგვიანო ჯიშები (მუკოიამა, ტიახარა, კლემენტულესი, ნანკანი-20 და სატსუმა კლაუზელინა, ადგილობრივი უნშიუ) ნოემბრის შუა რიცხვებში. ჭიპიანი ანუ ნაველების ჯგუფის საგვიანო (ვალენსიას) ჯიშის ფორთოხლებისგან ვალენსია დელტა აღებულ იქნა დეკემბრის ბოლოს, საადრეო (ნაველინა) და საშუალო მწიფადი (ფუკუმოტო ნაველი, სეიკე ნაველი) ჯიშები კი ნოემბრის ბოლოს, ხოლო წითელნაყოფა ფორთოხალი სანგვინელი დეკემბრის ბოლოს. საკვლევი ობიექტები გაშენებულია ზღვის დონიდან 350მ² სიმაღლეზე (ა)იპ აგროსერვის ცენტრის ტერიტორიაზე ჩრდილო დასავლეთ ნაწილში. აღნიშნული ჯიშები დამყნობილ იყო საძირე ტრიფოლიატაზე. ნაყოფები მოიკრიფა მცენარის ოთხივე მხრიდან როგორც შიგნითა, ასევე გარე პერიფერიებიდან. საანალიზოდ ავიღეთ მათი საშუალო ნიმუშები.

სამუშაოს აპრობაცია - კვლევის შედეგები ასახულია 3 სამეცნიერო სტატიასა და 8 საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციის მასალებში.

გამოქვეყნებული სამეცნიერო შრომები:

1. G.R. Memarne, N.I. Khalvashi, M.T. Gabaidze, D. Sh. Baratashvili, A.R. Kalandia, M.G. Vanidze, I.O. Kartsivadze., „Results of the Biochemical Study of Mandarin (Citrus reticulata Blanco) Mutants“, Indian Journal of Agricultural Research, 2021. (55): 535-541. DOI: 10.18805/IJARE.A-591;

2. M.D. Ardzenadze, A.G. Kalandia, D.M. Chikovani, I.I. Kartsivadze, E.A. Qamadadze, K.R. Telia, L.A. Koplataдзе - Tangerine wastes - a source of dietary fiber - Sokhumi State University Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, International Scientific Conference -

Food and Environmental problems Chemical and Technological Aspects of Biopolymers Book, 2020, Volume I, 235–238. ISBN 978-9941-26-769-7;

3. Inga Kartsivadze; Aleko Kalandia; Maia Vanidze; Merab Ardzenadze; Darejan Chikovani - The study of the content of Carbohydrates, Organic acids, Vitamin C in some varieties of Tangerine juice introduced in Ajara using High Pressure Liquid Chromatography- , International Journal of Life Sciences 2019. 8(4): 109-113;

4. Maia Vanidze, Nona Surmanidze, Jeiran Putkaradze, Inga Kartsivadze, Indira Djaparidze, Aleko Kalandia, Antioxidants of Introductory and Endemic Plants in Georgia, International Natural and Health Science Conference, Antalya/Turkey. INESEC 2017. 2017. 131- 139;

5. E. Jakeli, A. Kalandia, T. Baramidze, I. Kartsivadze, Influence of Stimufung on Biologically Active Substances of Fruits of Orange Washington- navel, Ecological Life Sciences, 2017.12(4): 50-58. ISSN:13087258(NWSAELS), doi: 10.12739/NWSA.2017.12.4.5A0088;

6. E. Jakeli, A. Kalandia, T. Baramidze, I. Kartsivadze, Influence of Stimufung on Conservation of Fruits of Orange Washington- navel – 17th International Scientific Conference "Sakharov Readings of 2017, Minsk. 2017. ISBN 978-985 (2). 134;

7. E. Jakeli, A. Kalandia, T. Baramidze, I. Kartsivadze, Study of biologically active substances of the washington-Navel fruit, widespread in the region of Ajara. International Scientific Conference Future Technologies and Quality of Life. (Poster presentations 26) Batumi 2017. 26-27;

8. Jakeli, E., Kalandia, A., Baramidze T., Kartsivadze I., Influence of Stimufung on Biologically Active Substances of Fruits of Orange Washington-Navel – 2nd International Science Symposium, Tbilisi. 2017. 160;

9. ინგა ქარცივაძე, ჩიქოვანი დარეჯანი, არძენაძე მერაბი, ქამადაძე ელზა, თელია ქეთინო, კოპლატაძე ლენა, „წინასწარი დამუშავების მეთოდების გავლენა მანდარინის (C.Unshiu) გადამუშავების ნარჩენების ანტიოქსიდანტურ აქტივობაზე“, „ახალი ინიციატივები“, აკაკი წერეთლის სახელწიფო უნივერსიტეტი, ქუთაისი. 2019. ISBN 978-9941-484-84-1. 133-140;

10. ინგა ქარცივაძე, ალექო კალანდია, „დასავლეთ საქართველოში ინტროდუცირებული ფორთოხლის ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების განსაზღვრა“, გამოყენებითი ბიომეცნიერებები და ბიოტექნოლოგია. თბილისი. 2019. 47. ISBN978-9941-13-837-9.

11. ინგა ქარცივაძე, ალექო კალანდია, „აჭარაში გაშენებული სატსუმა, ივასაკისა და ნოვას ჯიშის მანდარინის ნაყოფების ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლები“. მეოთხე საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული ინტერნეტ - კონფერენცია „ბიოუსაფრთხო კვების პროდუქტთა პრობლემები და ბიზნეს გარემო“. აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქუთაისი. 2014. 88–90. ISBN 979-9941-453-97-7;

დისერტაციის მოცულობა და სტრუქტურა - დისერტაცია შედგება 118 ნაბეჭდი გვერდისაგან, დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი დისერტაციის გაფორმების ინსტრუქციის მიხედვით და მოიცავს სატიტულო და ხელმოწერების გვერდებს, შინაარსს, სურათს 67, ცხრილის ნუსხას 20, დიაგრამას 14, სქემას 3 და გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხას - 145 ერთეულს. ძირითადი ტექსტის შემადგენლობაშია: შესავალი, ლიტერატურული მიმოხილვა, შედეგების განსჯა, ექსპერიმენტული ნაწილი, დასკვნა და გამოყენებული ლიტერატურის ჩამონათვალი.

თავი 1. ლიტერატურული მიმოხილვა

1.1 ციტრუსი და მისი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები

ტეგანისებრთა (RUTACEAE) ოჯახიდან ადამიანისათვის ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვს ნარინჯოვანთა ქვეოჯახის წარმომადგენლებს, განსაკუთრებით ციტრუსის გვარს, რომელშიც გაერთიანებულია ფორთოხალი, მანდარინი, ლიმონი, გრეიპფრუტი, ნარინჯი, ჰომპელმუსი, ბერგამოტი და სხვა. კლასიფიკაციის მიხედვით, ყველა მანდარინი გაერთიანებულია ერთ სახეობაში (*Citrus reticulata* lanco) და დაყოფილია 13 ჰომოლოგიურ ჯგუფად [17,48]. წარმოდგენილია რამდენიმე მათგანი: მანდარინ სატსუმას ჯგუფი (*Citrus reticulata* lanco), მანდარინ კლემენტინის ჯგუფი (*Citrus reticulata* Blanco „Clementina“), სინონიმებია: *Citrus clementina* tanaka „*Citrus reticulata* var. *Chrysocarpa* tanaka; *Citrus deliciosa* X *Citrus sinensis*. ადრე თვლიდნენ, რომ კლემენტინი წარმოადგენს ხმელთაშუა ზღვის მანდარინსა და მწარე ფორთოხალს შორის ჰიბრიდს, მაგრამ 2002 წელს საფრანგეთის სოფლის მეურნეობის ინსტიტუტში, კუნძულ კორსიკაზე აღნიშნული ჯგუფი შეისწავლეს მოლეკულურ დონეზე და დაადგინეს, რომ იგი ხმელთაშუა ზღვის მანდარინისა და ტკბილი ფორთოხლის ჰიბრიდია [22,29,36,49].

მანდარინ ტანჟერინის ჯგუფი (*Citrus reticulata* lanco „Tangerinis“). მოგვიანებით აღიარეს, როგორც მანდარინისა და გრეიპფრუტის ჰიბრიდი (*Citrus reticulata* Blanco X *Citrus paradisi* Macf). არომატით უნშიუს ჯგუფზე მაღლა დგას, მაგრამ ყინვაგამძლეობითა და სიმწიფის ვადით ჩამორჩება მას. სამრეწველო დანიშნულებით გავრცელებულია ჩრდილოეთ ამერიკაში, განსაკუთრებით გამოირჩევა ჯიში დენსი (Dans). საქართველოში ფართო მასშტაბით გავრცელებულია სატსუმას ჯგუფში შემავალი ჯიშები [12,41].

მანდარინ უნშიუს ანუ სატსუმას ჯგუფი (*Citrus unshiu* Marcow). სინონიმია *Citrus Reticulata* Blaco., როგორც სახელწოდება გვიჩვენებს იძლევა უთესლო ნაყოფს (უნშიუ - ნიშნავს უთესლოს). ინგლისში სატსუმა მანდარინს (*satsuma mandarin*), საფრანგეთში კი მანდარინ სატსუმას (*mandarine satsuma*) უწოდებენ. უნშიუს ჯგუფის მცენარეებს ახასიათებთ ფართოდ გაშლილი ვარჯი, უეკლობა, საშუალო ზრდა, დაბალტანიანობა. ყვავილი საშუალო ზომის, თეთრი ფერის, სურნელოვანი,

მტვრიანა მრავალი, სტერილური, გამოირჩევა ცინვაგამმლეობით, უხვმსხმოიარობით, საშუალო ზომის არომატული ნაყოფებით. ნაყოფი მრგვალი, მობრტყო ან მსხლისებური ფორმის. კანი ყვითელი, მდიდარია ეთერზეთებით, ადვილად სცილდება რბილობს, სეგმენტების რაოდენობა 9–13. ნაყოფი უთესლო, იშვიათად 1–2 თესლი [18,27].

საქართველო არის მანდარინის გავრცელების ერთ-ერთი ყველაზე ჩრდილოეთი ნაწილი, აქ უკეთესად ხარობს შედარებით უფრო ცინვაგამმლე ჯიშები. ამიტომაც საქართველოში არსებულ მანდარინის პლანტაციებში უმეტესად წარმოდგენილია ოვარის ტიპის მანდარინები, რომელთა დიდი ნაწილი (90%) უჭირავს ფართოფოთლიან უნშიუს [20,28,47].

დღეისათვის უნშიუს ჯგუფის მანდარინები წარმოდგენილია ორი ძირითადი ქვეჯგუფით:

1. ოვარის ტიპის, ანუ ჩვეულებრივი უნშიუ;
2. ვასეს ტიპის, ანუ ადრეული ნაგალა უნშიუ;

ფართოფოთლიანი უნშიუ (*Citrus reticulata* Blanco.). სინონიმია *Citrus unshiu* Marcow. ჯიში გამორჩეულია საქართველოში 1929 წელს მანდარინ უნშიუს ნარგავებიდან. მცენარე საშუალო სიმაღლისაა (3–5მ), ნაყოფი მრგვალი, ბრტყელი, ოვალური ან მსხლისებური, დიამეტრი - 5,5 სმ-დან 8,3 სმ-მდე, სიმაღლე - 4,9 სმ-დან 6,2 სმ-მდე. კანი მოყვითალო ნარინჯისფერი, ზედაპირი უსწორმასწორო, სუსტად ხორკლიანი, ნაყოფის უმეტესობას წვერო ჩაღრმავებული აქვს [52,62].

ვასეს ტიპის მანდარინის ჯიშები წარმოადგენენ მანდარინ უნშიუს ბუნებრივ მუტანტებს, მათგან განსხვავდებიან ნაგალა ზრდით, მოკლე მუხლთაშორისებით, ტალღისებრი, შედარებით წვრილი კარგად გამოხატული დამარღვული ფოთლებით, წვრილი დაკიდული ტოტებით, ადრე მწიფადობით [10, 61,136].

ციტრუსოვანთა სელექციაში წლების განმავლობაში ნაყოფიერად მუშაობდნენ. ფ. მამფორია, შ. გოლიაძე, ვ. ქერქაძე, შ. სურგულაძე, ბ. თუთბერიძე, ც. ქაშაკაშვილი, ა. ვაშალომიძე, ნ. ტაბატაძე, ნ. მაისურაძე, ვ. ალექსეევი, ნ. ბერიძე, ე. კუკულაძე, ზ. ბუკია, გ. დუმბაძე, გ. მემარნე, ლ. თიკანაძე, მ. ტაკიძე და სხვები [9–12,18,19].

ფორთოხალი თავისი საგემოვნო თვისებებით, როგორც სადესერტო ნაყოფი წარმოადგენს ერთ–ერთ პოპულარულ ხილს მსოფლიოში და წამყვან კულტურას მსოფლიოს სუბტროპიკულ მეხილეობაში.

შავი ზღვის სანაპირო რაიონებში ფორთოხლების ვეგეტაცია იწყება მაშინ, როცა ჰაერის საშუალო ტემპერატურა 10-12°C-ია, ხოლო აქტიური ზრდა - 20-25°C –ია. კრიტიკულ ტემპერატურად ითვლება +37°C, უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ზრდა ჩერდება. ვეგეტაციის დასაწყისი და სავეგეტაციო პერიოდის ხანგრძლივობა ფორთოხლებში დამოკიდებულია როგორც ჯიშის ბიოლოგიურ თავისებურებებზე, ასევე მეტეოროლოგიურ პირობებზე [11,115].

დღეისათვის აღიარებული კლასიფიკაციის მიხედვით ტკბილი ფორთოხალი (*Citrus sinensis* (L) osbeck) დაყოფილია 5 ჰომოლოგიურ ჯგუფად, რომელსაც ძირითადად საფუძვლად უდევს: ნაყოფის სიმწიფის პერიოდი, აგებულება და რბილობის შეფერილობა: საადრეო ანუ ჩვეულებრივი ფორთოხლების ჯგუფი; საგვიანო ანუ ვალენსიის ფორთოხლების ჯგუფი; ჭიპიანი ფორთოხლების ანუ ნაველების ჯგუფი; წითელხორციანი ფორთოხლების ჯგუფი; ფორთოხლის ჰიბრიდების ჯგუფი; საადრეო (ჩვეულებრივი) ფორთოხლების ჯგუფი (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Early (common) oranges“). ეს უკანასკნელი ხასიათდება საშუალო ზრდით, სხვადასხვა ფორმის (მრგვალიდან-ოვალურამდე) ნაყოფით, საშუალო სისქის მოყვითალო-ნარინჯისფერი კანით, შედარებით ადრემწიფადობით. ვალენსიის (საგვიანო) ფორთოხლების ჯგუფი (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Valencia“). ყველაზე ცნობილი და მნიშვნელოვანი ჯგუფია მთელ მსოფლიოში, სავარაუდოდ წარმოშობილია ესპანეთსა ან პორტუგალიაში. ვალენსიის ჯგუფის ფორთოხლები გამოირჩევიან სწრაფი ზრდით, მაღალი პროდუქტიულობით, დიდხანს რჩება ხეზე და ინარჩუნებს გემოს და არომატს. აღნიშნულის გამო სეზონი გახანგრძლივებულია. ნაყოფი მცირეთესლიანი (1-6 თესლი), თხელკანიანი, რბილობი წვნიანი, გემო სასიამოვნო, კომერციული ჯგუფია, აერთიანებს შემდეგ ჯიშებს: ვალენსია (Valencia), დელტა ვალენსია (Delta Valencia), მიდნაით ვალენსია (midnight VAlencia) და სხვები [5,6].

ჭიპიანი ფორთოხლების ჯგუფი (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Navel orange“). დამოუკიდებელი ჰომოლოგიური ჯგუფია, წარმოადგენს ბრაზილიური ჯიშის სელექტას მუტანტს. ამ ჯგუფისათვის დამახასიათებელ თავისებურებას წარმოადგენს ის, რომ ნამდვილ ნაყოფთან ერთად განვითარებული აქვთ დამატებითი ნაყოფი „ჭიპი“, რომელიც მთლიანად განვითარებულია ნაყოფის შიგნით ან სხვადასხვა ხარისხით ვლინდება ნაყოფის გარეთ, ამიტომ ასეთი ნაყოფის მქონე ფორთოხლებს აშშ-ში უწოდეს ნაველი, რომელიც ნიშნავს ჭიპიანს. ნაველებისათვის დამახასიათებელია საშუალო ზრდა, შედარებით დაბალი მოსავლიანობა. ჭიპიანი ფორთოხლები თავის მხვრივ იყოფა სამ ჯგუფად:

საადრეო ნაველები - აერთიანებს შემდეგ ჯიშებს: ნაველინა (Navelina), ტომსონ ზიმერმანი (Tomson zimerman), ფიშერი (Fisher) და სხვები.

საშუალო მწიფადი ნაველები - აერთიანებს შემდეგ ჯიშებს: ფუკუმოტო (Fukumoto), ვერე (Vere), სპრინგი (Spring), ვაშინგტონ ნაველი (washington Navel) და სხვები.

საგვიანო ნაველები - აერთიანებს შემდეგ ჯიშებს: ლანე ლატე (Lane Late), ნაველატე (Navelate), როდ ნაველი (Rohd Navel), ვაიფენი (wiffen) და სხვები.

წითელხორციანი ფორთოხლების ჯგუფი (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Blood orange“). პირველად აღწერა რ. ჰოდსონმა თავის ნაშრომში: „საბალო ჯიშის ციტრუსები“, თუმცა შემდგომ, როგორც დამოუკიდებელი ჰომოლოგიური ჯგუფი ცალკე იყო გამოყოფილი [127,134]. წითელწვნიანი ფორთოხლები პიგმენტების შემცველობის მიხედვით, იყოფა 3 ჯგუფად: ღია სისხლისფერ ხორციანი ანუ სანგვინიოს ჯგუფი; წითელი ანუ სანგვინელოს ჯგუფი (*Citrus sinensis* (L) osbeck-Full blood oranges „Sanguello“), რომლის ნაყოფის რბილობი შეიცავს ვარდისფერი ან ღია წითელი ფერის პიგმენტებს, რომელთა ინტენსიობა იცვლება სიმწიფის პერიოდის, კლიმატური პირობების, ადგილმდებარეობისა და სხვა ფაქტორებისაგან დამოკიდებულებით; მუქი სისხლისფერ ხორციანი ფორთოხლების ჯგუფი (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Deep blood oranges“) აერთიანებს მოროს - *Citrus sinensis* „Moro“) ტაროკოს (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Tarocco“), სანგვინელის (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Saguinelli“) და წითელ ვალენსიას (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Smith Red Valencia“).

საქართველოში თავდაპირველად შემოტანილი და გავრცელებული იყო ჩვეულებრივი საადრეო ფორთოხლის ჯიშები, ხოლო ნაველის, კოროლიოკისა და საგვიანო ვალენსიის ჯგუფის ფორთოხლები შემოიტანეს შედარებით მოგვიანებით (XIX საუკუნის დასასრულს) [1–3].

საქართველოში გავრცელებულია ფორთოხლის შემდეგი ჯიშები:

ვაშინგტონ ნაველი (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck „Washington Navel“). გამოვლენილია ბრაზილიაში, „ბაჰიას“ შტატში და წარმოადგენს კვირტულ მუტაციას, რომელიც 1870 წელს ინტროდუცირებული იყო კალიფორნიაში და უწოდეს ვაშინგტონ ნაველი, მისი სინონიმებია: *Citrus sinensis* var. *brasiliensis* Tanaka, *Citrus sinensis* „Bahia“. საქართველოს სუბტროპიკულ ზონაში გავრცელებული ფორთოხლის ნარგავების უმეტესი ნაწილი ვაშინგტონ ნაველზე მოდის, დღეისათვის ნაველების ჯგუფი წარმოადგენს ფორთოხლების ყველაზე პოპულარულ ჯგუფს მსოფლიოში. მიუხედავად იმისა, რომ საქართველოს სუბტროპიკული ზონა იმყოფება მსოფლიო სუბტროპიკების გავრცელების უკიდურეს ჩრდილოეთ საზღვარზე, ვაშინგტონ-ნაველმა ამ პირობებშიც კი შეინარჩუნა საუკეთესო ნიშან-თვისებები [7,8].

ვაშინგტონ ნაველი საქართველოში დარაიონდა 1962 წელს. მცენარე საშუალოდ მზარდია, ფართოდ გაშლილი, კომპაქტური ვარჯით. ჯიში უეკლო ან მცირეეკლიანი, ფოთოლი მუქი მწვანე, სიგრძე მერყეობს - 6,0-11,5სმ-მდე, ხოლო სიგანე - 2,7-8,0 სმ-მდე. ყვავილი მსხვილი, თეთრი, სურნელოვანი, მტევნებად შეკრული. ნაყოფი მომრგვალო ან ოვალური, მსხვილი, უკუკვერცხისებრი ან კვერცხისებრი, კანი მოყვითალო – ნარინჯისფერი ან მუქი ნარინჯისფერი, სუსტად ხორკლიანი, საშუალო სისქის, რბილობი - ღია ნარინჯისფერი, უთესლო, უხვწვნისანი, არომატული, სასიამოვნო მოტკბო-მომჟავო გემოსი. ჯიში შედარებით ყინვაგამძლეა და ერთ-ერთი საუკეთესოა მსოფლიოში არსებულ ფორთოხლებს შორის. საქართველოში სხვადასხვა მეცნიერის მიერ გამორჩეულია ვაშინგტონ ნაველის მრავალი საუკეთესო კლონი, რომელთაგან ზოგიერთი დარაიონებულია საქართველოში [9,12,18, 33, 47,59].

ციტრუსოვანთა მაღალმა მიდრეკილებამ კვირტული ვარიაციების წარმოქმნისადმი, დასაბამი მისცა ნაველების ჯგუფში ახალი საუკეთესო ჯიშების წარმოქმნას, რომელთაგან აღსანიშნავია ტომსონ-ნაველი (გლუკვანიანი), როდე ნაველი, ნაველინა, ნაველატე, ლანე ლატე და სხვები. ისინი ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან მოსავლიანობის, წვნიანობის, შაქრიანობის, სიმწიფის ვადებისა და სხვა ნიშან-თვისებების მიხედვით [16, 23–25].

საქართველოში ნაველების ჯგუფის ფორთოხლებისგან პირველად XIX საუკუნის ბოლოს შემოტანილი იყო ვაშინგტონ ნაველი. ი. ლეკვეიშვილის მონაცემებით მისი პირველი ინტროდუქცია განხორციელდა 1890 წელს, სოხუმის საცდელ სადგურში, შემდეგ გავრცელდა საქართველოს სხვა რეგიონებში [17].

ს. ფირცხალაიშვილის მონაცემებით [20], ვაშინგტონ-ნაველის კალმები პირველად შემოტანილი და კულტივირებული იყო ციხისძირში 1908 წელს, რომელიც დასტურდება საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის ჩაის, სუბტროპიკულ კულტურათა და ჩაის მრეწველობის სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტის ყოფილი მებაღის ი. ვარშალომიძის ჩანაწერებით, რომელმაც 1904-1909 წწ. ციხისძირში პროფესორ ა. როლლოვის მამულში მებაღედ მუშაობის პერიოდში, მის მიერ გამოგზავნილი ამანათით, სხვადასხვა სუბტროპიკული მცენარეთა კალმებთან ერთად მიიღო ვაშინგტონ-ნაველის კალმებიც [53–55]. თავდაპირველად მისგან მიღებული ნერგები დაირგო ციხისძირში - როლლოვის აგარაკზე, ხოლო შემდეგ როგორც აჭარის, ასევე საქართველოს სხვა რაიონებში.

ფუკუმოტო ნაველი (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Fukumoto Navel“) მიეკუთვნება საშუალო მწიფად ნაველების ჯგუფს, მიღებულია კლონური სელექციის გზით 1983 წელს იაპონიაში-ვაკაიამას პრეფექტურაში, ს. ფუკუმოტოს მიერ. ერთ-ერთი პერსპექტიული ჯიშია იაპონიის სამხრეთ-დასავლეთ რეგიონებში. კალიფორნიაში ინტროდუცირებულია 1990 წელს, დარაიონებულია, როგორც ერთ-ერთი საადრეო ჯიში, თუმცა ჯიშმა გამოავლინა ნაყოფის დაბალი შენახვისუნარიანობა, ამასთან იგი სიმწიფეში შედის გვიან. ლიტერატურული მონაცემებით კალიფორნიაში ფორთოხალ ფუკუმოტო-ნაველის სიმწიფის სეზონია ნოემბერ-იანვარი.

მცენარე საშუალოდ მზარდია, ახასიათებს ფართოდ გაშლილი ვარჯი. ნაყოფის კანს მიდრეკილება აქვს ლპობისადმი, ასეთივე სიმპტომები გამოავლინა ბიგარადიასა და ვოლკამერიანას საძირეზე დამცნილმა მცენარეებმაც. ნაყოფი საშუალო ზომისაა, მომრგვალო ფორმის, მკვეთრად გამოხატული დიდი ზომის ჭიპით, კანი სქელი, გლუვი, პრიალა, მოწითალო-ნარინჯისფერი, ადვილად სცილდება რბილობს. უხვწვნიანი, წვენი ნარინჯისფერი, სასიამოვნო გემოთი და არომატით. სიმწიფეს იწყებს ოქტომბრის მესამე დეკადიდან და გრძელდება დეკემბრამდე. იაპონიაში ხეზე ტოვებენ თებერვლამდე, ვინაიდან ნაყოფში კლებულობს მჟავიანობა და იზრდება შაქრიანობა [47,49,61].

სეიკე ნაველი (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck „Seike Navel“). მიეკუთვნება საშუალო მწიფად ნაველების ჯგუფს. მცენარე საშუალოდ მზარდია, ნაყოფი საშუალო ზომის (180-200გრ), მომრგვალო-ოვალური ფორმის, წვერო მობრტყო, მკვეთრად გამოხატული დიდი ზომის ღია ჭიპით, კანი გლუვი, პრიალა, მუქი ნარინჯისფერი-მოწითალო ელფერით, ადვილად სცილდება რბილობს. რბილობი მსხვილმარცვლოვანი, უხვწვნიანი, წვენი ნარინჯისფერი, სასიამოვნო გემოთი და არომატით, უთესლო. მწიფდება ნოემბერში (ვაშინგტონ ნაველთან ერთად). ფართო მასშტაბით გავრცელებულია კალიფორნიაში, საქართველოში ინტროდუცირებული იქნა 2011 წელს აჭარის სოფლის მეურნეობის სამინისტროს მიერ. დარგულია ა(ა)იპ „აგროსერვისცენტრის ჩაქვის საცდელ-სადემონსტრაციო ნაკვეთზე. შეტანილია ციტრუსების მსოფლიო კატალოგში.

საგვიანო ვალენსიის ჯგუფი (*Citrus sinensis* (L) osbeck „Valencia“) ყველაზე ცნობილი და მნიშვნელოვანი ფორთოხლების ჯგუფია მთელ მსოფლიოში, რომელიც ერთადერთი საგვიანო ჯგუფია, იზრდება ტროპიკულ ქვეყნებშიც, სადაც აქტიურ ტემპერატურათა ჯამი 5500⁰-ზე მეტია. გამოირჩევიან სწრაფი ზრდით, პროდუქტიულობით, ახასიათებთ საუკეთესო ხარისხის თხელკანიანი ნაყოფი და მცირეთესლიანობა. რბილობი წვნიანია, დიდხანს რჩება ხეზე, ამასთან არ კარგავს გემოსა და არომატს, რაც ახანგრძლივებს ნაყოფის მომწიფების სეზონს და ზრდის პროდუქტიულობას, ამიტომაც მომხმარებლისათვის უფრო მიმზიდველია.

ნაყოფის კრეფა შესაძლებელია გვიანი შემოდგომიდან და გრძელდება გაზაფხულზე, ზოგჯერ ზაფხულის დასაწყისამდე კი.

საქართველოში ინტროდუცირებული იყო გასული საუკუნის 40-იან წლებში ესპანეთიდან. თუმცა ჯიშ ვალენსიამ გვიანმწიფადობის გამო ჩვენს კლიმატურ პირობებში სამრეწველო გავრცელება ვერ პოვა [6-8].

2011 წელს აჭარის სოფლის მეურნეობის სამინისტროს მიერ საქართველოში ინტროდუცირებული იყო ვალენსიის ჯგუფის ფორთოხლების 2 ჯიში: მიდნაით ვალენსია (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck „Midknight“) და დელტა ვალენსია (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck „Valencia Delta“), რომლებიც დარგულია ა(ა)იპ „აგროსერვისცენტრის ჩაქვის საცდელ-სადემონსტრაციო ნაკვეთზე და მიმდინარეობს მათი ზრდა - განვითარების თავისებურებების შესწავლა. შეტანილია ციტრუსების მსოფლიო კატალოგში [4,5].

ვალენსია დელტა (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck „Valencia Delta“) მიეკუთვნება საგვიანო ვალენსიის ფორთოხლის ჯგუფს, რომლის სინონიმია უთესლო დელტა. ჯიში შედარებით სწრაფადმზარდია, ვიდრე ჩვეულებრივი ვალენსია, ხასიათდება მომრგვალო ვარჯით. ფოთოლი დიდი ზომის, ფართო ლანცეტისებური, მუქი მწვანე ფერის.

მიუხედავად იმისა, რომ მცენარეები კარგად მოერგნენ ადგილობრივ კლიმატურ პირობებს და ნაყოფის გარეგანი სახე პასუხობს სტანდარტის მოთხოვნებს, პრაქტიკულად არ არის შესწავლილი ციტრუსოვანთა ნაყოფის მნიშვნელოვანი ქიმიური მახასიათებლები.

ციტრუსოვანთა ნაყოფების ექსპორტი ძირითადად ხმელთაშუა ზღვის ქვეყნებიდან ხდება, რომელზეც ციტრუსოვნების მსოფლიო ექსპორტის 75% მოდის. მიჩნეულია, რომ მსოფლიო ბაზარზე ხილის 1/3 სწორედ ციტრუსოვნებზე მოდის[20,47]. ის წარმოებს მსოფლიოს 140 ქვეყანაში. United States Department of Agriculture (Foreign Agricultural Service January 2017)-ის მონაცემებით 2016-2017 წლის ციტრუსოვნების მსოფლიო წარმოება მზარდია, კერძოდ, ფორთოხლის წარმოება გაიზარდა 2,4 მლნ ტონით და წინა წელთან შედარებით შეადგინა 49,6 მლნ, მანდარინის წარმოება გაიზარდა 28,4 მლნ ტონამდე (იაპონიაში გაიზარდა 7% (1 მლნ-

მდე), თურქეთში გაიზარდა 20 000 ტონით და საერთო წარმოება შეადგენს 1,1 მლნ ტონას), ლიმონისა და ლაიმის წარმოება გაიზარდა 4%-ით და შეადგინა 7,3 მლნ ტონა, ხოლო გრეიფრუტის წარმოება გაიზარდა 6 მლნ ტონით [142,143].

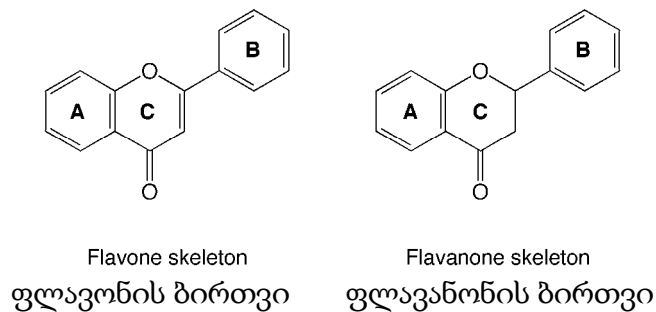
ბოლო პერიოდში მნიშვნელოვნად გაიზარდა მოთხოვნილება ციტრუსოვანთა ისეთ ჯიშებზე, სადაც ნედლი ნაყოფი ხელმისაწვდომია მთელი წლის განმავლობაში. ასეთი ქვეყნების რიცხვს მიეკუთვნება: სამხრეთი აფრიკა, არგენტინა, ავსტრალია, ბრაზილია; ჩამოთვლილ ქვეყნებში (სამხრეთი ნახევარსფერო) ნაყოფი მწიფდება, მაშინ, როდესაც ჩრდილო ნახევარსფეროს ციტრუსოვანთა მწარმოებელ ქვეყნებში სეზონი უკვე დამთავრებულია, რაც ახანგრძლივებს ნედლი ნაყოფის მოხმარების პერიოდს.

აღსანიშნავია ისიც, რომ მსოფლიოში წარმოებული ციტრუსების დიდი ნაწილის (ფორთოხალი, მანდარინი, ლიმონი, ციტრონი და გრეიპფრუტი) სიმწიფის სეზონი ძირითადად იწყება ნოემბერში და გრძელდება მარტამდე, ხოლო თუ ჩავთვლით საადრეო და საგვიანო ჯიშებს, მაშინ სეზონი იწყება ოქტომბერში და გრძელდება მაისამდე. ტროპიკული კლიმატის პირობებში ზოგიერთი ციტრუსი (ლიმონი, პომელო და ზოგიერთი გრეიპფრუტი) იკრიფება წელიწადში ოთხჯერ.

ბოლო წლებში კრეფის სეზონის დაწყებამდე გახშირებული სეტყვა ფერმერებს ბევრ პრობლემას უქმნის. დასეტყვილი ნაყოფი სასაქონლო სახის დაკარგვისა და დაბალი ტრანსპორტაბელობის გამო, სარეალიზაციოდ გამოუსადეგარი ხდება. გარდა აღნიშნულისა, მათ მანდარინ უნშიუსთან შედარებით აქვთ მრავალი უპირატესობა: სიმწიფეში შედის 30–35 დღით ადრე, რაც აუმჯობესებს და აადვილებს ნაყოფის კრეფას და მის დროულ რეალიზაციას; ხელს უწყობს არეალის გაფართოებას და შერჩევით გავრცელებას ეკოლოგიური ზონების მიხედვით. ამავე დროს მათი ყინვისაგან დაცვა, თოვლისგან დაბერტყვა უფრო მოსახერხებელი და ადვილია; ადრე (დარგვიდან მე-2 წელს) შედიან მსხმოიარობაში და უკვე 10 წლის ასაკში აღწევენ სრულ მოსავალიანობას, მოსახერხებელია მოსავლელად და საკრეფად, რითაც მნიშვნელოვნად მცირდება კრეფის ვადები, მასზე გაწეული დანახარჯები, შესაბამისად, იზრდება დარგის რენტაბელობა [10,22]. აჭარის ა/რ სოფლის მეურნეობის სამინისტროს ა(ა)იპ აგროსერვის ცენტრის ჩაქვის ციტრუსოვანთა

საცდელ-სადემონსტრაციო სანერგე მეურნეობაში, რომელიც 2012 წელს გაშენდა, წარმოდგენილია სხვადასხვა ციტრუსოვანთა კულტურები.

მე-20 საუკუნის 90-იანი წლებიდან მეცნიერების დიდი ყურადღება მიპყრობილია ციტრუსოვანთა სამრეწველო თუ ხელით გამოწურული წველებისადმი. ინტერესის მიზეზი მათში აღმოჩენილი ბიოლოგიურად და ფიზიოლოგიურად აქტიური ფლავონოიდებია. ეს ნაერთები ძირითადად წარმოდგენილია ფლავანონ- O -გლუკოზიდების ან C -გლუკოზიდების სახით[98,99,101,102].



ფლავონოიდური ჩონჩხი შედგება ორი არომატული ბირთვისაგან, რომლებიც ერთმანეთთან დაკავშირებულია ზოგიერთ ფლავონოიდში პირონის ბირთვით, ხოლო ფლავანონებში კი დიჰიდროპირონის ბირთვით.

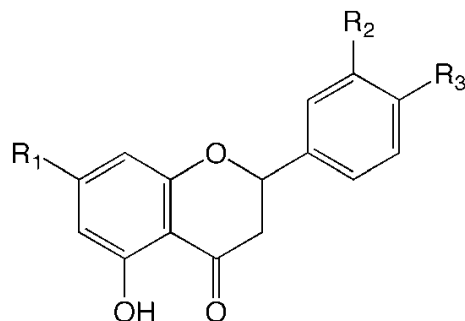
დღეისათვის ფლავონოიდების მოხმარების მაჩვენებლად მიჩნეულია 70-დან 170 მგ-მდე დღეში. ფლავონოიდები აღმოჩენილია ხილში [76,78], ბოსტნეულსა და მარცვლეულში [125], მათ გააჩნიათ ძლიერი ანტიოქსიდანტური, ანტიმიკრობული, ანტივირუსული, და რადიკალური აქტიურობა [114], ამცირებენ მრავალი ქრონიკული დაავადების განვითარების რისკს, კარგი პროფილაქტიკური საშუალებაა გულ-სისხძარღვთა და სიმსივნური დაავადებების მიმართ. სამწუხაროდ, საკვების მომზადების (გადამუშავების) დროს მათი შემცველობა შესაძლებელია შემცირდეს 50%-ით . ამ მხრივ ინტენსიურად მიმდინარეობს კვლევები. ციტრუსოვანთა ნაყოფები და მათგან მიღებული წვენები წარმოადგენს მათი მიღების ერთ-ერთ ძირითად წყაროს. ციტრუსოვანთა ნაყოფისათვის უფრო მეტად დამახასიათებელია ფლავანოიდური გლიკოზიდები: ჰესპერიდინი, ნარინგინი და ა.შ. მიუხედავად იმისა, რომ ცნობილია 5000-ზე მეტი ფლავონოიდი და დამახასიათებელია ისინი, მათგან მხოლოდ განსაზღვრული რაოდენობა იყო იდენტიფიცირებული, რომლებიც მოქმედებენ პროდუქტის გარე სახეზე, გემოსა და კვებით ღირებულებაზე.

მაგალითად, ციტრუსოვანთა ნაყოფის წვენში ჰესპერიდინი იწვევს შებურვას, ხოლო ნარინგინი სიმწარის შეგრძნებას[117,118].

ციტრუსოვანთა წვენებში იდენტიფიცირებულია და რაოდენობრივადაა განსაზღვრული ფლავანოიდური ნაერთები, რომელთა ბირთვში ძირითადად C-5 და C-7 პოზიციაში არის ჰიდროქსილი. ჰესპერეტინს და იზოსაკურანეტინს C-4' პოზიციაზე აქვს მეთოქსილი. ფლავანონს-ტაქსიფოლინს ჰიდროქსილის ჯგუფი აქვთ ბირთვის C-3 პოზიციაზე და ასევე კლასიფიცირდება როგორც ფლავანოლი[124].

ფლავონების აგლიკონებია: აკაცეტინი და დიოსმეტინი, რომელთაც მეთოქსი ფრაგმენტი წარმოადგენილი აქვთ C-4' მდგომარეობაში, მაშინ როდესაც ქრიზოერიოლში მეთოქსილური ჯგუფი დაკავშირებულია C-3' მდგომარეობაში. კემპფეროლი და ქვერცეტინი იწოდებიან ფლავონოლებად და ჰიდროქსილის ჯგუფი აქვთ მე-3 მდგომარეობაში [85]. ისინი ჩვეულებრივ ეთეროვანი ზეთების ფრაქციის სახით გვხვებიან ციტრუსოვანებში. ხელით გამოწურული წვენი ჩვეულებრივ არ შეიცავს ამ კლასის ნაერთებს [30], ხოლო კომერციული წვენები საკმაოდ მდიდარია ამ კომპონენტებით, რადგანაც სამრეწველო გადამუშავების დროს ადგილი აქვს წვენის კანის კომპონენტებით დაბინძურებას [79, 122–124].

ციტრუსოვანთა წვენებში ძირითად ნაპოვნია შემდეგი ფლავონ-O-გლუკოზიდები: ნეოჰესპერიდინოზიდი, რუთინი (39). ციტრუსის წვენი ასევე შეიცავს დი-C-გლუკოზიდების ფართო ჩამონათვალს, მცირე რაოდენობით მონო C-გლუკოზიდებს [63,128,129].



ფლავანონ-O-გლუკოზიდები

ფლავონოიდური გლუკოზიდების სპექტრებს აქვთ ტიპური მახასიათებელი, რომელიც დამოკიდებულია C- ან O- გლუკოზიდურ კავშირსა და მიერთებული ნახშირწყლების ბუნებაზე. O-გლუკოზიდის ფრაგმენტაცია იწყება O-კავშირთან შაქრის მოწყვეტით, რაც აუცილებელია ნაერთის აგლიკონის იდენტიფიკაციისათვის [37]. ფრაგმენტების დაკარგვამ შესაძლებელია მოგვცეს ინფორმაცია შაქრის შესახებ. მაგალითად, დისაქარიდ ჩანაცვლებული ჰესპერიდინის ჰესპერეტინ 7-O-რუთინოზიდის ESI-MS (უარყოფითი) შემთხვევაში, საწყისი მოლეკულისაგან $[M-H]^-$ (m/e 609), ფრაგმენტი m/e 463 მიღებულია რამნოზის ერთი მოლეკულის ჩამოცილების შედეგად, ხოლო შემდგომი შაქრის დაკარგვა იწვევს აგლიკონის, ახალი მასის m/e 301 გენერირებას. იმავე ნაერთის MS სპექტრი დადებით რეჟიმში $[M+H]^+$ იძლევა ფრაგმენტაციის განსხვავებულ სურათს, საწყისი მოლეკულის იონი ნაწილობრივ გადაჯგუფდება. ეს იწვევს გლუკოზის დაკარგვას და იონის $[M+H-162]^-$ გამოჩენას [88]. ამ ფრაგმენტაციას ასევე ახლავს მოსალოდნელი რამნოზის დაკარგვაც. MS-MS მეთოდი ძალზე მოსახერხებელია ჰესპერიდინის კვლევისათვის. ფრაგმენტაცია უზრუნველყოფს აგლიკონის იდენტიფიკაციას [38, 40]. მსგავსი სურათი წარმოჩნდება C-ფლავონოიდ-გლიკოზიდის დიოსმეტინ-6,8-დი-C-გლუკოზიდის შემთხვევაშიც. ფრაგმენტაცია იწყება შაქრიდან და გრძელდება დამახასიათებელი მკვეთრად გამოხატული იონების გამოჩენით $[M-H-18]^-$, $[M-H-60]^-$, $[M-H-90]^-$, $[M-H-120]^-$, $[M-H-120-90]^-$, $[M-H-120-120]^-$ [88,103,131].

ციტრუსოვანთა ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებს სწავლობენ მსოფლიოს სხვადასხვა ქვეყანაში: ჩინეთში, იაპონიაში, ესპანეთში, ბრაზილიაში, თურქეთში და ა.შ.

ციტრუსოვანთა ფლავონოიდური შედგენილობა სხვადასხვა ციტრუსის ნაყოფში განსხვავებულია. ამის მიზეზი არა მარტო ნაყოფის განსხვავებაა, არამედ ხშირად ავტორები კვლევის განსხვავებულ მეთოდებს და ერთეულებს გვთავაზობენ (მგ/100მლ წვენი, მგ/100მგ ლიოფილიზირებული წვენი, მგ/100მგ ნედლი პროდუქტი და სხვა). ზოგიერთი ავტორი მიუთითებს მგ/100გ ნედლ მასაზე.

მიუხედავად ჯიშისა, ფორთოხლის ყველაზე გავრცელებული ნაერთი ჰესპერიდინია (28,6 მგ/100 მლ), ნარირუთინი (5,2მგ/100 მლ) და დიდიმინი

(1,89მგ/100მლ). ესენი ფლავონონ-*O*-გლუკოზიდებია, რომლებიც წარმოადგენენ წვენში ფლავანოიდების უმეტეს ნაწილს. თუმცა აპიგენინ-6,8-დი-*C*-გლუკოზიდი (2 5,72 მგ/100მლ) მნიშვნელოვანი რაოდენობითაა წვენში [70,75,77]. სხვადასხვა ავტორის მიერ მოხსენიებულია კიდევ 14 ნაერთი მცირე რაოდენობრივი (<0,6 მგ/100მლ) შემცველობით. მათ შორის დიოსმინი (0,09 მგ/100მლ) და ნეოდიოსმინი (0,08მგ/100მლ) [71–73, 91, 93,94, 96, 136].

მანდარინის წვენი ძალიან ჰგავს ქიმიური შედგენილობით ტკბილი ფორთოხლის წვენს *C. reticulata*, რადგანაც ისინი ხასიათდებიან ფლავონოიდების მსგავსი შედგენილობით. ჰესპერიდინი (24,3მგ/100მლ) წარმოადგენს ძირითად კომპონენტს, შემდგომი ნარირუთინი (3,92მგ/100მლ) და დიდიმინია (1,44 მგ/100 მლ), რაც იმას ადასტურებს, რომ *C. sinensis* და *C. reticulata* ქიმიური შემადგენლობით მსგავსია[79].

C. Clementina ტაქსონომიურად დაკავშირებულია როგორც *C. Reticulata*-თან, ასევე *C. Sinensis*-თან და ამ უკანასკნელის მსგავსად მის წვენში ძირითადი კომპონენტი ჰესპერიდინი (39,9მგ/100მლ) და ნარირუთინია (4,64მგ/100მლ). ასევე *C. clementina* წვენი შეიცავს რუთინს, მცირე რაოდენობით 6,8-დი-*C*-გლუკოზილაპიგენინს (0,5მგ/100მლ) და 6,8-დი-*C*-გლუკოზილ დიოსმეტინს (0,2მგ/100მლ) [69].

ჩრდილოეთ ჩილეში შესწავლილია ციტრუსის სახეობების: *Citrus aurantifolia* (varieties *pica* and *sutil*) და *Citrus x lemon* varieties ფლავონოიდების შემცველობა: კემპფეროლ-*O*-ჰექსოზიდი, კვერცეტინის სამი წარმოებული, ლუტეოლინის ოთხი წარმოებული, იზორამნეტინის, აპიგენინის, დიოსმეტინის, ქრიზოერიოლის, ერიოდიქტიოლის წარმოებულები. დადგენილია მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა 10.34 ± 1.23 მკგ/მლ DPPH-ის 50%-იანი ინჰიბირებისათვის [64].

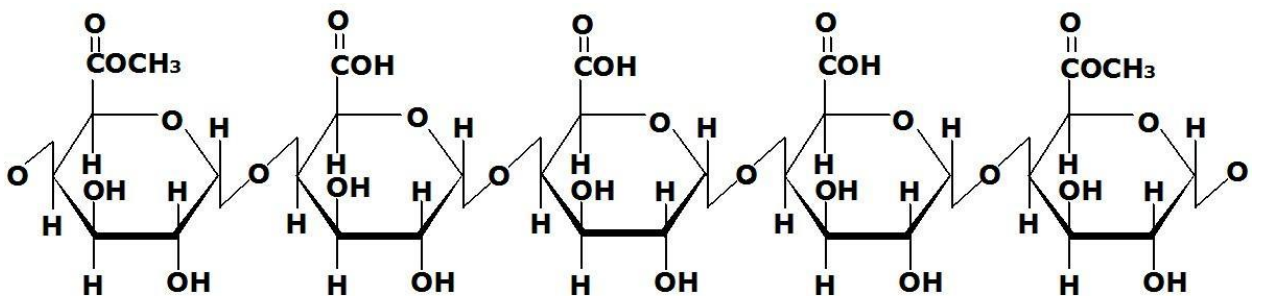
შესწავლილია ფორთოხლის წვენის წარმოების პროცესის პარამეტრების (ტემპერატურა, წნევა, შენახვის ხანგრძლივობა და სხვა) ზემოქმედება ფენოლური ნაერთების, მათ შორის ფლავონოიდების და კაროტინოიდების ცვალებადობაზე. შენახვის დროს შეიმჩნევა ფენოლური ნაერთებისა და ანტიოქსიდანტური აქტიურობის შემცირება [82, 89].

თურქეთში შესწავლილ იქნა ფორთოხლის ექვსი (Washington Navel, Navelina, Navelate, Lane Late, Cara Cara, Valencia), მანდარინის ოთხი (Okitsu Wase, Dobashi Beni, Ortanique, Satsuma Owari) და გრეიპფრუტის ორი ჯიშის (Star Ruby და Rio Red) ძირითადი ხარისხობრივი მახასიათებლები: ნახშირწყლები, ორგანული მჟავები და ვიტამინი C. მანდარინის და ფორთოხლის ჯიშებში დომინანტ შაქარს წარმოადგენდა საქაროზა, გარდა გრეიპფრუტისა (ფრუქტოზა და გლუკოზა უფრო მაღალია). ციტრუსის ყველა სახეობაში დომინირებს ლიმონმჟავა. ის ფორთოხალში უფრო მაღალი კონცენტრაციით არის, ვიდრე მანდარინისა და გრეიპფრუტის ჯიშებში. რაც შეეხება წვენებში C ვიტამინის შემცველობას, გრეიპფრუტში დაფიქსირდა უფრო მაღალი კონცენტრაციით, ვიდრე ფორთოხალსა და მანდარინში [80].

ციტრუსოვანთა ნაყოფის ქიმიური შედგენილობის ერთ-ერთ თავისებურებას წარმოადგენს მის ცალკეულ ქსოვილებში სხვადასხვა ქიმიური ბუნების, გემოსა და თვისებების ნივთიერებათა შემცველობა. ციტრუსოვანთა ნაყოფში შედის პექტინოვანი ნივთიერებები, ვიტამინები, მინერალური ნივთიერებები, ეთერზეთები, პოლიფენოლური ნაერთები და სხვა. ეს ნივთიერებები მოთავსებულია ნაყოფის სხვადასხვა ნაწილში. მაგალითად, მჟავები მოთავსებულია ნაყოფის რბილობში, ეთერზეთები და გლიკოზიდები - კანსა და თესლებში, რაც იძლევა ნაყოფის ყველა ნაწილის რაციონალურად გამოყენების საშუალებას [20, 21, 31, 32, 45, 48, 50, 65, 68].

ნახშირწყლები ციტრუსოვანთა ნაყოფის ძირითადი ენერგეტიკული მასალაა. პირველი ნაშრომი ციტრუსოვანთა ნახშირწყლების შედგენილობის შესახებ გამოქვეყნდა ჯერ კიდევ 1946 წელს, როდესაც ასამის ველური ლიმონის ნაყოფის წვენში აღმოაჩინეს საქაროზა, ფრუქტოზა და გლუკოზა. მოგვიანებით ეს შაქრები აღმოაჩინეს ფორთოხლისა და ლიმონის სხვადასხვა ჯიშის ნაყოფში. როგორც კვლევის შედეგებმა აჩვენა, საქართველოს ციტრუსოვანთა ნახშირწყლების ძირითადი ნაწილი მოდის საქაროზაზე. ციტრუსოვანთა რბილობი შაქარს თანაბრად არ შეიცავს [30,34,35,51]. დადგენილია, რომ ფორთოხალში შაქარი უფრო მეტია, ვიდრე მანდარინში, ლიმონი კი ამ მხრივ ბოლო ადგილზეა. შაქრის შემცველობით კანი რბილობს არ ჩამოუვარდება. განსხვავება ისაა, რომ ყველა სახეობის ნაყოფის კანი თითქმის თანაბარი რაოდენობის შაქარს შეიცავს [30, 36, 58, 60, 61].

ციტრუსოვანი ნაყოფი მდიდარია პროტოპექტინით, რომელიც უმთავრესად მოთავსებულია ნაყოფის კანში, რბილობი კი შეიცავს წყალში ხსნად პექტინს. სახეობათა შორის პროტოპექტინის მეტი შემცველობა აღინიშნება ლიმონის კანში, ხოლო მნიშვნელოვნად ნაკლები მანდარინში. მანდარინის ქერქისგან მიღებული პექტინის შედგენილობა და თვისებები დამოკიდებულია მანდარინის ჯიშსა და ზრდის პირობებზე. ისინი გავლენას ახდენენ ციტრუსოვანთა წვენების ხარისხზე [26,37-40]. პექტინის შემცველობა ნედლი ციტრუსის ნაყოფის კანში 1,5% –დან 3,0% - მდეა, ხოლო მშრალ კანში 9,0%-დან 18%-მდე. სხვადასხვა ჯიშის ციტრუსის ნაყოფში შესწავლილია პექტინოვანი ნივთიერებები. დაადგენილია პექტინის შემცველობა გამონაწნების სხვადასხვა ნაწილში (მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით %), ფლავედო – 25,8%; ალბედო – 27,3%; აპკი – 26,5%; წვენის ტომრები – 20,4%. პექტინოვანი ნივთიერებების ქიმიურ სტრუქტურას საფუძვლად უდევს მაღალმოლეკულური პოლიგალაქტურონის მჟავა, რომელიც შედგება პოლიგალაქტურონმჟავას ნარჩენებისაგან. პოლიგალაქტურონმჟავას ნარჩენები პირველ და მეოთხე ნახშირბადატომებთან დაკავშირებულია ჟანგბადის ხიდებით. პექტინოვანი ნივთიერებების შედგენილობაში შედის პროტოპექტინი, პექტინოვანი პოლისაქარიდები და მათი თანმხლები არაბინანები, გალაქტანები და არაბინოგალაქტანები. პროტოპექტინი წარმოადგენს უხსნად მაღალმოლეკულურ პექტინოვან კომპლექსს, რომელიც ცელულოზასთან და ჰემიციტულოზასთან ერთად წარმოქმნის უჯრედის კედლების კარკასს, რომელიც განზავებულ მჟავებთან დამუშავების შედეგად გარდაიქმნება პექტინად. პექტინოვანი ნივთიერებები (პექტინის ნარევი სხვადასხვა ნივთიერებებთან) იმყოფება უხსნადი ფორმით პროტოპექტინის სახით [42–44, 56, 58, 60].



პექტინის აგებულება

ციტრუსოვანთა ნაყოფში ეთერზეთები უმეტესად ტერპენების სახითაა წარმოდგენილი. კანში ეთერზეთის შემცველობის ძირითად კომპონენტს, რომელიც აღწევს 90% -ს წარმოადგენს d – ლიმონენი. ციტრუსოვანთა ეთერზეთების უდიდესი ნაწილი მოიხმარება კვების მრეწველობაში, უალკოჰოლო სასმელების, არყისა და ლიქიორის არომატიზაციისათვის [56–58].

მრავალი კვლევა ადასტურებს, რომ ციტრუსის წვენი ფლავონოიდების ანალიზის დროს არ ახდენენ მათ წინასწარ დამუშავებას, არამედ საანალიზოდ იყენებენ უშუალოდ წვენს. ექსტრაქცია განსხვავებული პოლარობის გამხსნელებით იწვევს ფლავონოიდების განცალკევებას სხვა კომპონენტებისაგან. მათი გამოწვლილვისათვის ხშირად მიმართავენ მეთანოლს, ეთანოლს, აცეტონს წყალს, ეთილაცეტატს, იშვიათად პროპანოლს და დიმეთილფორმამიდს ან მათი ნარევების კომბინაციას. გლიკოზიდების ჰიდროლიზი იძლევა საინტერესო ინფორმაციას მათი სტრუქტურის შესახებ. მჟავური ან ფუძე ჰიდროლიზის სიჩქარე დამოკიდებულია გამოყენებული ნაერთების კონცენტრაციაზე, ნახშირწყლის ბუნებაზე, რომელიც მიმაგრებულია ფლავონოიდურ ბირთვთან. ფაქტობრივად, მჟავური ჰიდროლიზი არ მოქმედებს C-გლიკოზიდებზე და წარმოადგენს კარგ მეთოდს O-გლუკოზიდების დახასიათებისათვის, რადგანაც ეს უკანასკნელნი მჟავა გარემოში სწრაფად ჰიდროლიზირდებიან [45, 85, 87,95,110,125].

ექსტრაქტები, რომლებიც შეიცავენ ფლავონოიდებს, შესაძლებელია ნაწილობრივ გასუფთავდეს კონცენტრატორების მეშვეობით, მაგალითად, C18 SepPak კარტრიჯი [49]. ასევე შეიძლება გამოყენებული იყოს ფილტრაცია [42]. ფლავონოიდების ანალიზის სიზუსტე დაკავშირებულია მათ ხსნადობასთან და ხშირად მიმართავენ სხვა გამხსნელებს, მაგალითად დიმეთილფორმამიდს ან დიმეთილსულფოქსიდს. რადგანაც ფორთოხლისა და მანდარინის ძირითადი ფლავონოიდი - ჰესპერიდინის ხსნადობა იზრდება [42, 86, 50, 102, 109,128,111].

დღეისათვის ფენოლური ნაერთების კვლევის ყველაზე გავრცელებული და ეფექტური მეთოდია HPLC მეთოდი [75,96,128,140]. უმეტეს შემთხვევაში შესაძლებელია მათი აღმოჩენა და რაოდენობრივი კვლევა წინასწარი დერივაციის და

კონცენტრირების გარეშე. შექცეულ ფაზიანი ქრომატოგრაფია ფართოდ გამოიყენება ფლავონოიდების დასაყოფად C8 ან C18 სვეტებზე პოლარული გამხსნელების (მეთანოლი, აცეტონიტრილი, ტეტრაჰიდროფურანი ან მჟავათა ნარევი) გამოყენებით. ასევე იყენებენ გრადიენტულ ქრომატოგრაფიებსაც. შებრუნებული ფაზის ნორმალური პირობების შემთხვევაში უფრო პოლარული ნაერთები სწრაფად ელუირდებიან, ამიტომაც დიგლუკოზიდები უფრო ადრე ელუირდება, ვიდრე მონოგლუკოზიდი, ეს უკანასკნელი კი ასწრებს აგლიკონს.

HPLC მასს დეტექტირებით (tandem HPLC-MS) ხშირად გამოიყენება ფენოლური ნაერთების სტრუქტურული კვლევისათვის. ფენოლური ნაერთების იდენტიფიკაცია ტარდება სწრაფი ატომებით ბომბარდირებით (FAB-MS), ელექტროგაფრქვევითი იონიზაციით (ESI-MS) და ატმოსფერულ წნევაზე ქიმიური იონიზაციით (APCI-MS). ზოგიერთ შემთხვევაში MS დეტექტირებას შეუძლია საკმარისი მონაცემები მოგვცეს ფლავონოიდური ნაერთის სტრუქტურის დასადგენად, მაგრამ ის უფრო ფართოდ გამოიყენება ნაერთების მასის და A და B ბირთვთან ჩამნაცვლებლების მიერთების ადგილის დასადგენად. მრავალი ფლავონოიდი აჩვენებს დაბალ მგრძნობელობას MS ანალიზის დროს დადებით რეჟიმში, შესაბამისად, მათი აღმოჩენა შესაძლებელია ნეგატიურში [M-H]⁻ [61,104,133].

HPLC დიოდური მატრიცითა და ელექტრომგრქვევანა (ESI) MS დეტექტირებით შესაძლებელი გახდა ციტრუსის წვენში ფლავონოიდების თვისობრივი და რაოდენობრივი შემცველობის დადგენა. MS-MS ანალიზის დროს შესაძლებელია ერთდროულად ძირითადი და ფრაგმენტული პიკების მიღება, ასევე ხშირად მიმართავენ HPLC დაყოფის შემდგომ ელექტროქიმიურ - კულონომეტრულ და ამპერმეტრულ დეტექტირებას [100,118,133].

ფლავონოიდის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ფიზიკური მაჩვენებელი არის შთანთქმის სპექტრი. ციტრუსისათვის დამახასიათებელი ფლავონოიდების კლასები ხასიათდებიან შთანთქმის მაქსიმუმით: ფლავანონები (280-290ნმ), ფლავონები (304-350 ნმ) და ფლავონოლები (352-385ნმ) [39,103,117].

ციტრუსოვნების ნაყოფების ექსპორტი ძირითადად ხმელთაშუა ზღვის ქვეყნებიდან ხდება, რომელზეც ციტრუსოვნების მსოფლიო ექსპორტის 75%

მოდის. მიჩნეულია, რომ მსოფლიო ბაზარზე ხილის 1/3 სწორედ ციტრუსოვნებზე მოდის. მისი წარმოება ხდება მსოფლიოს 140 ქვეყანაში. United States Department of Agriculture (Foreign Agricultural Service January 2017)-ის მონაცემებით 2016-2017 წლის ციტრუსოვნების მსოფლიო წარმოება მზარდია, კერძოდ, ფორთოხლის წარმოება გაიზარდა 2,4 მლნ ტონით და წინა წელთან შედარებით შეადგინა 49,6 მლნ, მანდარინის წარმოება გაიზარდა 28,4 მლნ ტონამდე, ლიმონისა და ლაიმის წარმოება გაიზარდა 4%-ით და შეადგინა 7,3 მლნ ტონა, ხოლო გრეიფრუტის წარმოება გაიზარდა 6 მლნ ტონით [25, 73, 78, 89,112, 135].

თავი 2. ექსპერიმენტალური ნაწილი

2.1 კვლევის ობიექტი

კვლევის ობიექტის წარმოადგენდა ა(ა)იპ აგროსერვის ცენტრის ტერიტორიაზე (მსოფლიოს მეციტრუსეობის ზონებიდან შემოტანილი) და კერძო ნაკვეთებში გაშენებული ციტრუსოვანთა ნაყოფები (მანდარინის 10: ივასაკი, ოკუცუ ვასე, სატსუმა, ნანკანი-20, კლემენულესი, იურა ვასე, მუკოიამა, ტაგუჩი, მიაგავა ვასე, უნშიუ, ფორთოხლის 4 ჯიში: სეიკე ნაველი, ფუკუმოტო, სანგვინელი, ვალენსია დელტა) (ცხრილი №1, №2) (სურათი 1-17). შედარებისათვის ავიღეთ ჩვენში გავრცელებული ადგილობრივი მანდარინი უნშიუ და ვაშინგტონ ნაველი. ასევე კვლევებისათვის გამოყენებული იყო შ.პ.ს. GIAMGI (ქობულეთი) ციტრუსის წვენის სამრეწველო მიღების შემდგომ წარმოქმნილი მანდარინის ანარჩენი (გამონაწნები-კანი, რბილობის ნაწილებით) და მისგან მიღებული პრეპარატები (სურათი 18).

ნაყოფები აღებული იყო 2016–2018 წლებში სხვადასხვა თვეში სამომხმარებლო სიმწიფის პერიოდში, კერძოდ, ავიღეთ მანდარინის საადრეო ჯიშები (იურა ვასე, მიაგავა ვასე, ტაგუჩი, ოკუცუ ვასე, ივასაკი) ოქტომბრის პირველ ნახევარში და საგვიანო ჯიშები (მუკოიამა, ტიახარა, კლემენულესი, ნანკანი 20 და სატსუმა კლაუზელინა, ადგილობრივი უნშიუ) ნოემბრის შუა რიცხვებში. ჭიპიანი ანუ ნაველების ჯგუფის საგვიანო (ვალენსიას) ჯიშის ფორთოხლებისგან ვალენსია დელტა აღებული იყო დეკემბრის ბოლოს, საშუალო მწიფადი (ფუკუმოტო ნაველი, სეიკე ნაველი) ჯიშები და ადგილობრივი ვაშინგტონ ნაველი ნოემბრის ბოლოს, წითელნაყოფა სანგვინელი დეკემბერში. საკვლევი ობიექტები გაშენებულია ზღვის დონიდან 350მ² სიმაღლეზე, აგროსერვის ცენტრის ტერიტორიაზე ჩრდილო დასავლეთ ნაწილში. აღნიშნული ჯიშები დამყნობილ იქნა საძირე ტრიფოლიატაზე. ნაყოფები მოიკრიფა მცენარის ოთხივე მხრიდან როგორც შიგნითა, ასევე გარე პერიფერიებიდან. საანალიზოდ ავიღეთ მათი საშუალო ნიმუშები.



სურათი 1 : ჩაქვის ციტრუსოვანთა საცდელ-სადემონსტრაციო საწერგე მეურნეობა
 ა(ა) იპ „აგროსერვისცენტრი“ - ის ციტრუსოვანთა საცდელ-სადემონსტრაციო
 ნაკვეთზე ინტროდუცირებული მანდარინის ჯიშები

ცხრილი №1

#	ჯიში სახელწოდება	ქვეყანა საიდანაც განხორციელდა ინტროდუქცია
1	ივასაკი - Iwasaki	ესპანეთი
2	იურა ვასე - Yura wase	იაპონია
3	კლემენულეს - Clemenules	ესპანეთი
4	სატსუმა კლაუზელინა - Satsuma Clausellina	თურქეთი
5	მუკოიამა - Mukoiyama	იაპონია
6	მიაგავა ვასე - Miyagawa wase	იაპონია
7	ნანკანი -20 - Nankani-20	იაპონია
8	ოკიცუ ვასე - Okitsu wase	თურქეთი
9	ტაგუჩი - Taguchi wase	იაპონია
10	ტიახარა უნშიუ - Tiaxara unshiu	იაპონია



სურათი 2. ივასაკი



სურათი 3. იურა ვასე



სურათი 4. სატსუმა კლაუზელინა



სურათი 5. მუკოიამა



სურათი 6. მიაგავა ვასე



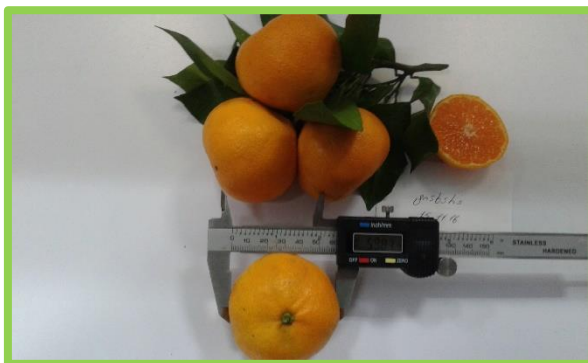
სურათი 7. კლემენტულესი



სურათი 8. ოკუცუ ვასე



სურათი 9. ტაგუჩი ვასე



სურათი 10. ტიახარა უნშიუ



სურათი 11. ფართოფოთლოვანი უნშიუ



სურათი 12. ნანკანი-20

(ა) იპ „აგროსერვისცენტრი“ - ის ციტრუსოვანთა საცდელ-სადემონსტრაციო ნაკვეთზე არსებული ინტროდუცირებული ფორთოხლის ჯიშები

ცხრილი №2

#	ჯიში სახელწოდება	ქვეყანა საიდანაც განხორციელდა ინტროდუქცია
1	ნაველინა – Navelina	თურქეთი
2	სეიკე ნაველი – Seike Navel	ჩინეთი
3	ფუკუმოტო ნაველი – Fukumoto Navel	ჩინეთი
4	დელტა (უთესლო) ვალენსია – Valencia Delta	ესპანეთი
5	სანგვინელი – Sanguinelli	ესპანეთი



სურათი 13. ფუკუმოტო



სურათი 14. სეიკე ნაველი



სურათი 15. ვაზინგტონ ნაველი



სურათი 16. ვალენსია დელტა



სურათი 17. სანგინელი



სურათი 18. მანდარინის ანარჩენი და მისგან მიღებული პრეპარატები (პექტინი, ცელულოზა, ჰესპერიდინი)

2.2. კვლევის მეთოდები

ობიექტის შესწავლას ვახდენდით კვლევის თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით:

1. ნივთიერებების გამოყოფა და შემდგომი იდენტიფიკაცია ულტრა - მაღალი წნევის სითხოვანი მასს-სპექტრალური ქრომატოგრაფიის (UPLC) მეთოდით - (Waters, UPLC Acquity, QDa Detectore). ნაერთთა დაყოფისათვის გამოყენებული იყო ქრომატოგრაფიული სვეტი Acquity UPLC BEN C18, 1.7m, გამხსნელთა სისტემა: 0,3 % ჭიანჭველმჟავა (გამხსნელი A) და აცეტონიტრილი (გამხსნელი B). გრადიენტი-გამხსნელი B: 0 - 20 წთ, 5-16%; 20-28 წთ, 16-40%; 28-32 წთ, 40-47%; 32-36 წთ, 70-99%; 36-45 წთ, 99% და 45-46 წთ, 99-5%. ინჟექტირება 10 μ L. ქრომატოგრაფირებამდე ნიმუშები და ელუენტები იფილტრება 0,45 μ m ფორების ფილტრებში.

2. ფლავონოიდების კომპლექსის თვისობრივი და რაოდენობრივი შესწავლა მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების მეთოდით. ხელსაწყო-Waters Breeze 2489, დეტექტორი- ულტრაიისფერი და ხილული ნათების, სვეტი - C18, ელუენტი - A - წყალი : ჭიანჭველმჟავა (90:10), ელუენტი - B - აცეტონიტრილი : მეთანოლი, წყალი : ჭიანჭველმჟავა (22,5:22,5:40:10), სვეტის რეცხვა - მეთანოლით , დეტექტირება 370 ნმ [70,73,130].

3. ანტოციანების თვისობრივი და რაოდენობრივი ანალიზი მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფიის მეთოდით. ხელსაწყო-Waters Breeze 2489. დეტექტორი-ულტრაიისფერი და ხილული დიაპაზონით. სვეტი - C18, SunFire Prep C18 5 μ m. ელუენტი A - წყალი: ჭიანჭველმჟავა: აცეტონიტრილი (87:10:3), ელუენტი B - წყალი: ჭიანჭველმჟავა: აცეტონიტრილი (40:10:50), სვეტის რეცხვა - მეთანოლით , დეტექტირება 518 ნმ, სვეტი - C18, ელუენტი A - წყალი : ჭიანჭველმჟავა (90:10), ელუენტი B - აცეტონიტრილი : მეთანოლი : წყალი : ჭიანჭველმჟავა (22,5:22,5:40:10), სვეტის რეცხვა - მეთანოლით, დეტექტირება 518 ნმ. [92,111].

4. ანტიოქსიდანტური აქტიურობის განსაზღვრა (2.2-დიფენილ-1-პიკრილ ჰიდრაზილის სტაბილური რადიკალის გამოყენებით) DPPH მეთოდით. ძირითადად გამოიყენება რადიკალური მექანიზმით მიმდინარე რეაქციები, სპეციფიკურ, შეფერილ რადიკალსა და ანტიოქსიდანტური აქტიურობის მქონე ექსტრაქტ შორის,

სადაც სპექტროფოტო-მეტრულად ისაზღვრება ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის ცვალებადობა და ხდება, როგორც კონკრეტული ნივთიერების, ასევე ნაერთების ჯამური ანტიოქსიდანტური აქტიურობის შეფასება.

ერთ-ერთი ფართოდ გავრცელებული მეთოდი DPPH თავისუფალი რადიკალის კოლორიმეტრიაა, რადიკალის 50%-ი ინჰიბირებით. იგი გამოიყენება, როგორც სხვადასხვა ნაერთის თავისუფალი რადიკალების შებოჭვის უნარიანობის დასადგენად, ასევე საკვებ პროდუქტებსა და წვენებში ანტიოქსიდანტური აქტიურობის გასაზომად [112,131,140,145].

DPPH - ($C_{18}H_{12}N_5O_6$ $M=394,33$) წარმოადგენს სტაბილურ თავისუფალ რადიკალს მაქსიმალური შთანთქმით 515 - 517 ნმ -ზე, რომლის მეთანოლიანი ექსტრაქტის მეწამული იისფერი შეფერილობა აღდგენის შედეგად იცვლება ღია ყვითლამდე.

ანტიოქსიდანტური აქტიურობის - რადიკალური შებოჭვის აქტიურობის დასადგენად საანალიზო ექსტრაქტის 1 მლ-ს ვუმატებდით 3 მლ-ი DPPH- ის სპირტიან ხსნარს (0,1 mM DPPH – 0,004 გ/100მლ ეთილის სპირტში) და 30 წუთის შემდეგ ვახდენდით საკვლევი ნიმუშის ოპტიკური სიმკვრივის სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრას 515 ნმ-ზე. საკონტროლო ხსნარს წარმოადგენს DPPH-ის ხსნარი, ხოლო ფონს 96% ეთილის სპირტი.

ანტიოქსიდანტური აქტიურობა სტაბილური თავისუფალი რადიკალის (DPPH) 50%-იანი ინჰიბირებით გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

1) $In \% = A_c - A_s / A_c * 100$, სადაც In %-0.1 mM DPPH - ის ინჰიბირებაა (40-60 % ფარგლებში); A_c - 0.1 mM DPPH- ის სპირტიანი ხსნარის აბსორბცია, ხოლო A_s - საანალიზო ექსტრაქტის და 0.1 mM DPPH- ის სპირტიანი ხსნარის აბსორბცია. უშუალოდ პროდუქტის 50%-ანი ინჰიბირების შესაძლებლობის გაანგარიშებას ვახდენდით შემდეგი ფორმულით: 2) $C = m / V * F * 50 / In \%$, სადაც C არის ნიმუშის მგ, რომელიც ახდენს 0.1 mM DPPH - ის 50% ინჰიბირებას; m – აღებული ნიმუშის მასა მილიგრამებში; V– საანალიზო ექსტრაქტის მოცულობა (მლ); F- განზავების ფაქტორი; In %-0.1 mM DPPH-ის ინჰიბირება (40-60% ფარგლებში); 50 % - საანგარიშო ინჰიბირება.

5. საერთო ფლავონოიდების რაოდენობრივი განსაზღვრა - სპექტრალური მეთოდით (AlCl_3 -ის რეაქტივით, ჰესპერიდინზე გადაანგარიშებით). ვილებდით საანალიზო ნიმუშის 5 გრამს (კანის, რბილობისა და გამონაწნეხის შემთხვევაში), ცივ ექსტრაქციას ვახდენდით 50%-იან DMSO/ეთანოლით, ექსტრაქტის მოცულობა მიგვყავდა 100 მლ-მდე. ექსტრაქტის საერთო მოცულობიდან ვილებდით 1 მლ-ს, ვათავსებდით 10 მლ მოცულობის კოლბაში, ვამატებდით 5 მლ H_2O და 0,3 მლ 5% NaNO_2 , ვაყოვნებდით 5 წუთს, შემდეგ ვამატებდით 0,3 მლ 10% AlCl_3 , ვაყოვნებდით 6 წუთს, შემდეგ ვუმატებდით 2 მლ 1N NaOH -ს და განსაზღვრას ვახდენდით 510 ნმ-ზე. კონტროლად ვილებდით შესაბამისი ექსტრაგენტის 1 მლ-ს და გავდიოდით იმავე პროცესს. საჭიროების შემთხვევაში ვახდენდით საანალიზო ნიმუშის შესაბამის განზავებას. წვენის შემთხვევაში - 10 მლ მოცულობის მზომ კოლბაში ვილებდით საანალიზო წვენის 1 მლ-ს და გავდიოდით იმავე გზას.

განსაზღვრის შედეგად მიღებული მონაცემების გადაანგარიშებას ვახორციელებდით ჰესპერიდინის საკალიბრო მრუდზე (სურათი 19). საერთო ფლავონოიდების შემცველობა გამოითვლება ფორმულით [145]:

$$X = (D K V F) * 1000 / m$$

სადაც, X - საერთო ფლავონოიდების შემცველობა, მგ/კგ-ში;

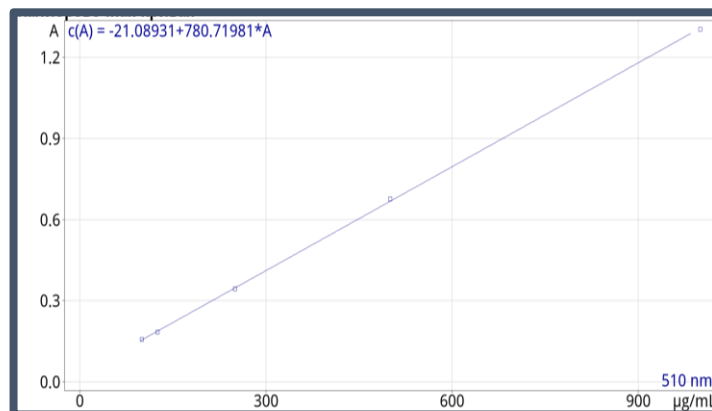
D - ოპტიკური სიმკრივე;

K – ჰესპერიდინზე გადაანგარიშების კოეფიციენტი;

F – განზავების ფაქტორი;

V – ექსტრაქტის საერთო მოცულობა, მლ;

m - საექსტრაქციოდ აღებული ნედლეულის მასა, გ.



სურათი 19. ჰესპერიდინის საკალიბრო მრუდი

6. საერთო ფენოლების რაოდენობა- ფოლინ-ჩიოკალტეუს მეთოდით (Folin-Ciocalteu) (გალის მჟავაზე გადაანგარიშებით):

ფენოლური ნაერთი იჟანგება ფოლინ-ჩიოკალტეუს რეაქტივით. ეს რეაქტივი წარმოადგენს ფოსფოვოლფრამის მჟავასა და ფოსფომოლიბდენის მჟავას ნარევის, რომელიც ფენოლების დაჟანგვის შემდეგ აღდგება ვოლფრამატისა - W_8O_{23} და მოლიბდატის - Mo_8O_{23} ლურჯი ფერის ოქსიდებამდე. მიღებული ლურჯი შეფერილობა შთანთქმის მაქსიმუმს იძლევა 750 ნმ-ის ფარგლებში და პირდაპირპროპორციულია ფენოლების საერთო რაოდენობის. გაზომვებს ვაწარმოებთ სპექტროფოტომეტრზე ხილული დიაპაზონში (750 ნმ) [145];

ანალიზისათვის, კანის, რბილობისა და გამონაწნების შემთხვევაში ვიღებდით საანალიზო ნიმუშის 5 გრამს და ცივ ექსტრაქციას ვახდენდით 50%-იანი DMSO/ეთილის სპირტით. ექსტრაქტის მოცულობა მიგვყავდა 100 მლ-მდე. ექსტრაქტის საერთო მოცულობიდან ვიღებდით 1 მლ-ს, ვუმატებდით 5 მლ გამოხდილ წყალს, 1 მლ ფოლინ-ჩიოკალტეუს რეაქტივს, 10 მლ ნატრიუმის კარბონატის ხსნარს და მოცულობა გამოხდილი წყლით მიგვყავდა ნიშან-ხაზამდე, კარგად ვურევდით და ვაყოვნებდით 1 საათი რეაქციის სტაბილიზაციისათვის. განსაზღვრას ვაწარმოებდით 750 ნმ-ზე 1სმ სისქის კიუვეტით. კონტროლად აღებულია შესაბამისი ექსტრაგენტი.

წვენის შემთხვევაში - 25 მლ მოცულობის მზომ კოლბაში ვიღებდით საანალიზო წვენის 1 მლ-ს და გავდიოდით იმავე გზას.

საერთო ფენოლების შემცველობა გამოითვლება ფორმულით:

$$X = (D K V F) * 1000 / m$$

სადაც, X - საერთო ფენოლების შემცველობა, მგ/კგ-ში;

D - ოპტიკური სიმკრივე;

K – გალის მჟავაზე გადაანგარიშების კოეფიციენტი;

F – განზავების ფაქტორი;

V – ექსტრაქტის საერთო მოცულობა, მლ;

m - საექსტრაქციოდ აღებული ნედლეულის მასა, გ.

7. ჯამური მონომერული ანტოციანების განსაზღვრა pH დიფერენცირებული მეთოდით (AOAC Official Method 2005):

მონომერული ანტოციანები შექცევადად იცვლიან ფერს pH-ის ცვლილების შესაბამისად. როგორც წესი შეფერილი ოქსონიური ფორმა არსებობს pH 1.0-ის შემთხვევაში, ხოლო უფერული ჰემიკეტალური ფორმა pH 4.5-ის დროს.

520 ნმ-ზე შთანთქმის მაჩვენებლებს შორის არსებული სხვაობა პროპორციულია პიგმენტების კონცენტრაციისა. მიღებული შედეგების გადაანგარიშება ხდება ციანიდინ -3 – მონოგლუკოზიდზე [107].

მონომერული ანტოციანებისაგან განსხვავებით დეგრადირებული ანტოციანების შეფერილობა არის მედეგი pH-ის ცვლილების მიუხედავად. შესაბამისად, ამ მეთოდის საშუალებით არ ხდება მათი განსაზღვრა, რადგანაც ისინი შთანთქმებიან როგორც pH 4,5-ის, ასევე pH 1,0-ის შემთხვევაშიც.

მონომერული ანტოციანების განსაზღვრისათვის ვიყენებით ბუფერულ ხსნარებს:

pH 1,0 ბუფერი (კალიუმის ქლორიდი 0,025 M) - ბუფერული ხსნარის დასამზადებლად ერთი ლიტრი მოცულობის საზომ კოლბაში ვათავსებდით კალიუმის ქლორიდის 1,86 გრამს, ვამატებდით 980 მლ გამოხდილ წყალს და მარილმაჟავას საშუალებით ხსნარის pH მიგვყავდა ერთამდე. შემდეგ კოლბის მოცულობა წყლით მიგვყავდა ნიშანხაზამდე.

pH 4,5 ბუფერი (ნატრიუმის აცეტატი 0,4 M) - ბუფერული ხსნარის დასამზადებლად ერთი ლიტრი მოცულობის საზომ კოლბაში ვათავსებდით ნატრიუმის აცეტატის 54.43გ, ვამატებდით 960 მლ გამოხდილ წყალს და მარილმაჟავას საშუალებით ხსნარის pH მიგვყავდა 4,5 – მდე. შემდეგ კოლბის მოცულობა წყლით მიგვყავდა ნიშანხაზამდე.

საანალიზოდ ვიღებდით საანალიზო ნიმუშს 1-დან 5 გრამამდე და ექსტრაქციას ვახდენდით 45%-ანი ეთილის სპირტით. ექსტრაქტის მოცულობა მიგვყავდა 50 ან 100 მლ-მდე ექსტრაქციის ხარისხის შესაბამისად. ექსტრაქტის საერთო მოცულობიდან ორ სინჯარაში ვიღებდით ექსტრაქტის 1-1 მლ და ვამატებდით ბუფერული ხსნარების 4-4 მლ. ერთ სინჯარაში ვამატებდით 0,025 M

კალიუმის ქლორიდს, ხოლო მეორეში 0,4 M ნატრიუმის აცეტატს, 20 წთ-ის შემდეგ 520 ნმ და 700 ნმ-ზე ვსაზღვრავდით საანალიზო ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს.

8. კაროტინოიდების განსაზღვრა სპექტროფოტომეტრული მეთოდით [85];
9. საერთო პექტინის განსაზღვრა კარბაზოლით სპექტრალური მეთოდით; (AOAC Official Method);
10. წყლისა და მშრალი ნივთიერების განსაზღვრა – სტანდარტული, თერმოგრავიმეტრიული მეთოდით (AOAC Official Method);
11. შაქრიანობის განსაზღვრა - რეფრაქტომეტრული მეთოდით (AOAC Official Method);
12. pH განსაზღვრა პოტენციომეტრიული მეთოდით (AOAC Official Method);
13. ტიტრული მჟავიანობის (საერთო მჟავიანობის) განსაზღვრა-პოტენციომეტრული გატიტრის მეთოდით (AOAC Official Method) : საერთო მჟავიანობა წარმოადგენს ტიტრული მჟავების ჯამს, რომლებიც იტიტრება pH – 8,1 - მდე მიყვანისას ტუტის სტანდარტული ხსნარით (1N. NaOH). განსაზღვრამდე ვახდენდით პოტენციომეტრის სიზუსტის შემოწმებასა და საჭიროების შემთხვევაში დაკალიბრებას pH-ის განსაზღვრისას აღწერილი მეთოდით.

სტატისტიკური ანალიზი: თითოეულ მონაცემზე გამოთვლილი იქნა სტანდარტული ცდომილება Excel-ის პროგრამის გამოყენებით. სარწმუნოების კოეფიციენტი $p \leq 0.05$.

თავი 3. დასავლეთ საქართველოში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის ტექნიკური მახასიათებლები და წვენი ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები

ჩვენ შევისწავლეთ როგორც ადგილობრივი მანდარინ უნშიუსა და ვაშინგტონ ნაველის ნაყოფები, ასევე რეინტროდუცირებული მანდარინისა (10 ჯიში) და ფორთოხლის (4 ჯიში) ნაყოფები.

ნაყოფები მრგვალი ფორმისაა, ხასიათდებიან მოყვითალო-მომწვანო ფერით, მოტკბო-მომჟავო და ტკბილი გემოთი. ოკუცუ ვასეს, მუკოიამასა და ივასაკის

ნაყოფები შედარებით დიდი ზომისაა და მათი საშუალო მასა 91-100გ, ხოლო იურა ვასეს ნაყოფები მასით ყველაზე პატარაა - 45 გ, მაგრამ ხასიათდება კარგი ორგანოლექტიკური მაჩვენებლებით (ცხრილი №3). კვლევისათვის აღებული იყო 1კგ ნიმუში და განისაზღვრა მათი ორგანოლექტიკური და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები: ნაყოფის ზომა, ფერი, ფორმა, მასა, მოცულობა, წვენის გამოსავალი, აქტიური მჟავიანობა (pH), ტიტრული მჟავიანობა, მშრალი ნივთიერება (Brix), შაქარმჟავა ინდექსი (სურათი 20).

მანდარინის ნაყოფების ტექნიკური მახასიათებლები

ცხრილი №3

ნიმუშის დასახელება	მანდარინის ნაყოფის ტექნიკური მაჩვენებლები						
	გემო	ფერი	ფორმა	ზომა,მმ		მასა ერთი ცალის, გ	მოცულობა ერთი ცალის, მლ
				სიგრძე	სიგანე		
ტაგუჩი ვასე	მოტკბო-მომჟავო	ყვითელი	მრგვალი	42.33±0.51	51.33±0.62	80±0.76	86±0.82
ოკუცუ ვასე	მოტკბო	ყვითელი	მრგვალი	65.08±0.78	75.80±0.91	91±0.86	95±0.83
მიაგავა ვასე	მომჟავო	მოყვითალო-მომწვანო	მრგვალი	50.23±0.60	67.69±0.81	87±0.83	91±0.77
ივასაკი	მოტკბო	მოყვითალო	მრგვალი	73.13±0.88	100.22±1.2	100±0.95	108±0.92
იურა ვასე	ტკბილი	ყვითელი	მრგვალი	40.73±0.49	51.55±0.62	45±0.43	49±0.67
ნანკანი-20	მომჟავო-მოტკბო	ყვითელი, ლაქებით	მრგვალი	43.95±0.53	58.84±0.71	85±0.81	89±0.80
მუკოიამა	მომჟავო	მომწვანო-მოყვითალო	მრგვალი	60.58±0.73	74.01±0.89	96±0.91	103±0.87
სატსუმა	მომჟავო-მოტკბო	მოყვითალო	მრგვალი	66.36±0.80	70.78±0.85	81±0.77	87±0.73
ტიახარა	მომჟავო	მოყვითალო მომწვანო	მრგვალი	57.23±0.69	67.36±0.81	79±0.75	85±0.71
კლემენულისი	მომჟავო-მოტკბო	მომწვანო-მოყვითალო	მრგვალი	52.39±0.63	57.90±0.69	86±0.82	92±0.77
უნშიუ	მომჟავო-მოტკბო	მოყვითალო-მომწვანო	მრგვალი	55.34±0.66	60.21±0.72	98±0.93	104±0.92



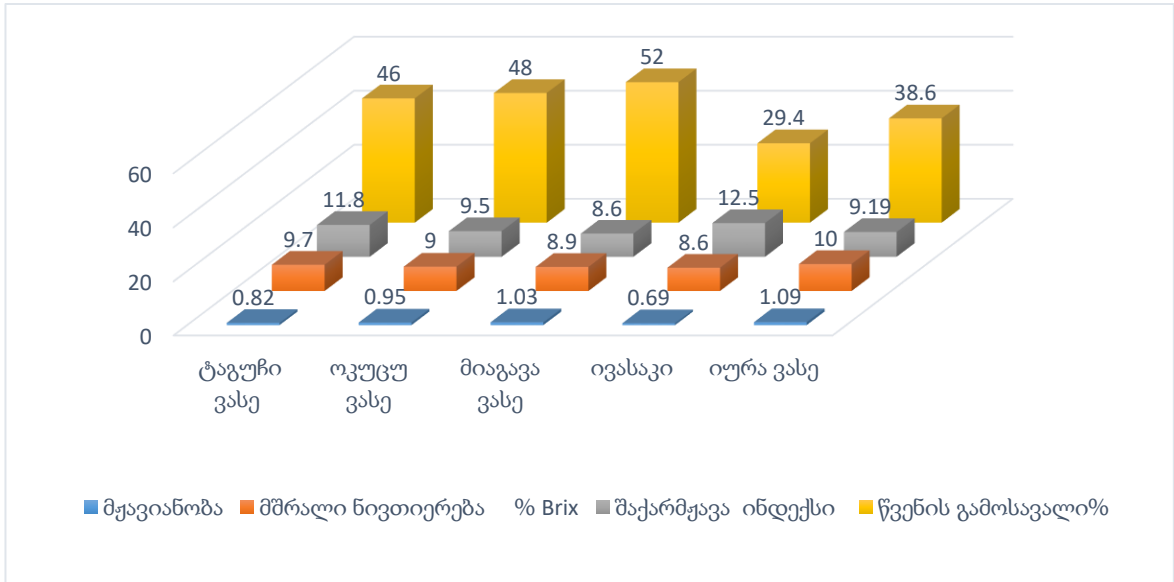
სურათი 20. მანდარინის ნაყოფის მასა

მანდარინის ნაყოფებიდან წვენი გამოსავალმა შეადგინა 29,2 – 58,0 %, კერძოდ ყველაზე დაბალია მაჩვენებელი ივასაკის ნაყოფიდან 29,2 % და მაღალია ნანკანი - 20 ის შემთხვევაში (58 %).

დიაგრამებზე №1, №2-ზე წარმოდგენილია სამი წლის (2016–2018) საშუალო მონაცემები (როგორც საგვიანო, ისე საადრეო). ტაგური ვასეს, ნანკანი-20-ს, სატსუმას, ტიახარა უნშიუს, ივასაკისა და კლემენტულესის ნიმუში გამოირჩეოდა მშრალი ნივთიერებების მაღალი (9,7 – 10,2 %) და ტიტრული მჟავების დაბალი შემცველობით (0,59 – 0,96 %), რაც განსაზღვრავს შაქარმჟავა ინდექსის მაღალ მაჩვენებელს (10,1 – 17,28) და შესაბამისად მანდარინის ნაყოფის ხარისხს. ყოველივე ეს კი ჩვენში წარმოებულ მოსავალს მისაღებს ხდის ევროპული ბაზრისათვის. ხოლო მუკოიამასა და მიაგავა ვასეს წვენში ტიტრული მჟავიანობის მაღალი კონცენტრაცია (1,22 და 1,03 %) განაპირობებს შაქარმჟავა ინდექსის დაბალ მაჩვენებელს (8,03 – 8,6), რაც არ არის შესაბამისობაში სტანდარტთან (ბაზრის მოთხოვნა). რაც შეეხება ადგილობრივ უნშიუს ტიტრული მჟავიანობა 1%-ია, ხოლო შაქარმჟავა ინდექსი 9-ზე მეტი .

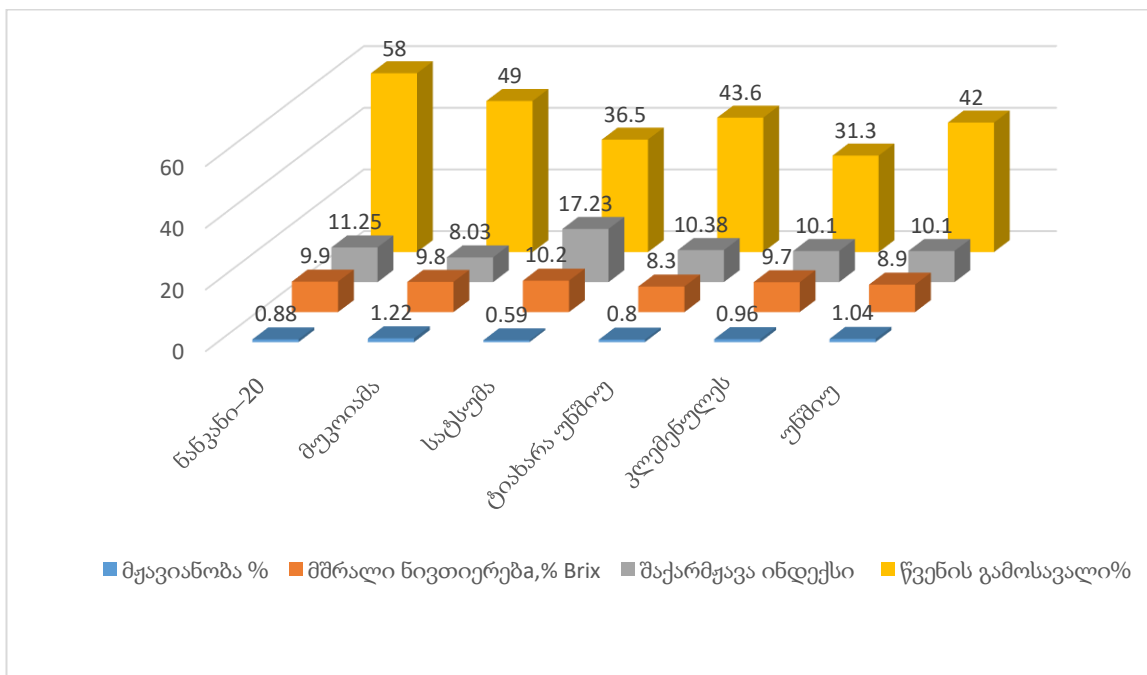
2016 - 2018 წლების მანდარინი სატსუმას საადრეო ჯიშების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები

დიაგრამა №1



2016 - 2018 წლების მანდარინი სატსუმას საგვიანო ჯიშების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები

დიაგრამა №2



ფორთოხლის ნაყოფები მომრგვალო, მოგრძო-ოვალური ფორმის, მოყვითალო-ნარინჯისფერი იყო, მომჟავო-მოტკბო გემოთი. ნაყოფის საშუალო მასა შედარებით დიდი აქვს ფუკუმოტოსა (208გ) და სანგვინელის (224გ) ნაყოფებს, ხოლო დანარჩენი ნაყოფების მასები თითქმის თანაბარია (182გ-195გ) (ცხრილი №4).

ფორთოხლის ნაყოფების ტექნიკური მახასიათებლები

ცხრილი №4

№	ნიმუშის დასახელება	ფორთოხლის ნაყოფის ტექნიკური მაჩვენებლები						
		გემო	ფერი	ფორმა	ზომა,მმ		მასა ერთი ცალის, გ	მოცულობა ერთი ცალის, მლ
					სიგრძე	სიგანე		
1	ვალენსია დელტა	მოტკბო-მომჟავო	მოყვითალო-მომწვანო	მრგვალი	69.3±0.83	75.7±0.91	192±1.82	200±1.90
2	სეიკე ნაველი	მოტკბო-მომჟავო	ნარინჯისფერი	მოგრძო-ოვალური	73±0.88	70±0.84	195±1.85	204±1.80
3	ნაველი	მოტკბო-მომჟავო	მოყვითალო-მომწვანო	მოგრძო-ოვალური	80±0.96	86±1.03	182±1.73	189±1.69
4	ფუგუმოტო ნაველი	მოტკბო-მომჟავო	ნარინჯისფერი	მომრგვალო	70±0.84	71±0.85	208±1.98	212±1.94
5	სანგვინელი	მოტკბო-მომჟავო	მწვანე-მოყვითალო ელფერით	ოვალური	73.3±0.88	63.8±0.77	224±2.13	230±2.19

ფორთოხლის ნიმუშებისგან მშრალი ნივთიერებების მაღალი (9.2%) და ტიტრული მჟავიანობის დაბალი შემცველობით ხასიათდება ფუკუმოტო. ხოლო მშრალი ნივთიერების შედარებით დაბალი და მჟავიანობის მაღალი მაჩვენებლით ხასიათდება ვალენსია დელტა-8.1%, შესაბამისად, დაბალია შაქარმჟავა ინდექსის რაოდენობა, რაც აისახება მის გემურ თვისებებზე. მაღალია წვენის გამოსავალი ფუკუმოტოს შემთხვევაში (54 %), დანარჩენი ნიმუშები კი გამოირჩევიან წვენის გამოსავლიანობის თითქმის თანაბარი რაოდენობით (45-48 %) (დიაგრამა N3, სურათი 21).

ნაყოფის ქიმიური შემცველობა დამოკიდებულია მთელ რიგ ფაქტორზე, მათ შორის კლიმატურ პირობებზე. კერძოდ, ნაყოფის ვეგეტაციისას, დამწიფების პროცესში არსებული ტემპერატურული რეჟიმი მნიშვნელოვნად მოქმედებს, როგორც შაქრების დაგროვებაზე, ასევე მჟავიანობის შემცირებაზე.

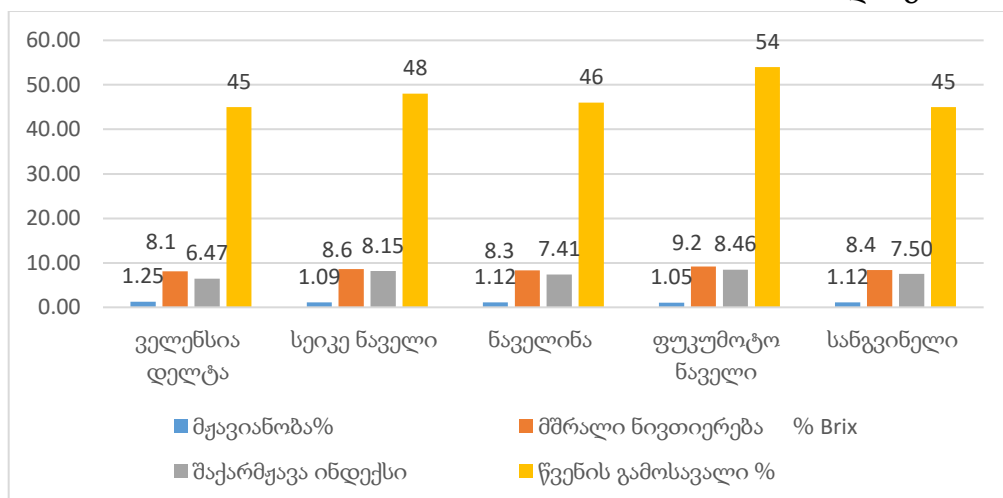


სურათი 21. ფორთოხლის წვენის გამოსავალი

როგორც დაკვირვების შედეგებმა გვიჩვენა, 2016–2018 წლებში შეგროვილი ნიმუშების წვენებში Brix მნიშვნელოვნად არ განსხვავდებოდა. ტიტრული მჟავიანობა მაღალი იყო ფორთოხლის წვენში, ვიდრე მანდარინის წვენში. მანდარინის საადრეო ჯიშებიდან შაქარმჟავა ინდექსი დაბალი იყო მიაგავა ვასეს წვენში - 8,6%, საგვიანო ჯიშებიდან მუკოიამაში - 8,03%, რაც პირდაპირ კავშირშია მაღალ მჟავიანობასთან. (ტიტრული მჟავიანობის მაღალი მაჩვენებელი საადრეო ჯიშებიდან მიაგავა ვასეს წვენში 1%-ია, ხოლო საგვიანო ჯიშებისგან მუკოიამას წვენში - 1,22%) (დიაგრამა №3).

ფორთოხლის სხვადასხვა ჯიშების საშუალო ფიზიკურ - ქიმიური მახასიათებლები სამი სეზონის განმავლობაში

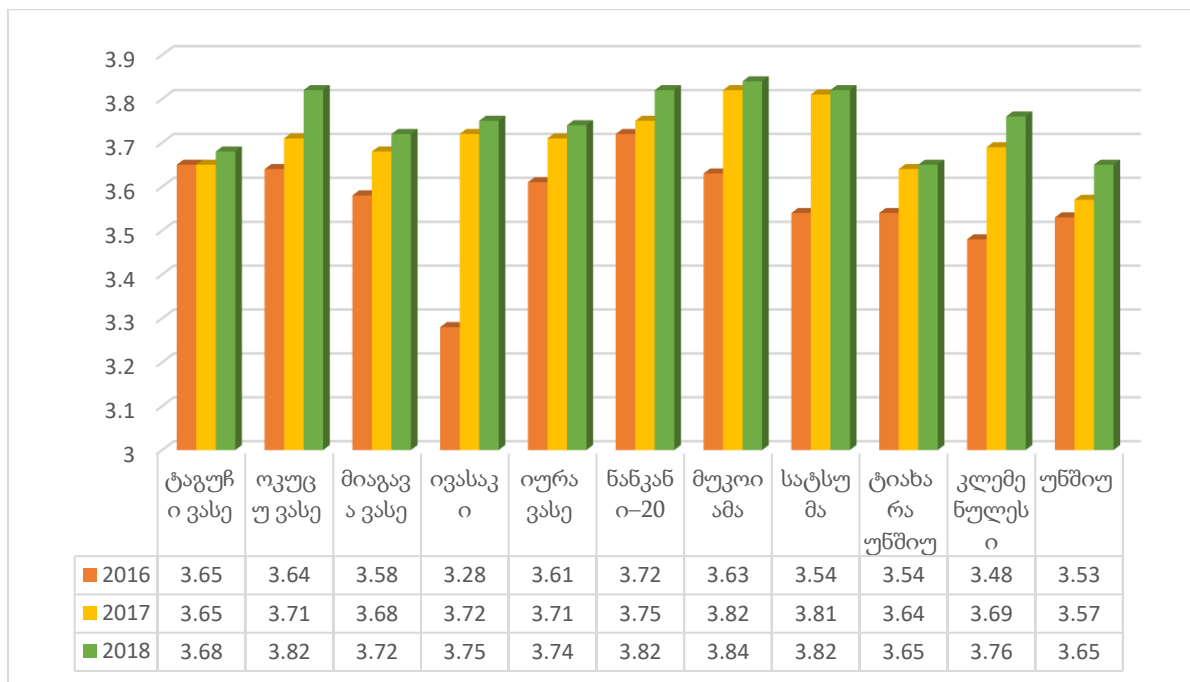
დიაგრამა №3



შაქარმჟავა ინდექსის მაღალი მაჩვენებელი, როგორც ციტრუსის ნაყოფის ხარისხის ერთ-ერთი მთავარი მახასიათებელი მიუთითებს მანდარინის მაღალ ხარისხზე. აღმოჩნდა, რომ pH-ის მაჩვენებელი იცვლება სეზონებს შორის (2016-2018) და ასევე ჯიშებს შორის. 2018 წლის შემოდგომაზე აღებული ნიმუშების უმრავლესობაში pH უფრო მაღალი იყო, ვიდრე 2016 წელს. ეს შეიძლება მიუთითებდეს იმაზე, რომ სეზონური განსხვავებები გავლენას ახდენს პარამეტრებზე, როგორცაა ხილის pH. გარდა ამისა, ცხადია, რომ ციტრუსის წვენის ამ მახასიათებლებისათვის მიღებული შედეგების ცვალებადობაში, ჯიშებს შორის სხვაობა უფრო მეტ როლს ასრულებს, ვიდრე სეზონური განსხვავებები (დიაგრამა №4)

სხვადასხვა ჯიშის მანდარინის წვენში აქტიური მჟავიანობის მაჩვენებელი 2016– 2018 წლებში

დიაგრამა №4



თავი 4. ჰესპერიდინის და სხვა ფლავონების ექსტრაქციის ოპტიმიზაცია და მეთოდის მოდიფიცირება ციტრუსოვანთა ნედლეულთან მიმართებაში

დღეისათვის არ არსებობს ვალიდირებული მეთოდიკა ფლავონოიდური გლიკოზიდების განსაზღვრის დროს ექსტრაგენტის გამოყენებასთან დაკავშირებით [70,72,116,133].

ექსტრაქციის პირობების დასადგენად გამოყენებული იყო ჩვენ ხელთ არსებული სტანდარტული ჰესპერიდინი (Sigma-Aldrich), ასევე ჩვენ მიერ მიღებული და გადაკრისტალებული ნაერთები. ექსტრაქციის ოპტიმალური პირობების დასადგენად აღებული იყო თითო მგ ჰესპერიდინი და სხვადასხვა გამხსნელი: ეთანოლი, ეთანოლში DMSO-ს (დიმეთილსულფოქსიდი) სხვადასხვა კონცენტრაციის (10, 20, 30, 40 და 50%-იანი) ხსნარები და ულტრაბგერითი დამუშავებით. ჰესპერიდინის სრული ხსნადობის დასადგენად ჩატარდა მიღებული ხსნარების UV სპექტრის სკანირება და UPLC-PDA-MS ანალიზი (ცხრილი №5).

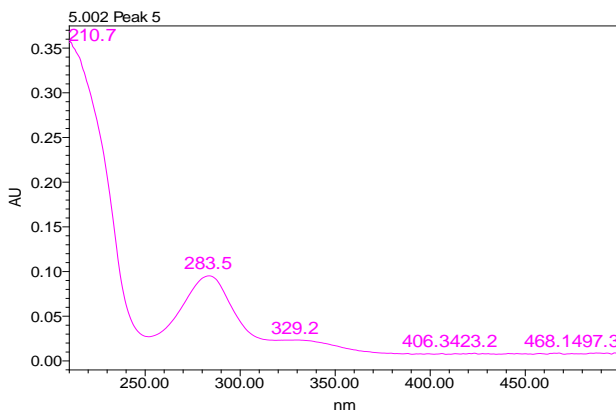
ჰესპერიდინის ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელში UPLC-PDA-MS და UV სპექტრის მახასიათებლები

ცხრილი №5

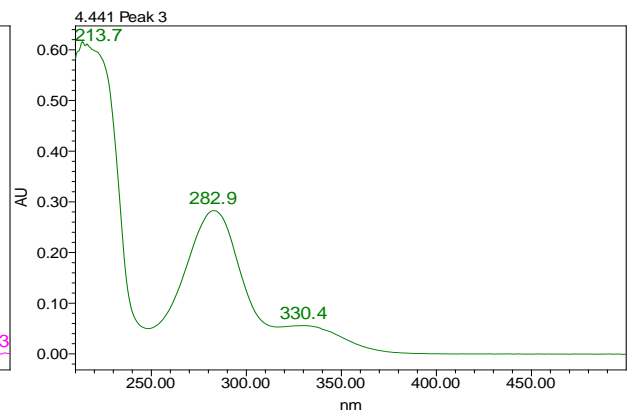
დასახელება	ექსტრაქცია	შეკავების დრო	პიკის ფართობი	რაოდ. მგ/მლ	%	λ მაქს. 283 ნმ
ჰესპერიდინი 1	1.04 მგ/მლ +96%ეთანოლი	5,054	4777205	0,269	31,64	0,1
ჰესპერიდინი 2	1.03მგ/მლ+20%DMSO/ეთანოლი	4,739	9053003	0,509	59,95	0,3
ჰესპერიდინი 3	1.03მგ/მლ+30%DMSO/ეთანოლი	4,743	10226226	0,575	67,72	1,3
ჰესპერიდინი 4	1.11მგ/მლ+50%DMSO/ეთანოლი	4,749	10559702	0,594	84,68	1,7
ჰესპერიდინი 5	1.11მგ/მლ+50%DMSO/ეთანოლი ულტრაბგერითი აბაზანა	4,745	15100697	0,849	100,00	2,1

ჰესპერიდინის ხსნადობა წყალში პრაქტიკულად არ შეიმჩნევა. ხსნარზე 96%-იანი სპირტის დამატება ხსნადობას ზრდის, მაგრამ ეს შედეგი ჯერ კიდევ ძალიან მცირეა, რადგან პრეპარატის აღებული 1 მგ მასიდან მხოლოდ 30-35 %-მდე იხსნება

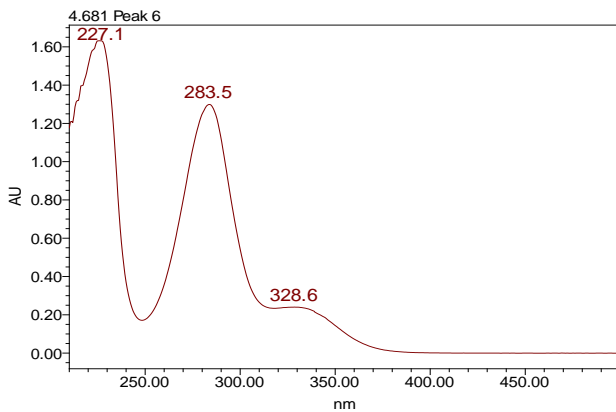
(0.27 მგ/მლ; შთანთქმა 283 ნმ-ზე -0.1 -ია) (სურათი 22). გამხსნელში წყლის ნაცვლად 20%-იანი DMSO/ეთანოლის დამატება, ჰესპერიდინის ხსნადობას მნიშვნელოვნად ზრდის - 60%-მდე (0.51 მგ/მლ, შთანთქმა 283 ნმ-ზე 0.3-ია) (სურათი 23), ხსნარში 30% DMSO/ეთანოლის კი 70%-მდე ზრდის მაჩვენებლებს (0.57 მგ/მლ, შთანთქმა 283 ნმ-ზე -1.3)(სურათი 24), 40%-იანი DMSO/ეთანოლის 75%-მდე, 50 %-იანი DMSO/ეთანოლის დამატება კი მაჩვენებელს 85%-მდე (0.59მგ/მლ, შთანთქმა 283 ნმ-ზე -1.7) (სურათი 25), ხოლო 50% DMSO/ეთანოლის და გამოყენებისას ხსნარის ულტრაბგერით აბაზანაში დამუშავებისას მიიღება სრული ხსნადობა (0.85მგ/მლ, შთანთქმა 283 ნმ-ზე 2.0-ზე მეტი)(სურათი 26). მიღებული შედეგებით გაკეთდა დასკვნა, რომ საუკეთესო შედეგი მიიღება ნიმუშის 50%-იანი DMSO/ეთანოლის ულტრაბგერითი დამუშავებით.



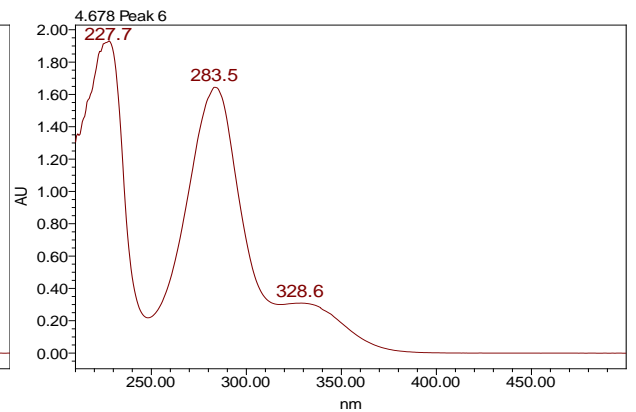
სურათი 22. ჰესპერიდინი 1, სპექტრი 210-500 ნმ



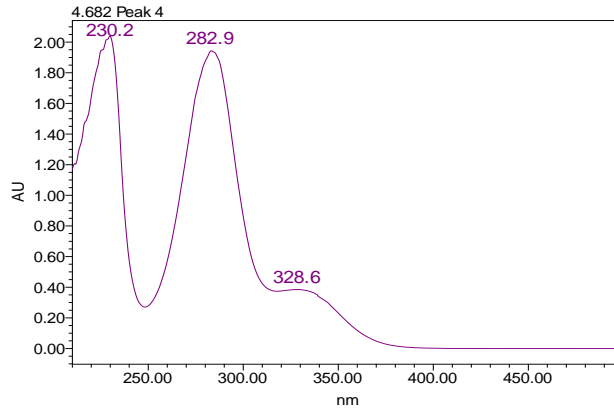
სურათი 23. ჰესპერიდინი 2, სპექტრი 210-500 ნმ



სურათი 24. ჰესპერიდინი 3, სპექტრი 210-500 ნმ



სურათი 25. ჰესპერიდინი 4, სპექტრი 210-500 ნმ



სურათი 26. ჰესპერიდინი 5, სპექტრი 210-500 ნმ

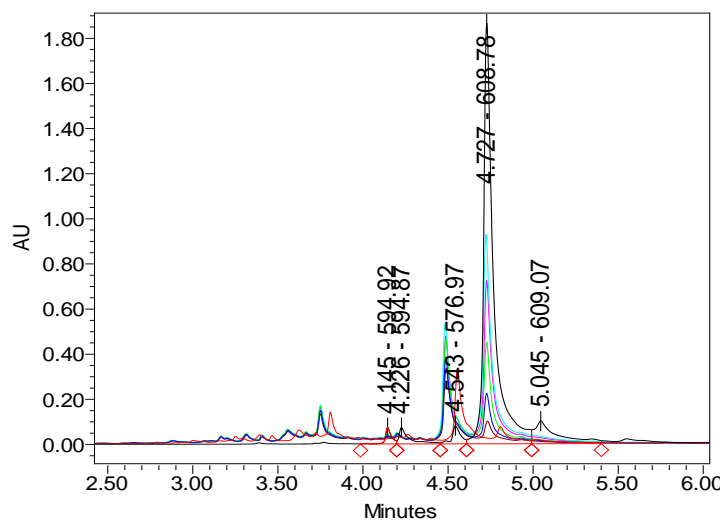
კვლევები ჩატარდა მანდარინის წვენების კვლევის ოპტიმაზაციისათვის. წვენი აუცილებლად შეიცავს შეწონილ ნაწილაკებს და მისი დამუშავების სხვადასხვა მეთოდი იძლევა განსხვავებულ შედეგებს. კვლევის დროს ცენტრიფუგირების და ნალექის მოცილების სხვა საშუალებების გამოყენება არ იძლევა ფენოლური ნაერთების შემცველობის რეალურ სურათს, რადგანაც ფლავონოიდური გლიკოზიდების, მათ შორის ჰესპერიდინის ძირითადი ნაწილი სწორედ შეწონილ კოლოიდურ ნაწილაკებშია [112,114,118]. მანდარინის წვენში ჰესპერიდინის შემცველობის დასადგენად შევადარეთ 5 ვარიანტი: 1- მანდარინის წვენი; 2- მანდარინის წვენი DMSO/წყალი (1/1); 3-მანდარინის წვენი ეთანოლი; 4-მანდარინის წვენი DMSO/ეთანოლი (1/1); 5- მანდარინის წვენი DMSO/ეთანოლი (1/1) ულტრაბგერითი აბაზანა (ცხრილი №6).

მანდარინის წვენში ჰესპერიდინის შემცველობა

ცხრილი №6

#	ნიმუში	შეკვების დრო	პიკის ფართობი	რაოდენობა მგ/მლ
1	მანდარინის წვენი	4,727	802306	0,09
2	მანდარინის წვენი+ DMSO/წყალი (1/1)	4,731	1391705	0,30
3	მანდარინის წვენი+ ეთანოლი	4,735	1326592	0,29
4	მანდარინის წვენი+ 50% DMSO/ეთანოლი	4,727	4187768	0,92
5	მანდარინის წვენი+ 50% DMSO/ეთანოლი ულტრაბგერითი აბაზანა	4,718	4416754	0,97

მანდარინის წვენის ანალიზისას ყოველგვარი დანამატის გარეშე მხოლოდ ცენტრიფუგირებით და გაფილტვრით, ჰესპერიდინის შემცველობა მხოლოდ 0,09 მგ/მლ-შია. მანდარინის წვენზე DMSO/წყალის (1/1) დამატებით ეს მაჩვენებელი მნიშვნელოვნად მატულობს და 0,3 მგ/მლ შეადგინა; მანდარინის წვენზე 96 %-იანი ეთანოლის დამატებით მაჩვენებელი უმნიშვნელოდ იცვლება 0,29 მგ/მლ; 50%-იანი DMSO/ეთანოლი ნარევის დამატებით ჰესპერიდინის შემცველობა 3-ჯერ მეტია (0,92 მგ/მლ), ხოლო მანდარინის წვენზე 50% -იანი DMSO/ეთანოლის დამატებით ულტრაბგერით აბაზანაში დამუშავებით ჰესპერიდინის შემცველობის მაჩვენებელი 0,97 მგ/მლ შეადგენს (სურათი 27).



სურათი 27. მანდარინის წვენის ჰესპერიდინის ქრომატოგრამა QDa Negative(-) SIR
Ch21 609.00Da

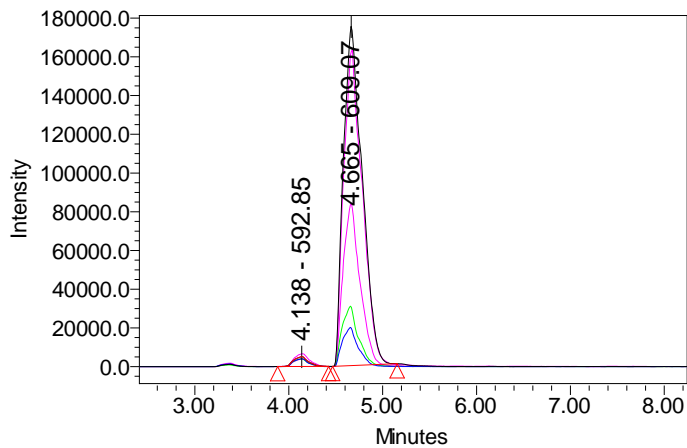
ასევე საინტერესო იყო დაგვედგინა ფლავონოიდური გლიკოზიდების სრული ექსტრაქციის პირობა ციტრუსის სხვა ნაწილებიდან (კანი, რბილობი, გამონაწნეხი). ჰესპერიდინის და სხვა ფლავონების შემცველობის დასადგენად შევადარეთ 5 ვარიანტი: 1- მანდარინის კანის ექსტრაქცია წყლით, 2-მანდარინის კანი DMSO/წყალი (1/1), 3--მანდარინის კანი 96%-იანი ეთანოლი, 4- მანდარინის კანი 50%-იანი DMSO/ეთანოლი, 5- მანდარინის კანი 50%-იანი DMSO/ეთანოლი ულტრაბგერითი აბაზანა (ყველა შემთხვევაში თანაფარდობა ნიმუშსა და გამხსნელს შორის იყო 1:10) (ცხრილი №7).

მანდარინის კანში ჰესპერიდინის შემცველობა

ცხრილი №7

#	ნიმუშის ექსრაქცია	შეკავების დრო	ფართობი	რაოდენობა მგ/კგ ნედლ მასაზე გადაანგარიშებით
1	მანდარინის კანი+წყალი	4,654	237383	124,43
2	მანდარინის კანი+ DMSO/წყალი (1/1)	4,663	1052559	510,25
3	მანდარინის კანი+ ეთანოლი	4,654	374670	247,84
4	მანდარინის კანი +50%DMSO/ეთანოლი	4,668	2266385	1386,12
5	მანდარინის კანი+ 50%DMSO/ეთანოლი ულტრაბგერითი აბაზანა	4,665	2434763	1397,61

მიღებული შედეგებით დადგინდა, რომ ნიმუშებზე 50%-იანი DMSO/ეთანოლის დამატებით ულტრაბგერით აბაზანაში დამუშავებით ჰესპერიდინის შემცველობის მაქსიმალურ მაჩვენებელი მიიღება და ეს ოპტიმალურ პირობად მივიჩნიეთ (სურათი 28).



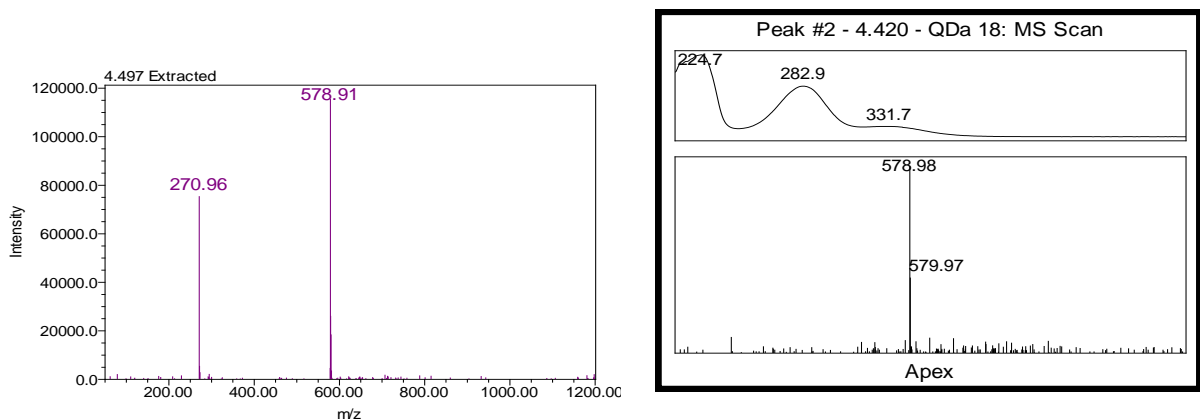
სურათი 28. მანდარინის კანის ჰესპერიდინის ქრომატოგრამა სხვადასხვა გამხსნელით დამუშავებისას

თავი 5. აჭარაში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის ქიმიური შემადგენლობის თვისობრივი კვლევა UPLC PDA-MS დეტექტორით

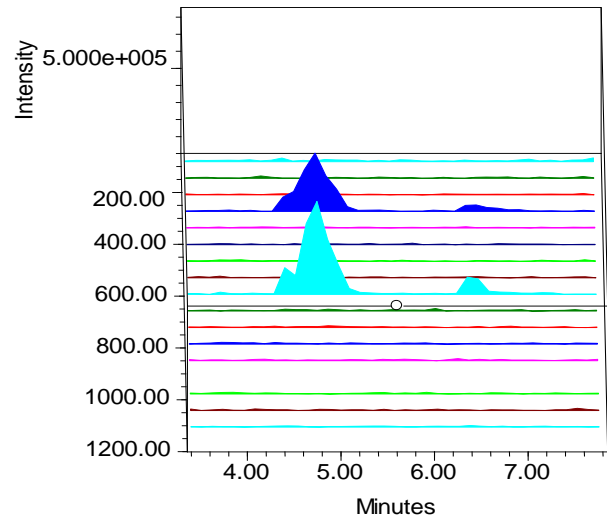
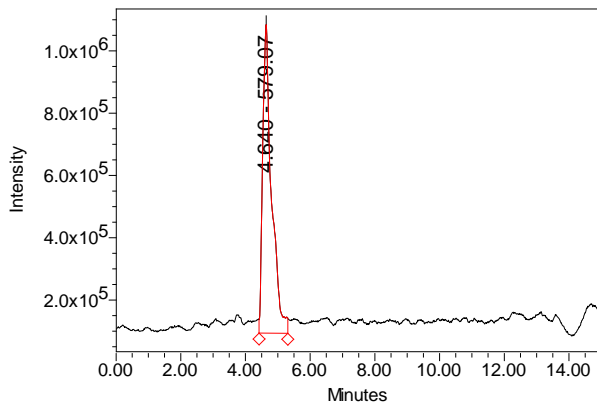
5.1 ფენოლურ ნაერთთა კვლევა

ციტრუსოვანთა ნაყოფების ინდივიდუალური ნაერთების გამოყოფა ხდებოდა სვეტის ქრომატოგრაფიებით, ასევე პრეპარატიული მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიების მეთოდით, ულტრაიისფერი, რეფრაქტომეტრული ინდექსის დეტექტორების მეშვეობით, ხოლო იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებული იყო ულტრა ეფექტური სითხური ქრომატოგრაფირება (UPLC) მას (MS) და ფოტოდოდური მატრიცული (PDA) დეტექტორი. ნაერთების რაოდენობრივი ანალიზი ჩატარდა UPLC-PDA-MS, HPLC-UV, IR, Conductivity დეტექტორების მეთოდის გამოყენებით [66,74,88,].

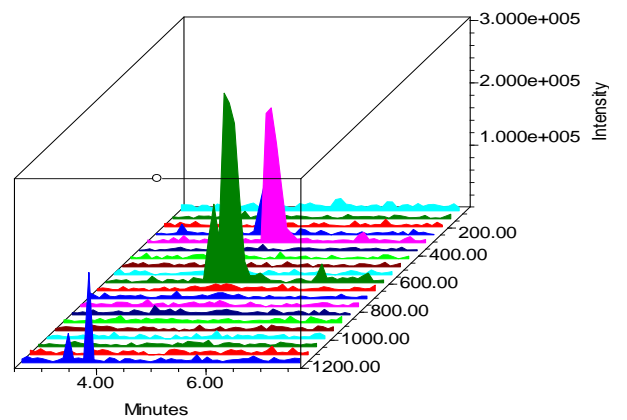
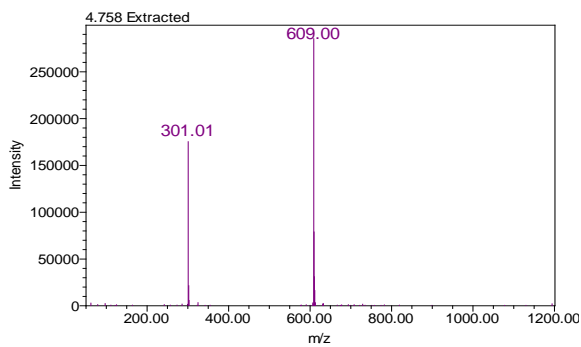
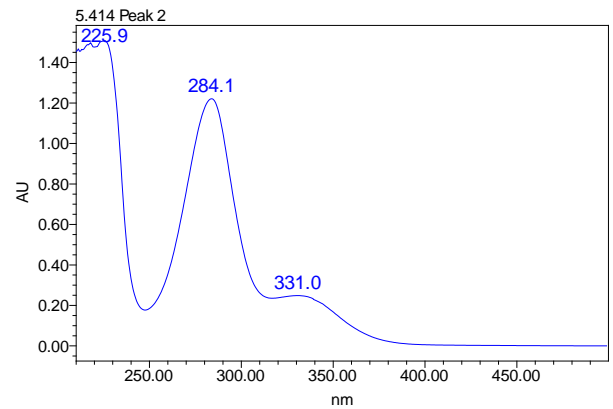
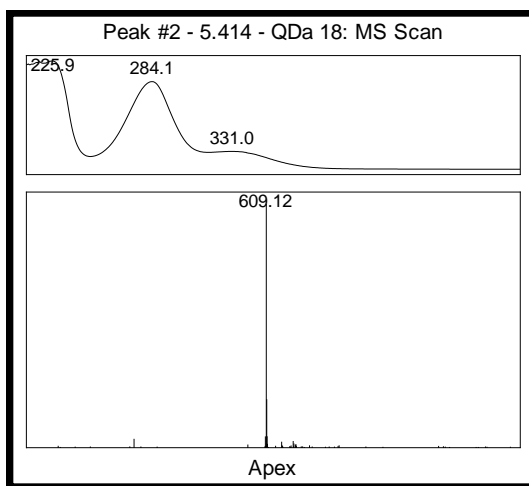
ნივთიერებათა იდენტიფიკაციისა და რაოდენობრივი ანალიზისათვის გამოყენებული იქნა ჩვენ ხელთ არსებული სტანდარტული ნაერთები (ჰესპერიდინი, ნარინგინი) და ნივთიერებათა მასის <https://metlin.scripps.edu> თავისუფალი ბაზა, ასევე რეცენზირებული ლიტერატურული გამოცემების მონაცემები (სურათი 29–31).



სურათი 29. სტანდარტული ნარინგინის UPLC-PDA-MS სპექტრი



სურათი 30. სტანდარტული ნარინგინის LC-MS საერთო ქრომატოგრამა და 3D ფორმატი

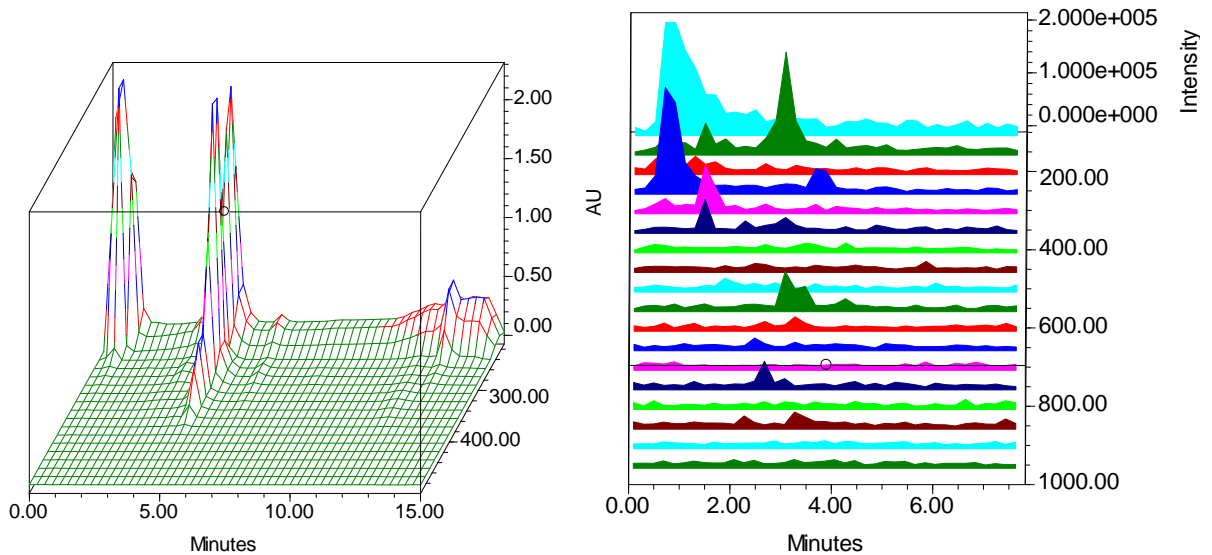


სურათი 31. სტანდარტული ჰესპერიდინის UPLC-PDA-MS სპექტრი შთანთქმის max 284.1, ქრომატოგრამა 3D ფორმატით

ქრომატოგრაფიულ დაყოფამდე ვახდენდით ნიმუშის მომზადებას ქრომატოგრაფირებისათვის მყარ ფაზოვანი ექსტრაქციით, რაც მოიცავს ნიმუშის გატარებას სვეტზე (C18 Waters). ნიმუშების დატანამდე ვახდენდით სვეტის აქტივაციას მეთანოლით. შემდეგ გააქტიურებულ სორბენტს ვაწონასწორებდით გამობდილი წყლით. მხოლოდ ამის შემდეგ დაგვქონდა კარტრიჯზე ნიმუში ვაკუუმის მეშვეობით. შემდეგ ეტაპზე ხდებოდა სორბენტზე დარჩენილი არაფენოლური კომპონენტების მოცილება წყლით. დაკონცენტრირებული ნივთიერებების ელუირებას ვახდენდით მეთანოლით. შესაძლებელი გახდა რამდენიმე ნაერთის იდენტიფიკაცია.

ნაერთების იდენტიფიკაციისათვის მნიშვნელოვანია მათი ფრაგმენტაცია და ასევე მათი მასების ცვლილება (იონთა მიმატების ხარჯზე) და შთანთქმის მაქსიმუმების მნიშვნელობა UV არეში [90,114,116-118].

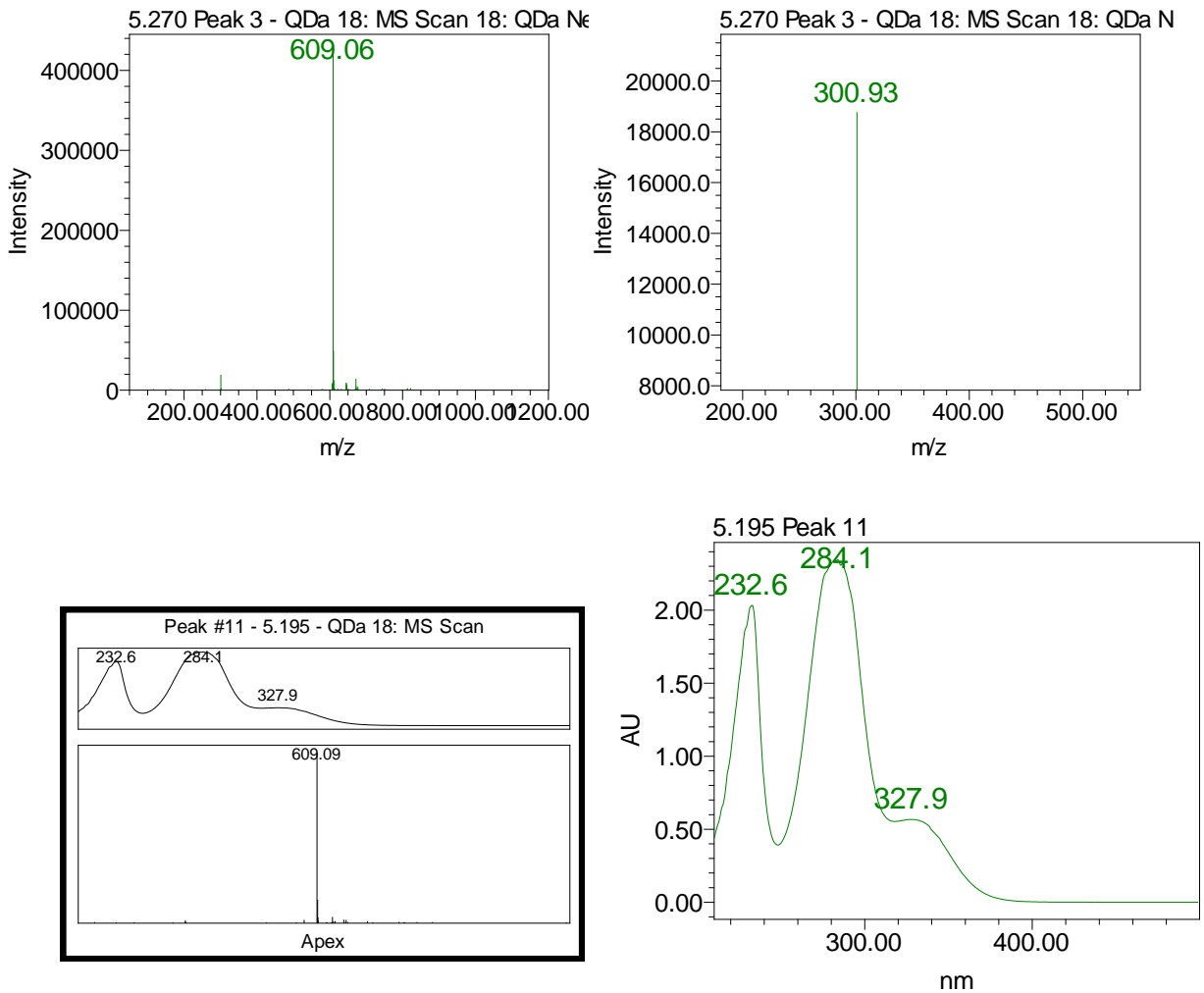
ციტრუსოვანთა კანი ნაყოფის სხვა ნაწილებთან შედარებით ფენოლური ნაერთებით ყველაზე მდიდარია, ამიტომაც ნაერთების იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებული იყო როგორც უნშიუს, ასევე ინტროდუცირებული მანდარინისა და ფორთოხლის კანის ექსტრაქტები (სურათი 32).



სურათი 32. მანდარინ უნშიუს ნაყოფის კანის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა

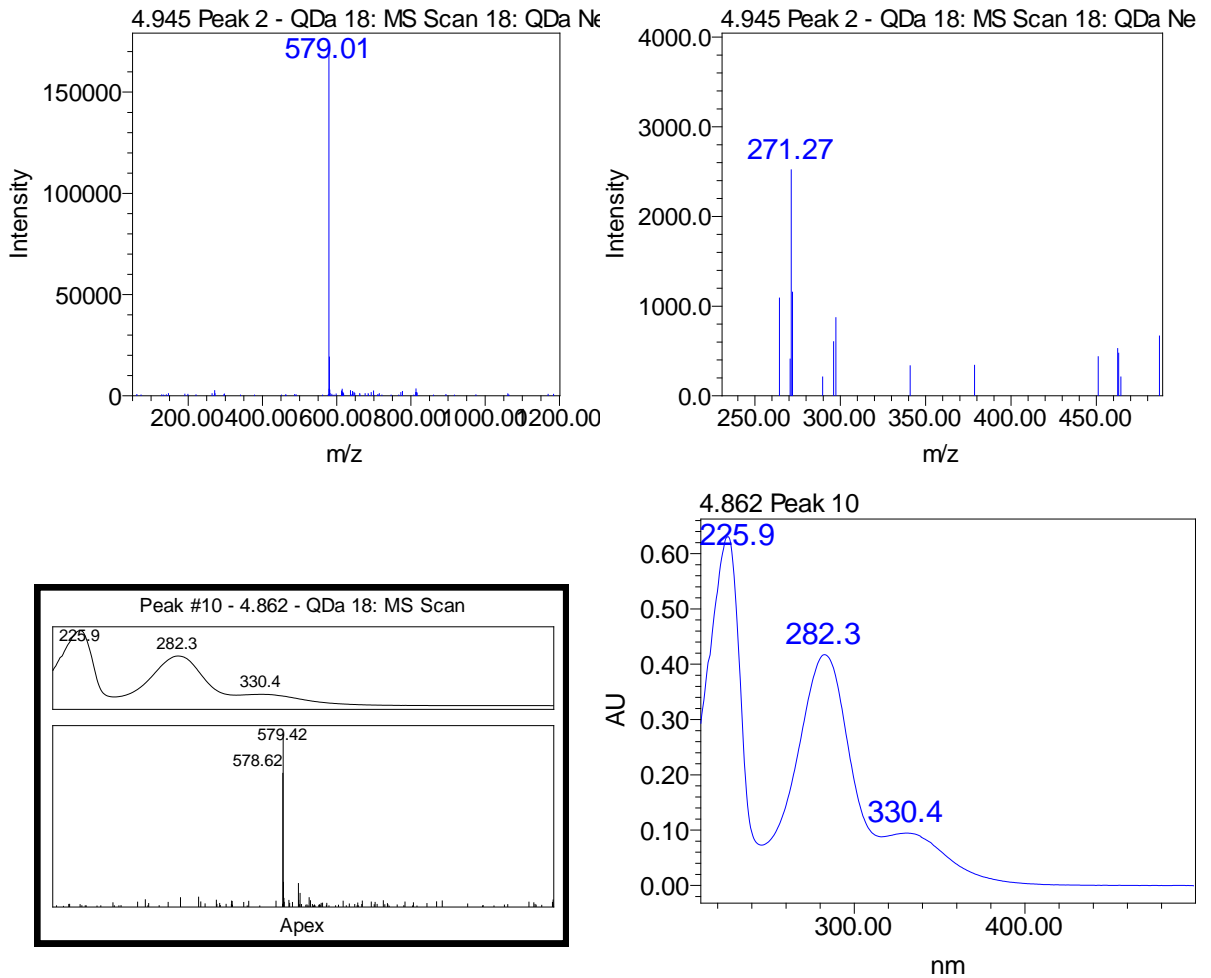
ფლავონოიდური გლიკოზიდების LC-MS-PDA კვლევამ საშუალება მოგვცა მოგვეხდინა შემდეგი ნაერთების იდენტიფიკაცია:

ნივთიერება 1 $[M-H]^-$ - m/z 609,09 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5,195 ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 300,93, შთანთქმის მაქსიმუმით 284,1 ნმ. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 1 შეესაბამება ჰესპერიდინს, მოლეკულური მასით 610,1898 გ/მოლი ($C_{28}H_{34}O_{15}$) (სურათი 33).



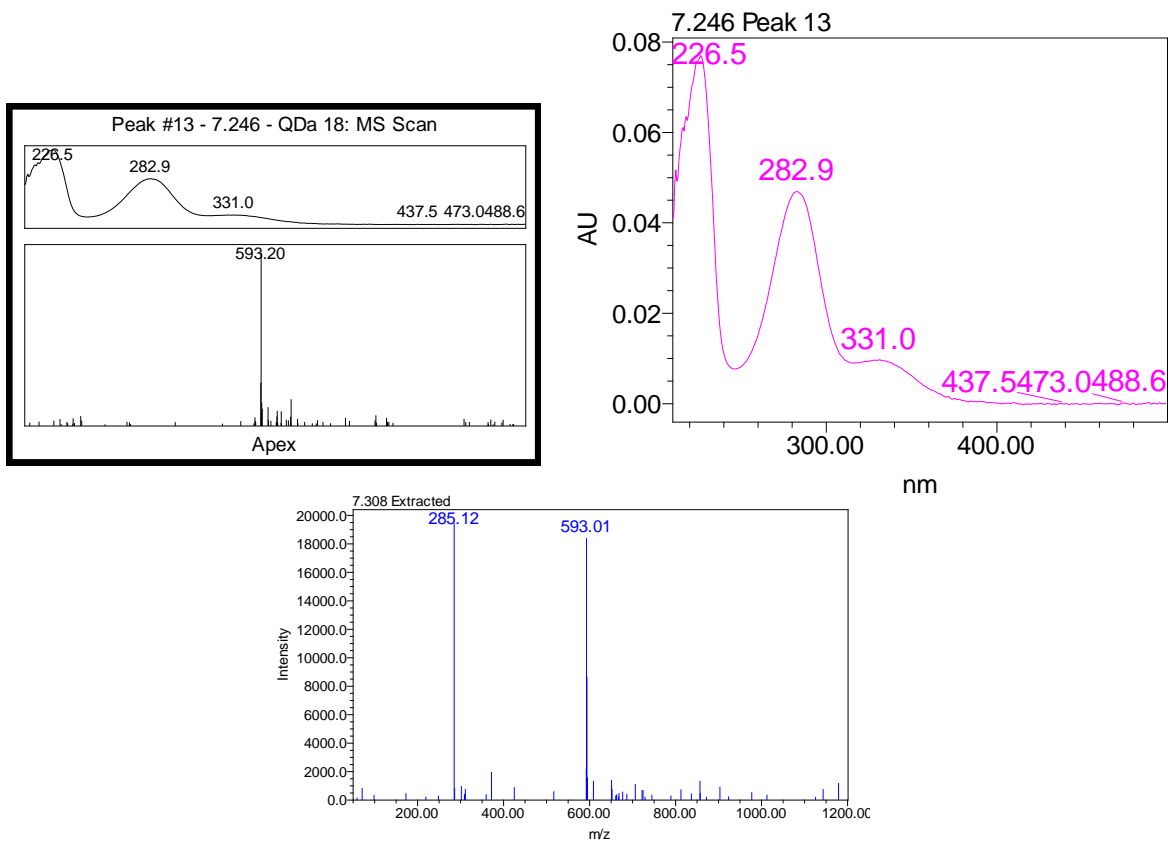
სურათი 33. ნივთიერება 1-ის UPLC-MS სპექტრი SIR 609,09 Da, შთანთქმის max 284,1ნმ.

ნივთიერება 2 $[M-H]^-$ - m/z 579,42 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 4,862 ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 271,27. შთანთქმის მაქსიმუმით 282,3 ნმ. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 2 შეესაბამება ნარირუთინს, მოლეკულური მასით 580.54 გ/მოლი ($C_{27}H_{32}O_{14}$) (სურათი 34).



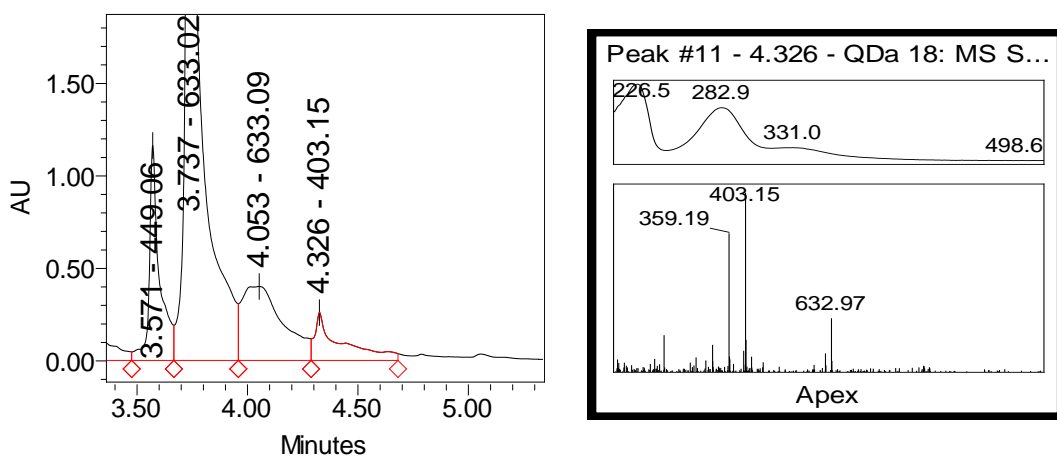
სურათი 34. ნივთიერება 2-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი შთანთქმის max 282,3 ნმ

ნივთიერება 3 $[M+H]^+$ - m/z 593,20 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 7.246 ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 285.12. შთანთქმის მაქსიმუმით 282,9 ნმ. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 3 შეესაბამება დიდიმიონს მოლეკულური მასით 594.56გ/მოლი ($C_{28}H_{34}O_{14}$) (სურათი 35).



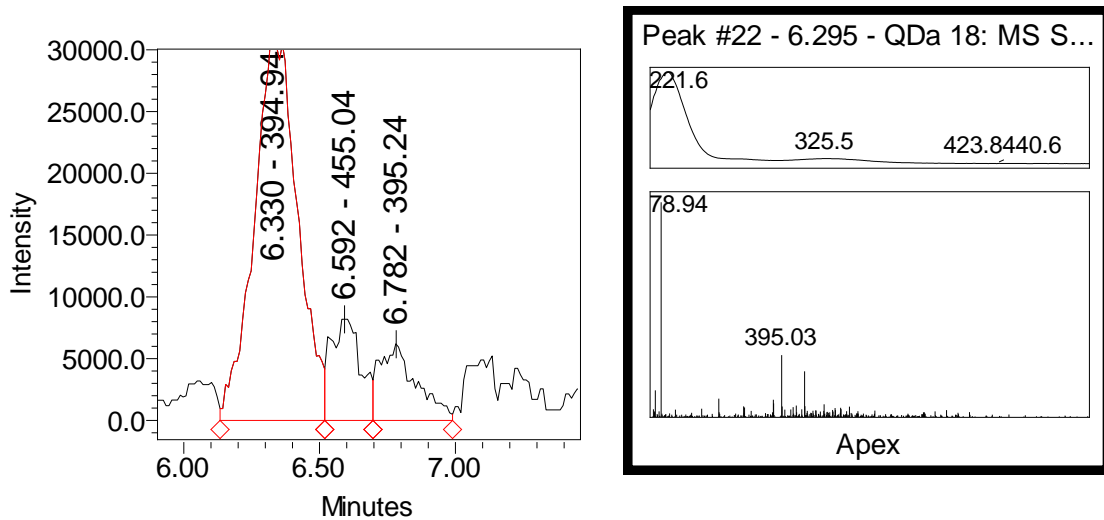
სურათი 35. ნივთიერება 3-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი, შთანთქმის max 283.5 ნმ.

ნივთიერება 4 $[M+H]^+$ - m/z 403.15 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 4.326, ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 359, შთანთქმის მაქსიმუმით 282.9 ნმ. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 4 შეესაბამება ნობილეტინს, მოლეკულური მასით 402.01გ/მოლი ($C_{21}H_{22}O_8$)(სურათი 36).



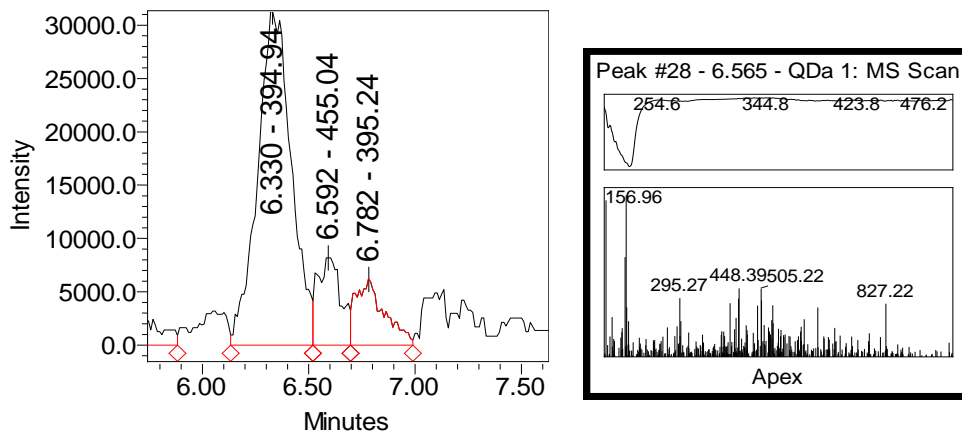
სურათი 36. ნივთიერება 4-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი, შთანთქმის max 282.9 ნმ.

ნივთიერება 5 $[M+H]^+$ - m/z 394.94 ($372.12+Na$) ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 6.330, შთანთქმის მაქსიმუმით 325.56მ. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 5 შესაბამეა სინენსეტინს, მოლეკულური მასით 372.12 გ/მოლი ($C_{20}H_{20}O_7$) (სურათი 37).



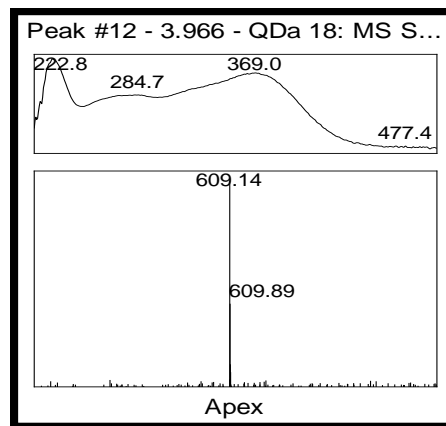
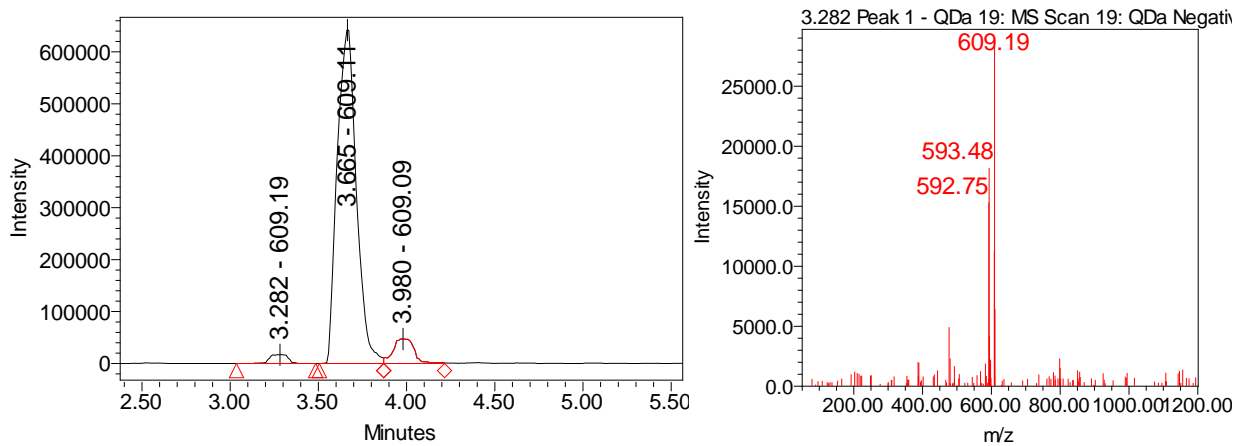
სურათი 37. ნივთიერება 5–ის UPLC-PDA-MS სპექტრი, შთანთქმის max 325.5 ნმ.

ნივთიერება 6 $[M+H]^+$ - m/z 395.24 ($372.12+Na$) ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 6.565 ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 156.96, შთანთქმის მაქსიმუმით 284,1. M ნმ. ETLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 6 შესაბამეა ტანგერეტინს, მოლეკულური მასით 372.12 გ/მოლი ($C_{20}H_{22}O_7$) (სურათი 38).



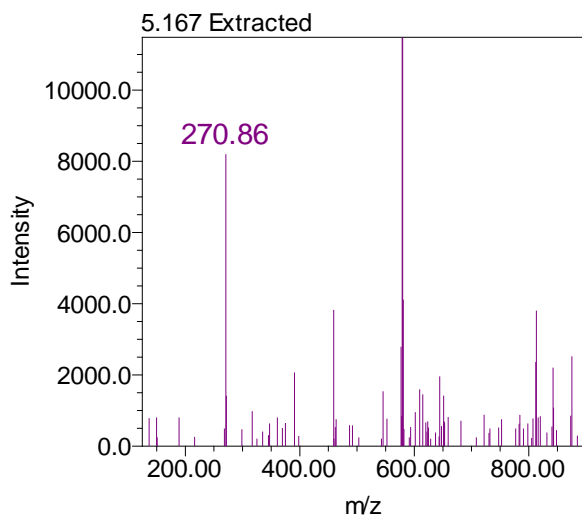
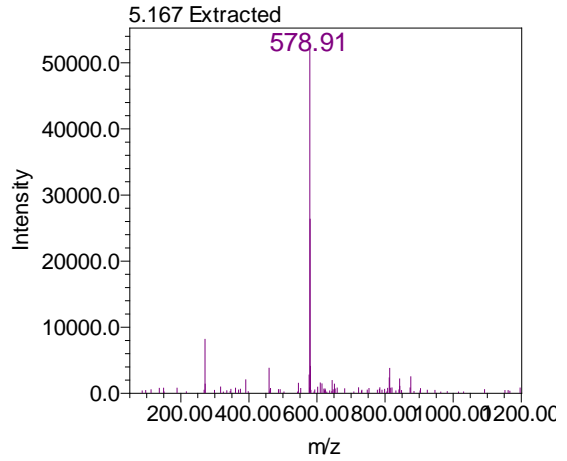
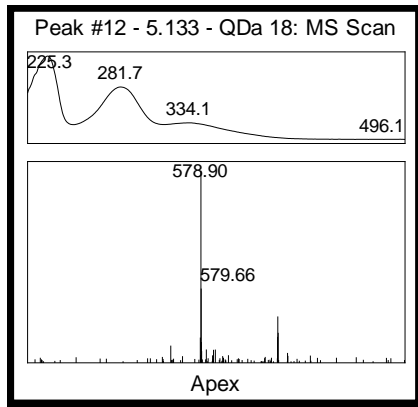
სურათი 38. ნივთიერება 6–ის UPLC-PDA-MS სპექტრი, შთანთქმის max 283.5 ნმ.

ნივთიერება 7 [M-H]⁻ - m/z 609.19 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 3,282, შთანთქმის მაქსიმუმი 284.7 ნმ. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 7 შეესაბამება, მოლეკულური მასით ნეოჰესპერიდინს მოლეკულური მასით 326.29 გ/მოლი (C₆H₁₀O₇) (სურათი 39).



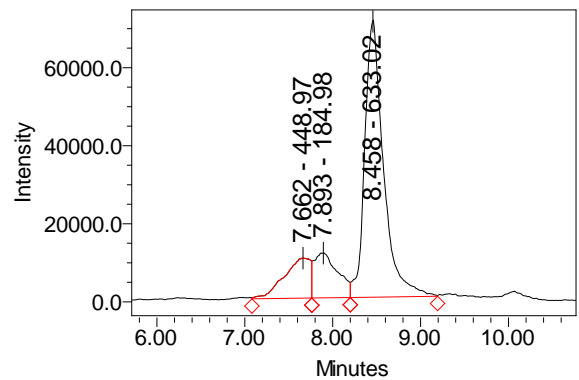
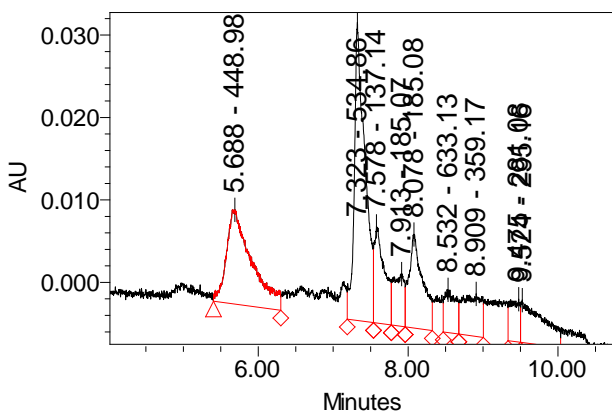
სურათი 39. ნივთიერება 7-ის UPLC-MS სპექტრი, შთანთქმის max 284.7 ნმ.

ნივთიერება 8 [M-H]⁻ - m/z 578.91 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5,133. ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 270.86, შთანთქმის მაქსიმუმი 281.7 ნმ. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 8 შეესაბამება ნარინგინს, მოლეკულური მასით 580.54 გ/მოლი (C₂₇H₃₂O₁₄) (სურათი 40).



სურათი 40. ნივთიერება 8 –ის UPLC-MS სპექტრი, შთანთქმის max 281.7 ნმ.

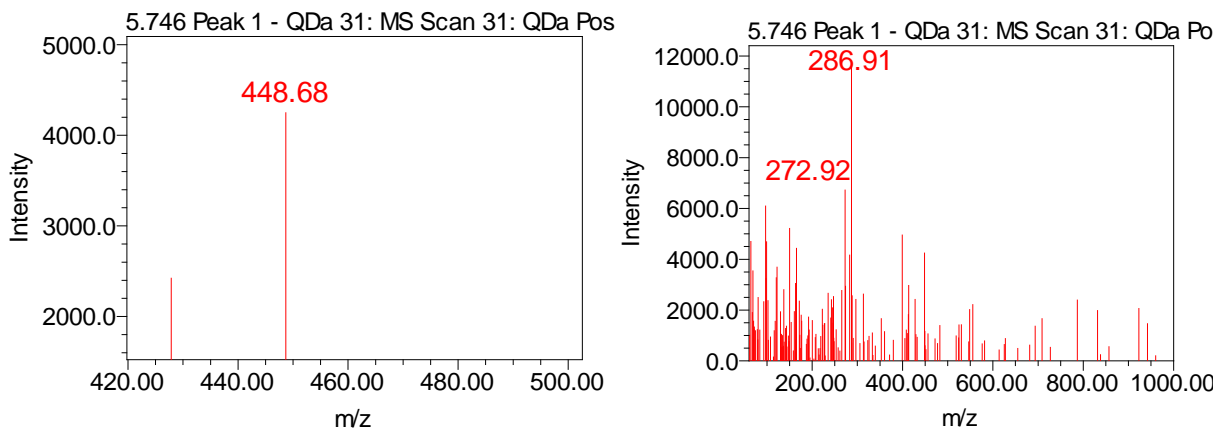
ასევე შესწავლილი იქნა დასავლეთ საქართველოში ინტროდუცირებული წითელნაყოფა ფორთოხალ სანგვინელის ანტოციანები (სურათი 41).



სურათი 41. ფორთოხალ სანგვინელის ქრომატოგრამები

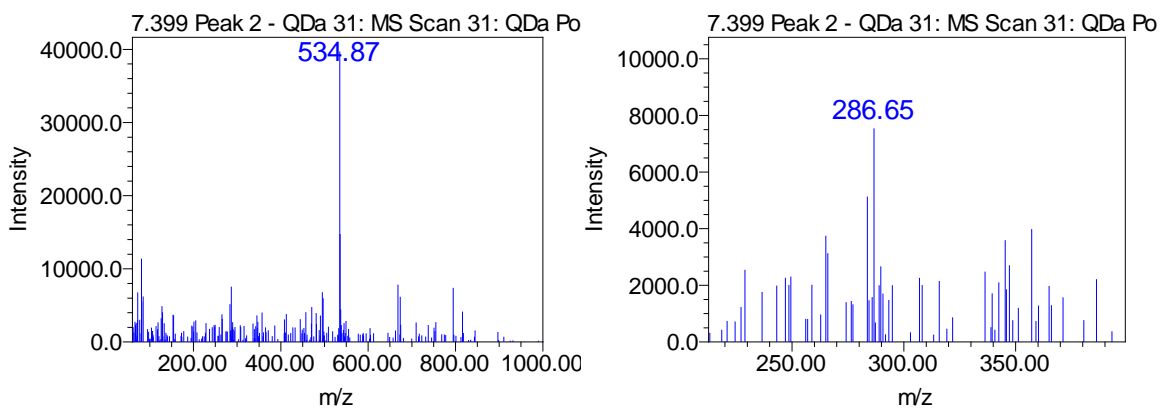
UPLC-PDA, MS მეთოდის გამოყენებით სანგვინელის წვენში, რბილობში და გამონაწნებში იდენტიფიცირებულია შემდეგი ანტოციანური გლიკოზიდები [116]:

ნივთიერება 9 $[M+H]^+$ - m/z 448.68 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5,746. ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 286.91, შთანთქმის მაქსიმუმი 281.7 ნმ და 518 ნმ (სამწუხაროდ UPLC-PDA 500 ნმ-მდე აქვს სკანირების დიაპაზონი, მაგრამ ცალკე ამ ნაერთის სკანირებამ ხილულ არეში გამოავლინა შთანთქმის მაქსიმუმი 518 ნმ). METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 9 შეესაბამება ციანიდინ-3-გლუკოზიდს, მოლეკულური მასით 449.38 გ/მოლი ($C_{21}H_{21}O_{11}$) (სურათი 42).



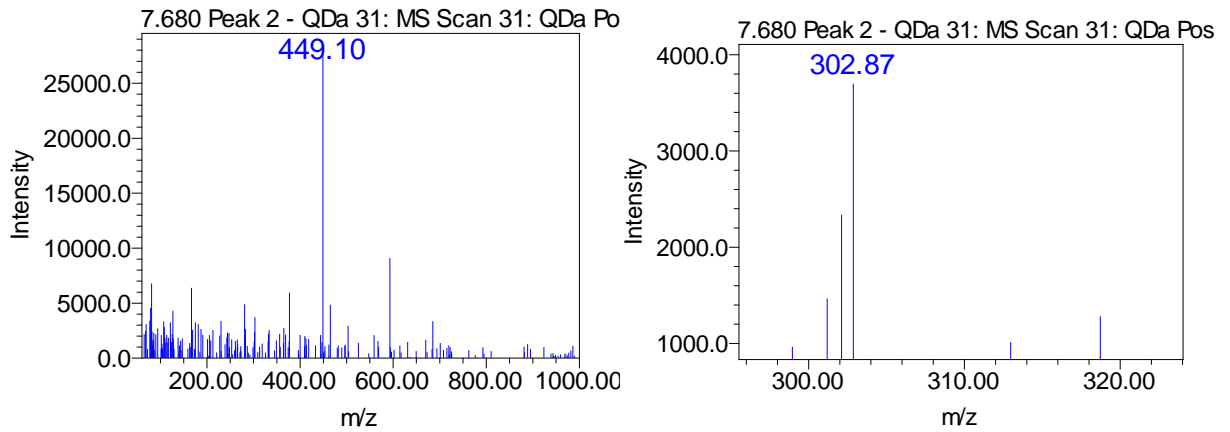
სურათი 42. ნივთიერება 9 UPLC-PDA, MS სპექტრი, შთანთქმის max 281.7 და 518 ნმ

ნივთიერება 10 $[M+H]^+$ - m/z 534.87 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 7,399. ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 286.65, შთანთქმის მაქსიმუმი 281.7 ნმ და 518. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 10 შეესაბამება ციანიდინ 3-(6"-მალონილგლუკოზიდს), მოლეკულური მასით 535.4 გ / მოლი ($C_{24}H_{23}O_{14}^{\pm}$) (სურათი 43).



სურათი 43. ნივთიერება 10-ის UPLC-MS სპექტრი, შთანთქმის max 281.7 და 518 ნმ

ნივთიერება 11 $[M+H]^+$ - m/z 449.10 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 7,680. ფრაგმენტაციის შედეგად წარმოიქმნა m/z 302.87, შთანთქმის მაქსიმუმი 281.7 ნმ და 518. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 11 შეესაბამება დელფინიდინ 3-რამნოზიდს მოლეკულური მასით 449.10 გ/მოლი ($C_{21}H_{21}O_{11}$) (სურათი 44).



სურათი 44. ნივთიერება 11-ის UPLC-MS სპექტრი, შთანთქმის max 281.7 და 518 ნმ იდენტიფიცირებული მანდარინისა და ფორთოხლის ბიოაქტიური ნაერთების UPLC-PDA-MS დახასიათება წარმოდგენილია ცხრილი №8-ზე.

მანდარინისა და ფორთოხლის ბიოაქტიური ნაერთების UPLC-PDA-MS დახასიათება

ცხრილი №8

#	ნივთიერების დასახელება	RT (min)	MW	$[M-H]^-$ (m/z)	$[M-H]^-$ (m/z)	ფრაგმენტი	UV max. (ნმ)
1	ნარირუთინი	4.851	580	579	581	271/273	282.3
2	ჰესპერიდინი	5.195	610	609	611	301/303	284.1
3	ნეოჰესპერიდინი	5.603	610	609	611	301/303	284.2
4	დიდიმინი	7.246	594	593	595	285/287	282.9
5	ნარინგინი	5.133	580	579	581	271/273	281.7
6	ტანგერეტინი	6.565	372	371	373	157	284.1
7	სინენსეტინი	6.330	372	371	373	341/343	325.5
8	ნობილეტინი	4.326	402	401	403	357/359	282.9
9	ციანიდინ 3-გლუკოზიდი	5.746	447	-	448	287	281.7
10	ციანიდინ 3-(6"-მალონილ გლუკოზიდი)	7.399	534	-	535	287	281.7
11	დელფინიდინ 3-რამნოზიდი	7.680	448	-	449	303	281.7

როგორც კვლევებიდან ჩანს UPLC-PDA, MS მეთოდების გამოყენებით იდენტიფიცირებულია წითელნაყოფა ფორთოხალ სანგვინელის რბილობში, წვენსა და გამონაწნებში შემდეგი ანტოციანები: ციანიდინ 3-გლუკოზიდი, ციანიდინ 3-(6"-მალონილ გლუკოზიდი) და დელფინიდინ 3-რამნოზიდი. დომინანტ ნაერთს წარმოადგენს ციანიდინ 3-გლუკოზიდი და მისი რაოდენობრივი შემცველობა შეადგენს რბილობში – 25,6 მგ/კგ-ში, წვენში–9,6 მგ/კგ, გამონაწნებში–12,48 მგ/კგ, ციანიდინ 3-(6"-მალონილ გლუკოზიდის) შემცველობა რბილობში, წვენსა და გამონაწნებში შესაბამისად, არის 7,16 მგ/კგ – 2,68 მგ/კგ–3,49 მგ/კგ, ხოლო დელფინიდინ 3-რამნოზიდის შემცველობამ, შესაბამისად, შეადგინა 6,97 მგ/კგ –2,16 მგ/კგ – 3.24 მგ/კგ (ცხრილი №9).

ლიტერატურულ მონაცემთან შედარებისას აღმოჩნდა, რომ თავის სამშობლოში, ესპანეთში, მოკრეფილი სანგვინელის რბილობში დომინანტი ნივთიერების ციანიდინ 3 – გლუკოზიდის რაოდენობრივი შემცველობა 2,5 ჯერ მეტია და შეადგენს – 65,5 მგ/კგ [70].

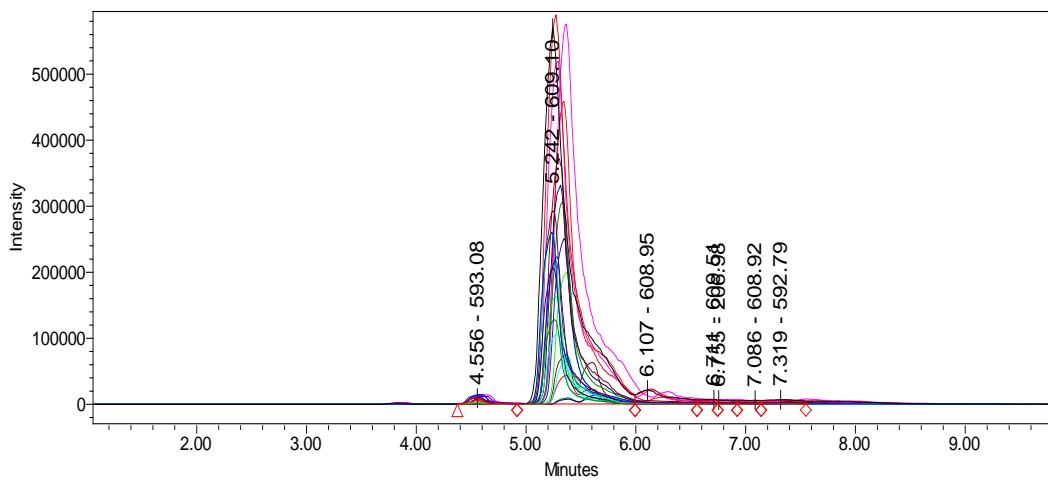
2018 წლის დეკემბერში მოკრეფილი ფორთოხალ სანგვინელის ანტოციანები

ცხრილი №9

ფორთოხალი სანგვინელი	ციანიდინ –3 გლუკოზიდი მგ/კგ	ციანიდინ 3-(6-მალონოლ გლიკოზიდი) მგ/კგ	დელფინიდინ 3-რამნოზიდი მგ/კგ	საერთო ანტოციანები ნედლ მასაზე გადაანგარიშებით მგ/კგ
რბილობი	25.6±0.41	7.16±0.41	6.97±0.18	42.12±0.62
წვენი	9.6±0.21	2.68±0.11	2.16±0.41	15.68±0.35
გამონაწნები	12.48±0.29	3.49±0.17	3.24±0.14	21.14±0.38

ინდივიდუალური ნაერთების იდენტიფიკაციის შემდგომ საინტერესო იყო, თუ როგორ ხდებოდა ფლავონოიდური გლიკოზიდების რაოდენობრივი გადანაწილება ნაყოფის სხვადასხვა ნაწილში - კანში, რბილობში, წვენსა და გამონაწნებში. დიაგრამებზე №5-12 წარმოდგენილია დომინანტი ნივთიერებების რაოდენობრივი შემცველობა.

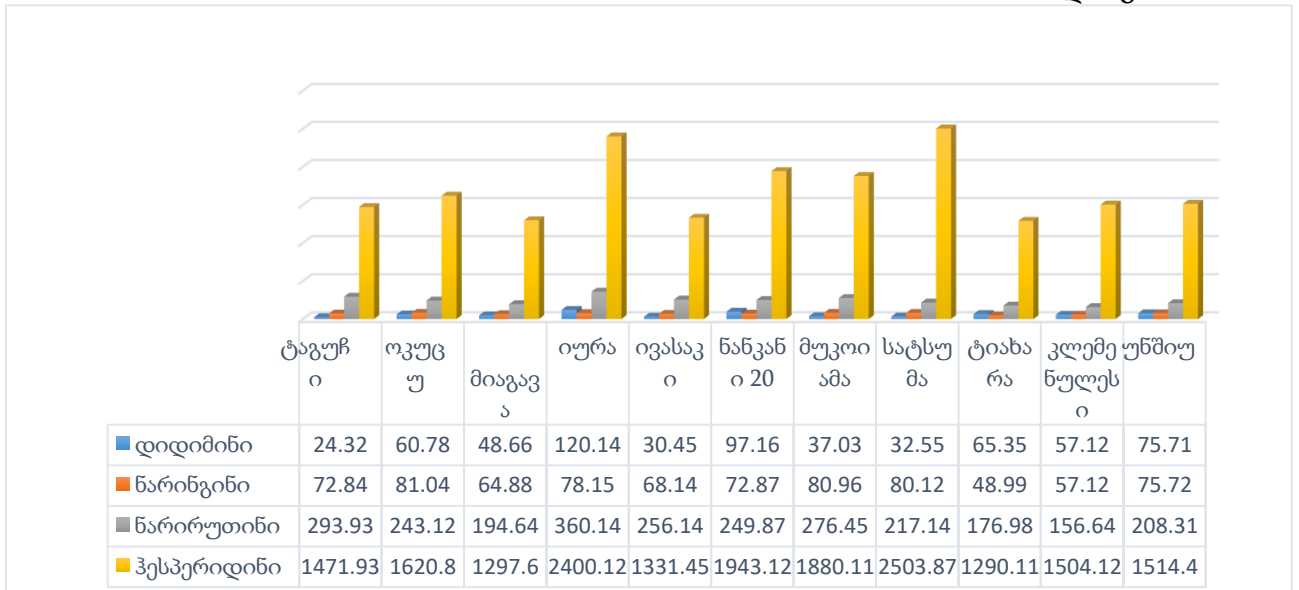
ორივე სახეობასა (მანდარინი და ფორთოხალი) და მათ ჯიშებში იდენტიფიცირებულ ნაერთთა მიხედვით, პრინციპული თვისობრივი განსხვავება არ შეინიშნება, გარდა ფორთოხალ სანგვინელისა. ყველა შემთხვევაში რაოდენობრივად ჰესპერიდინი ჭარბობს სხვა გლიკოზიდების შემცველობას და ამ ნაერთების საერთო რაოდენობის 80–90%-მდეა. მას მოსდევს ნარირუთინი, ნარინგინი, დიდიმინი, დანარჩენი ნივთიერებები წარმოდგენილია მცირე რაოდენობით. ამ ნაერთების დიდი რაოდენობა წარმოდგენილია კანში, შემდეგ რბილობში, გამონაწნესა და წვენიში (სურათი 45).



სურათი 45. ციტრუსოვანთა ჰესპერიდინის საერთო LC-MS ქრომატოგრამა.

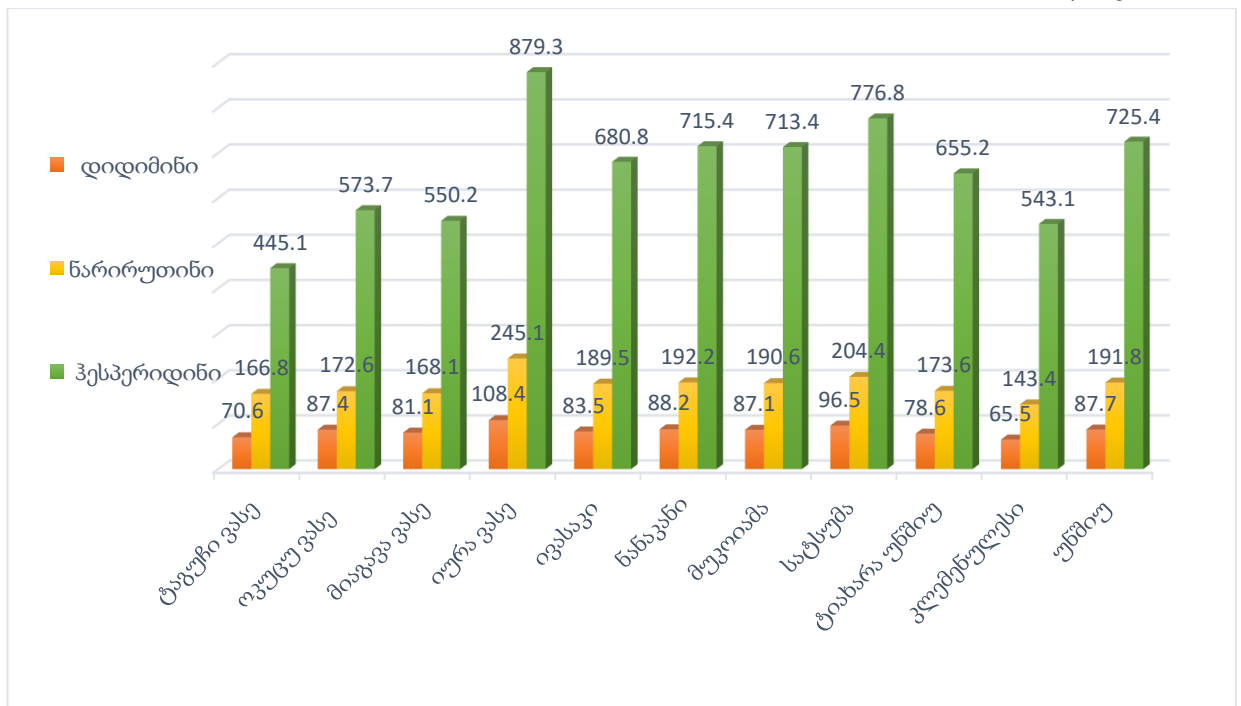
ჯიშების მიხედვით, ჰესპერიდინის მაღალი შემცველობით გამოირჩევა სატსუმას –2503.9მგ/კგ და იურა ვასეს კანი– 2400.1 მგ/კგ, მისი შემცველობა გაცილებით დაბალია ტიახარა უნშიუს კანში–1290.1 მგ/კგ, დანარჩენი მანდარინის კანებში კი მერყეობს 1297.6 მგ/კგ–დან 1943.1 მგ/კგ–მდე, წვენიში–346.12 მგ/ლ–დან 644.14 მგ/ლ–მდე, რბილობში 445.1 მგ/კგ–879.3 მგ/კგ–მდე, ხოლო გამონაწნეხში 95.11 მგ/კგ–დან 205.51 მგ/კგ–მდე (დიაგრამა №5-8).

მანდარინის კანის ფლავონონ გლიკოზიდების რაოდენობრივი შემცველობა მგ/კგ
 დიაგრამა №5



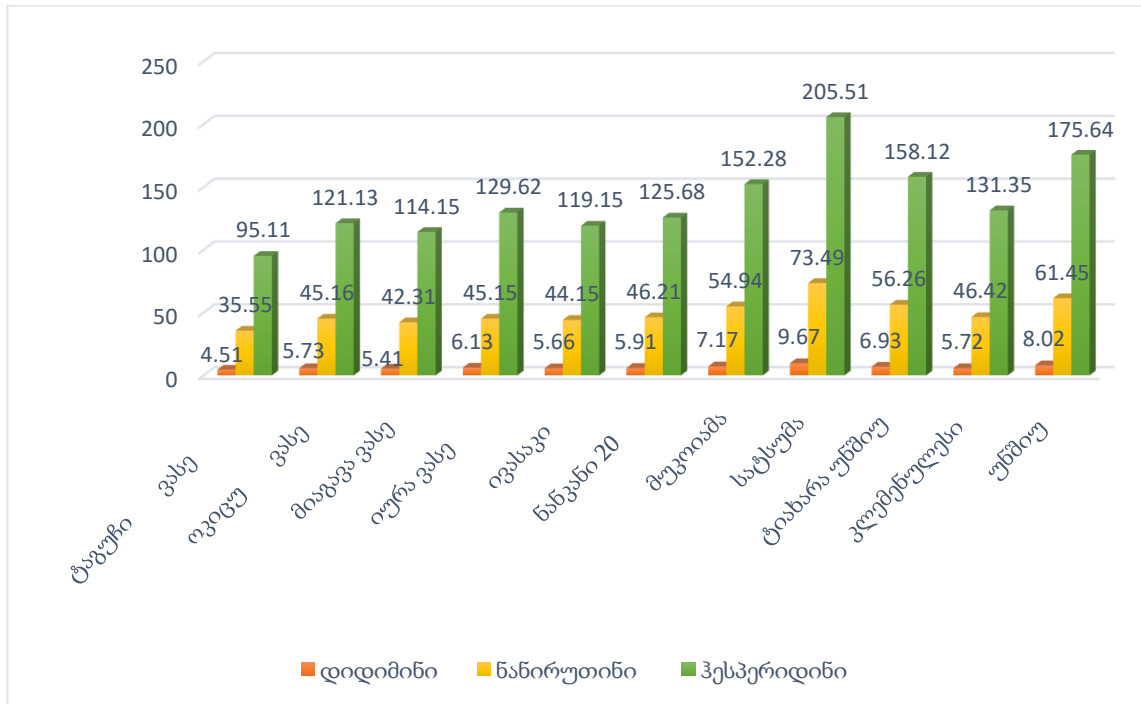
მანდარინის რბილობის ფლავონონ გლიკოზიდების რაოდენობრივი შემცველობა
 მგ/კგ

დიაგრამა №6



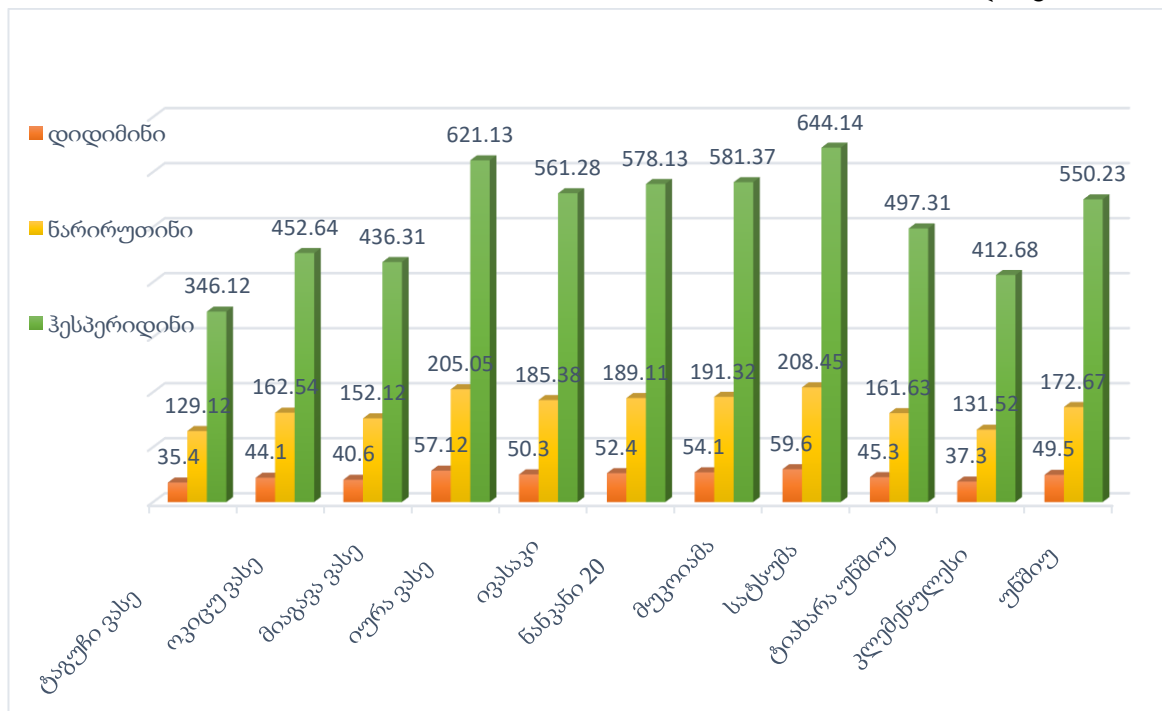
მანდარინის გამონაწნების ფლავონონ გლიკოზიდების რაოდენობრივი შემცველობა მგ/კგ

დიაგრამა №7



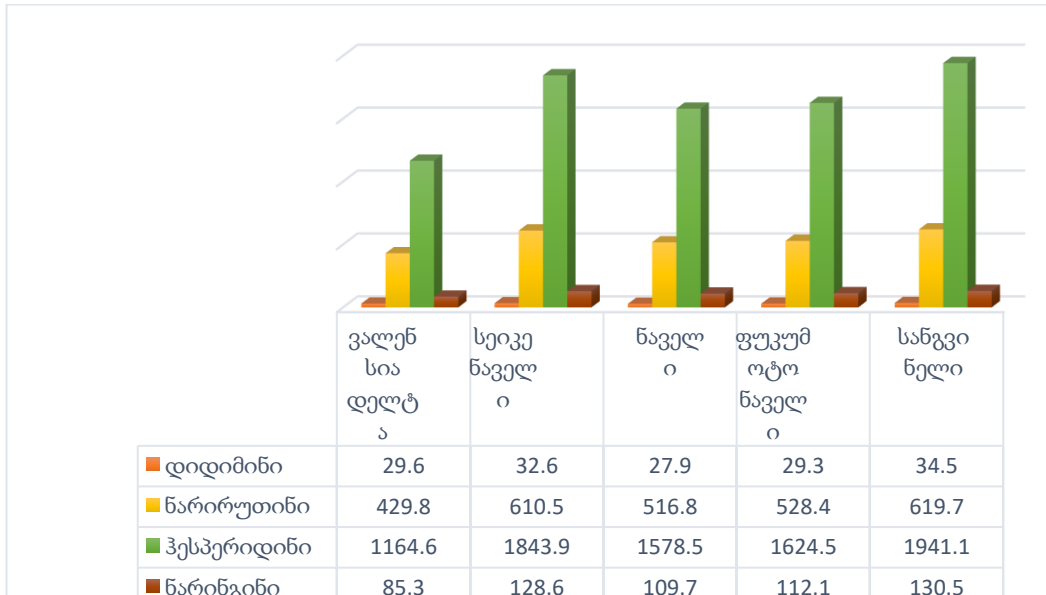
მანდარინის წვენის ფლავონონ გლიკოზიდების რაოდენობრივი შემცველობა მგ/ლ

დიაგრამა №8

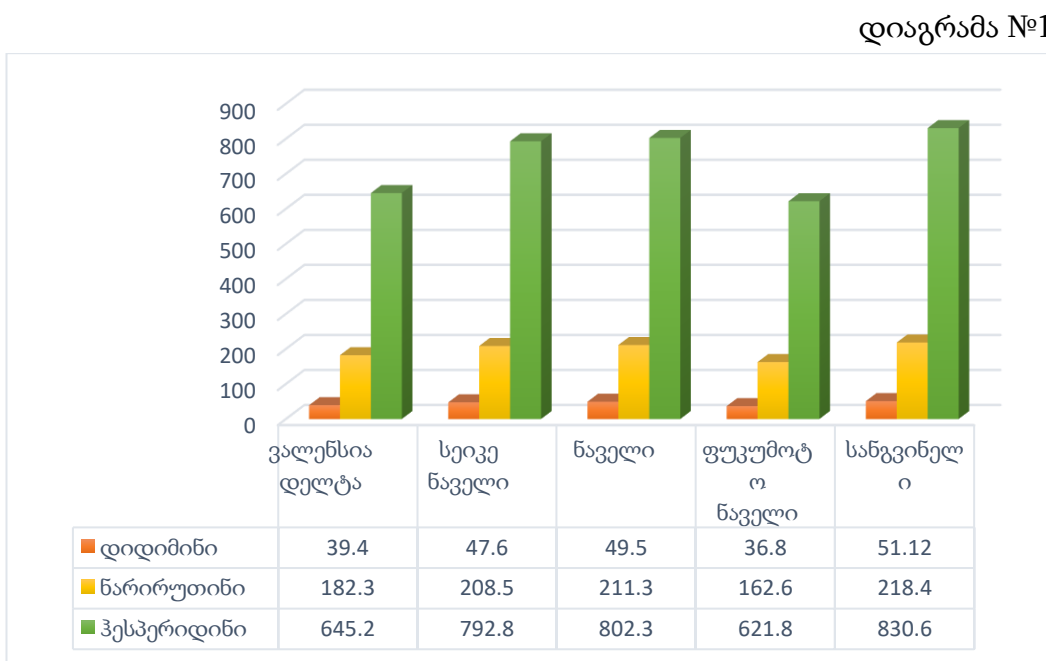


ფორთოხლის ნიმუშებისგან ჰესპერიდინის მაღალი შემცველობა წარმოდგენილია სანგვინელის კანში, რბილობში, გამონაწნებსა და წვენში (1941,1 მგ/კგ–830,6 მგ/კგ–278,1 მგ/კგ–511,8 მგ/ლ) (დიაგრამა №9-12).

ფორთოხლის კანის ფლავონონ გლიკოზიდების რაოდენობრივი შემცველობა მგ/კგ
დიაგრამა №9

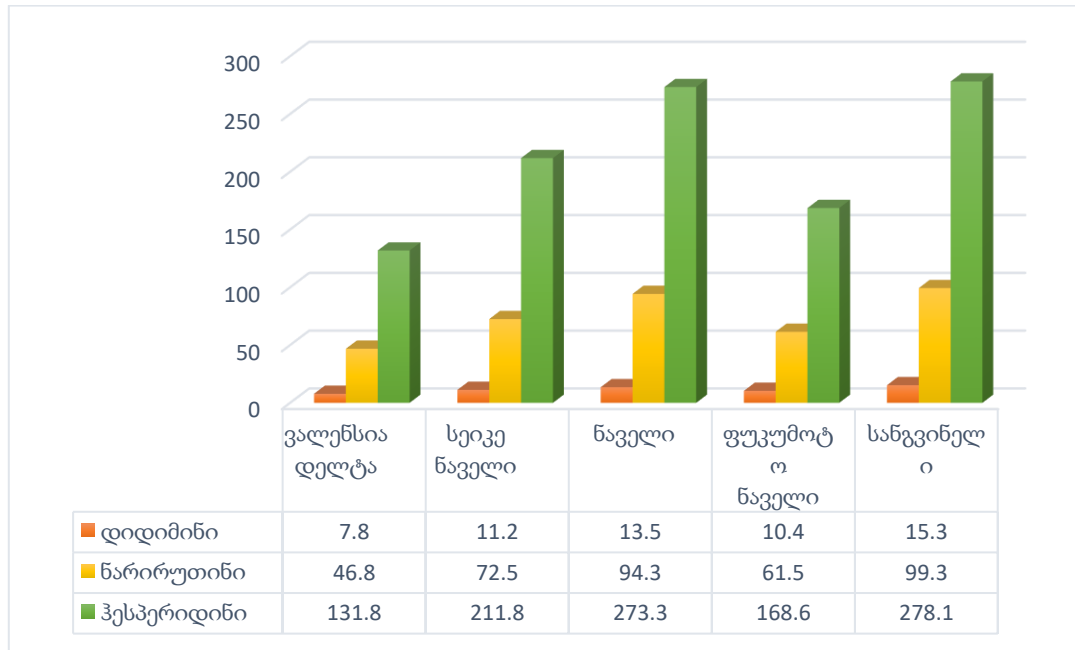


ფორთოხლის რბილობის ფლავონონ გლიკოზიდების რაოდენობრივი შემცველობა მგ/კგ
დიაგრამა №10



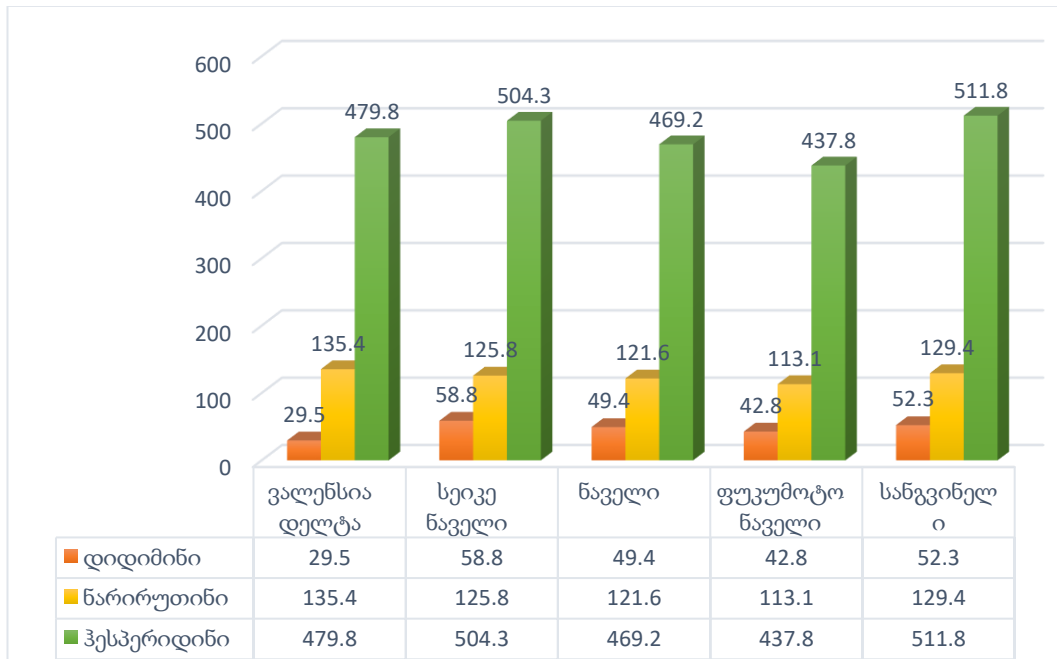
ფორთოხლის გამონაწნების ფლავონონ გლიკოზიდების რაოდენობრივი შემცველობა
მგ/კგ

დიაგრამა №11



ფორთოხლის წვენი ფლავონონ გლიკოზიდების რაოდენობრივი შემცველობა
მგ/ლ

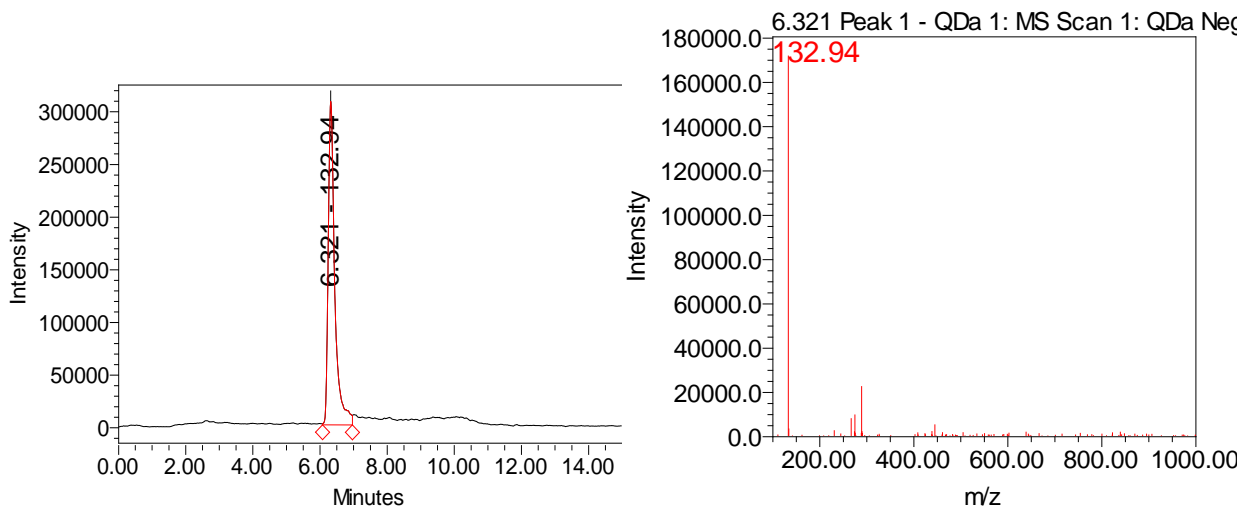
დიაგრამა №12



5.2. ნაერთთა სხვა კლასების კვლევა

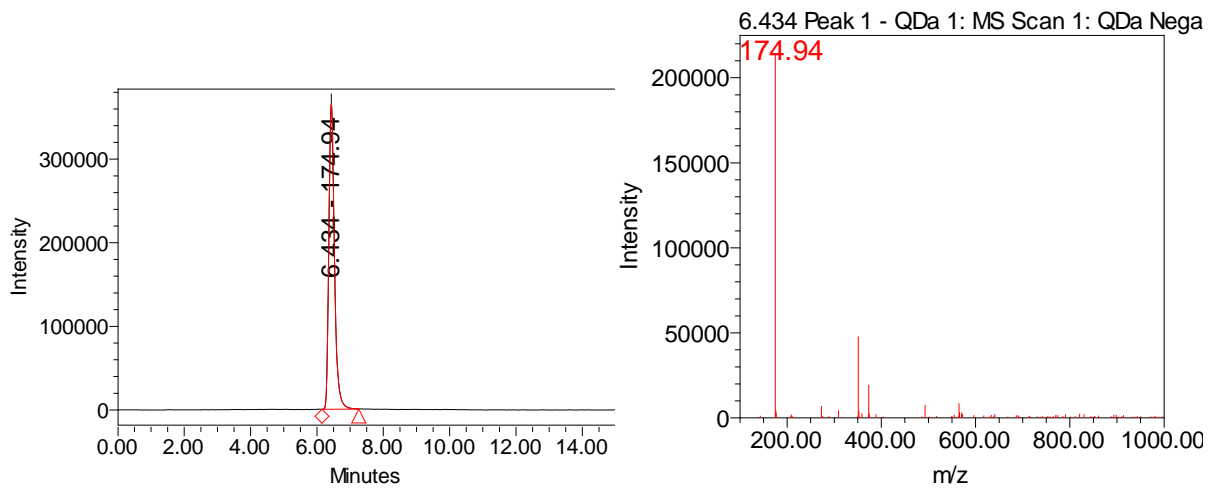
ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის წვეწის ორგანული მჟავების იდენტიფიკაცია განხორციელდა HPLC UV, IR, UPLC PDA-MS ქრომატოგრაფირების მეთოდებით. გამოყენებული იქნა პრეპარატიული სვეტი (Phenyl 3.5 μ m, 4.6 x 150mm), გამხსნელთა სისტემა 0.1 % დეიონიზირებული წყალი, აცეტონიტრილი გარდიენტში.

ნივთიერება 12 [M-H]⁻ - m/z 132.94 ფრაგმენტაციის შედეგი m/z 115 პიკია. შეკავების დრო 6.321 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV- 241 ნმ. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 12 შეესაბამება ვაშლმჟავა (სურათი 46).



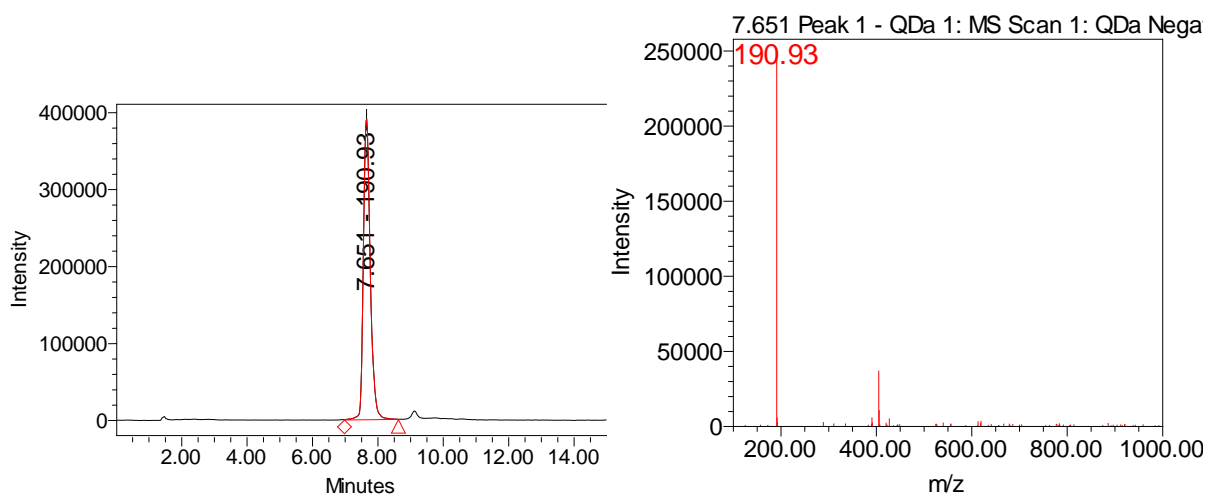
სურათი 46. ნივთიერება 12-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 132.94

ნივთიერება 13 [M-H]⁻ - m/z 174.94 ფრაგმენტაციის შედეგი m/z 115 პიკია. შეკავების დრო 6.321 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV- 245.4 ნმ. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 13 შეესაბამება L- ასკორბინის მჟავას (სურათი 47).



სურათი 47. ნივთიერება 13-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 174.94

ნივთიერება 14 $[M-H]^-$ - m/z 190.93 ფრაგმენტაციის შედეგი m/z 111 პიკია. შეკავების დრო 7.651 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV- 210.7 ნმ. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 14 შესაბამეა ლიმონმჟავას (სურათი 48).

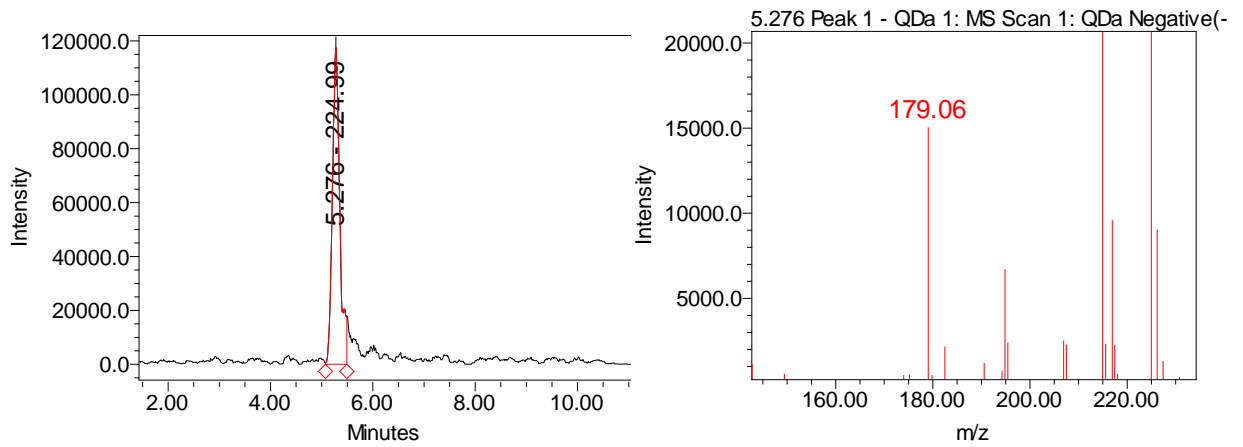


სურათი 48. ნივთიერება 14-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 190.93

მანდარინისა და ფორთოხლის წვენებში იდენტიფიცირებული იქნა 3 კარბონმჟავა: ვაშლმჟავა, L-ასკორბინმჟავა და ლიმონმჟავა.

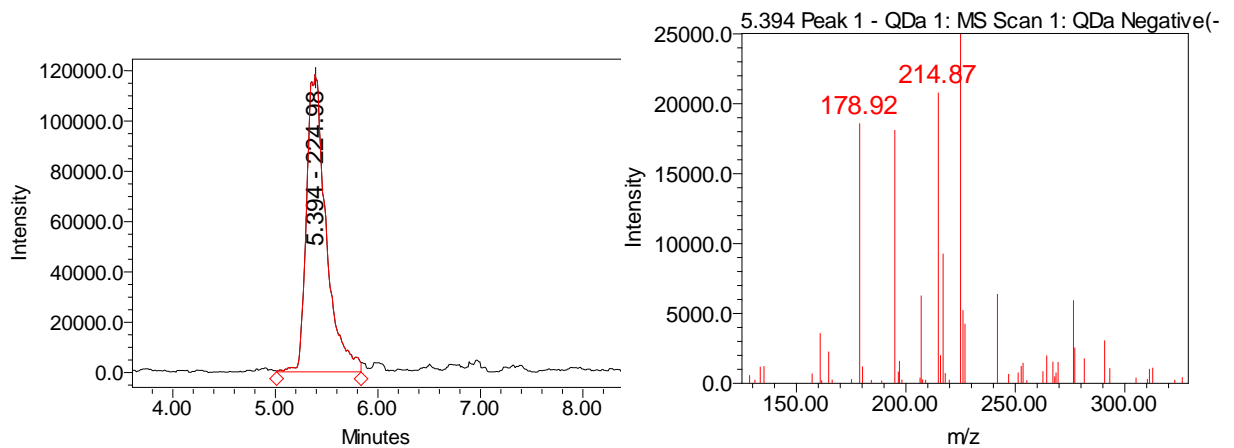
ნივთიერება 15 $[M-H]^-$ - m/z 179.06, მაგრამ ჰიანჰველმჟავას მიერთების შედეგად წარმოიქმნება ფსევდო მოლეკულა m/z 224.99. ქრომატოგრამაზე შეკავების დრო 5.276 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV სპექტრზე არ ჩანს. სტანდარტულ ნაერთთან

და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შედარებით, ნივთიერება 15 შეესაბამება გლუკოზას (სურათი 49).



სურათი 49. ნივთიერება 15-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 224.99

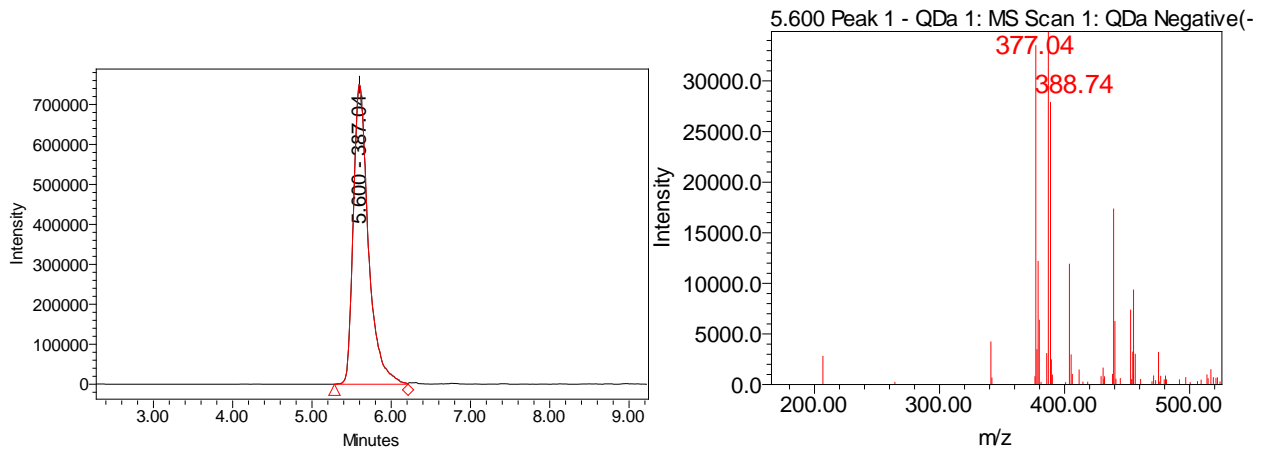
ნივთიერება 16 $[M-H]^-$ - m/z 178.92, მაგრამ ჭიანჭველმყავას მიერთების შედეგად წარმოიქმნება ფსევდო მოლეკულა m/z 224.98, ხოლო ქლორის იონთან მიერთების შედეგად წარმოიქმნება m/z 214.87. შეკავების დრო 5.394 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV სპექტრზე არ ჩანს. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 16 შეესაბამება ფრუქტოზას (სურათი 50).



სურათი 50. ნივთიერება 16-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 224.98

ნივთიერება 17 $[M-H]^-$ - m/z 341.10, მაგრამ ჭიანჭველმყავას მიერთების შედეგად წარმოიქმნება ფსევდო მოლეკულა m/z 387.04, ხოლო ქლორის იონთან მიერთების შედეგად წარმოიქმნება m/z 377.04. შეკავების დრო 5.600 წთ, შთანთქმის

მაქსიმუმი UV სპექტრზე არ ჩანს. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 17 შეესაბამება საქაროზას (სურათი 51).



სურათი 51. ნივთიერება 17-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 387.04

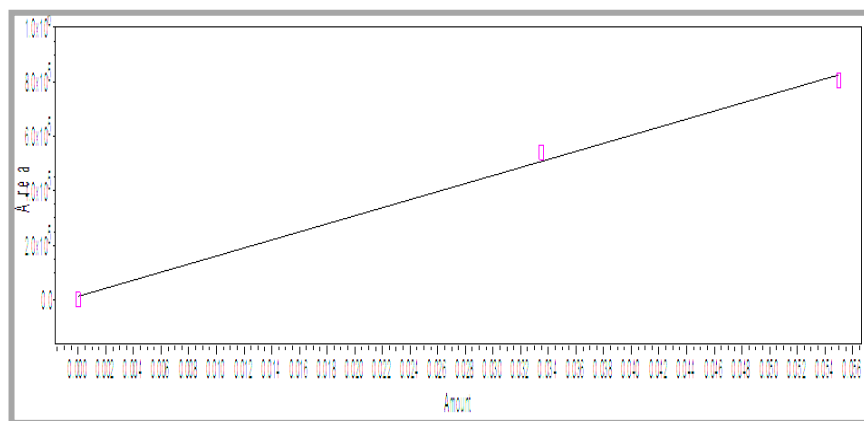
მანდარინისა და ფორთოხლის წვენებში იდენტიფიცირებული იქნა 3 დომინანტი ნახშირწყალი: გლუკოზა, ფრუქტოზა და საქაროზა.

თავი 6. აჭარაში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის წვენის ორგანული მჟავებისა და ნახშირწყლების რაოდენობრივი ანალიზი HPLC-ის მეთოდით

6.1 ორგანული მჟავების რაოდენობრივი კვლევა HPLC-ის მეთოდით

კარბომჟავების იდენტიფიკაციის შემდეგ მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების მეთოდით ციტრუსოვანთა წვენებში განისაზღვრა დომინანტი ნივთიერებების L- ასკორბინის მჟავას, ვაშლმჟავას და ლიმონმჟავას შემცველობა. ქრომატოგრაფირებისათვის ნიმუშები მომზადდა შემდეგი წესით; პექტინის დასალექად ნაყოფის წვენს 1:1 თანაფარდობით ემატება ეთანოლი (96%-იანი). ცენტრიფუგირების შემდეგ ნიმუში 1:1 თანაფარდობით ერევა მოძრავ ფაზას-0,1% ფოსფორმჟავას. ინჟექტირებამდე ნიმუში იფილტრებოდა 0,45 მკრ ზომის ფილტრში. ქრომატოგრაფიული ანალიზი მიმდინარეობდა UV-Vis 2489 დეტექტორით L- ასკორბინის მჟავასათვის 254 ნმ-ზე, ლიმონმჟავასათვის 214 ნმ-ზე, ხოლო ვაშლის მჟავასათვის UPLC -MS დეტექტირებით. დაყოფისათვის გამოყენებულ იქნა Shodex -ის ფირმის სვეტი - KC – 811 და მოძრავ ფაზას წარმოადგენდა 0,1% H₃PO₄.

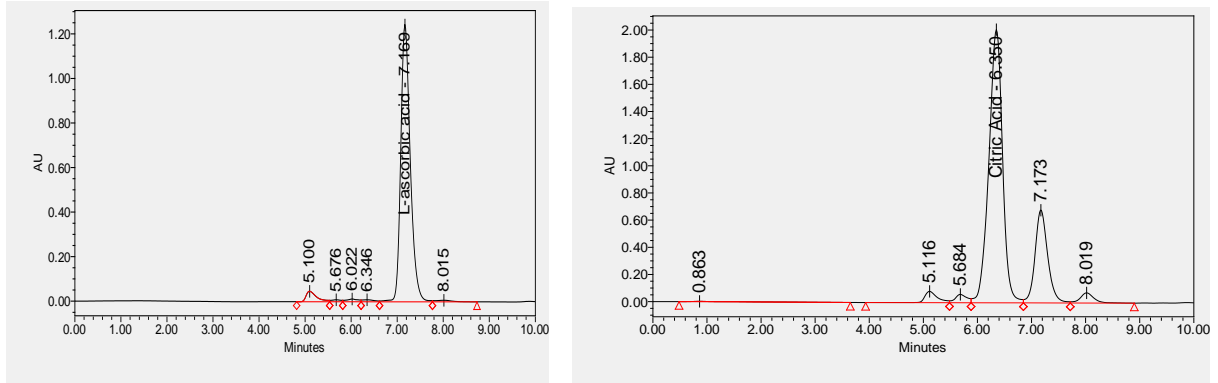
L - ასკორბინის მჟავას იდენტიფიკირების შემდეგ რაოდენობრივი გაანგარიშება განხორციელდა საკალიბრო მრუდის მიხედვით, ნიმუშის მომზადებისას არსებული განზავების ფაქტორის გათვალისწინებით (სურათი 52).



სურათი 52. L - ასკორბინის მჟავას საკალიბრო მრუდი

განისაზღვრა მანდარინისა და ფორთოხლის ნაყოფის ვიტამინი C-ს, ლიმონმჟავასა და ვაშლმჟავას კონცენტრაცია. კერძოდ, მანდარინის წვენში ვიტამინი C-ს მაღალი შემცველობა დაფიქსირდა იურა ვასეს წვენში -1,046 გ/ლ, ყველაზე

დაბალი - ტაგუჩი ვასეს - 0,245გ/ლ, ნანკანისა -0,285გ/ლ და მუკოიამას-0,258გ/ლ წვენში, ხოლო დანარჩენ ნიმუშებში თითქმის თანაბარი რაოდენობითაა წარმოდგენილი (ცხრილი 10, სურათი 53).



სურათი 53. ციტრუსის წვენის ვიტამინ C-სა და ორგანული მჟავების HPLC-UV ქრომატოგრამა

სხვადასხვა ჯიშის მანდარინის წვენში ლიმონჟავასა და ვიტამინი C-ს შემცველობა

ცხრილი №10

ნიმუშის დასახელება	მანდარინის წვენის ორგანული მჟავები		
	ლიმონჟავას შემცველობა გ/ლ	C ვიტამინი გ/ლ	ვაშლის მჟავა გ/ლ
ტაგუჩი ვასე	5.74±0.13	0.245±0.01	0.78±0.01
ოკიცუ ვასე	6.46±0.14	0.427±0.01	0.87± 0.03
მიაგავა ვასე	6.85±0.15	0.323±0.01	0.93±0.02
ივასაკი	4.72±0.10	0.621±0.01	0.64±0.01
იურა ვასე	8.1±0.18	1.046±0.02	0.99±0.02
ნანკანი-20*	6.12±0.13	0.285±0.01	0.83±0.02
მუკოიამა*	8.7±0.19	0.258±0.01	1.08±0.03
სატსუმა*	5.8±0.13	0.495±0.01	0.78±0.01
ტიახარა უნშიუ*	6.02±0.13	0.531±0.01	0.82±0.02
კლემენულეს*	6.09±0.13	0.88±0.02	0.83±0.02
უნშიუ*	6.15±0.14	0.412±0.01	0.86±0.03

მანდარინის წვენში ორგანული მჟავების საერთო რაოდენობა განისაზღვრა 5.36 – 9.78 გ/ლ ერთეულით. ორგანული მჟავებისგან ციტრუსოვანთა წვენებში დიდი რაოდენობით წარმოდგენილია ლიმონმჟავა (*აღნიშნულია საგვიანო ჯიშები). ლიმონმჟავას მაღალი რაოდენობრივი შემცველობა წარმოდგენილია მუკოიამასა და იურა ვასეს წვენში (8.7გ/ლ-8.1გ/ლ), დაბალია ივასაკში-4.72გ/ლ, ხოლო დანარჩენ ნიმუშებში თითქმის თანაბარი რაოდენობაა (5.74-6.85გ/ლ) (ცხრილი №10).

ფორთოხლის წვენებისგან ვიტამინი C -ს მაღალი შემცველობა წარმოდგენილია ვალენსია დელტაში-0.623გ/ლ, თანაბარი რაოდენობითაა ნაველინას-0.453გ/ლ, სანგვინელისა-0.513გ/ლ და სეიკე ნაველის- 0.535გ/ლ წვენებში, დაბალი კონცენტრაცია არის ფუკუმოტოს წვენში-0.389გ/ლ (ცხრილი №11).

სხვადასხვა ჯიშის ფორთოხლის წვენში ლიმონმჟავასა და ვიტამინი C-ს შემცველობა

ცხრილი №11

ორგანული მჟავები	ვალენსიას ჯგუფი საგვიანო	ნაველინას ჯგუფი			სანგვინელის ჯგუფი – საგვიანო
		საშუალო მწიფადი		საადრეო	სანგვინელი
	ვალენსია დელტა	სეიკე ნაველი	ფუკუმოტო	ნაველი	
ლიმონმჟავა გ/ლ	16.50±0.36	11.24±0.25	13.07±0.29	11.06±0.24	14.21±0.31
ვიტამინი C გ/ლ	0.623±0.01	0.535±0.01	0.389±0.01	0.453±0.01	0.513±0.01
ვაშლმჟავა გ/ლ	1.52±0.03	1.06±0.02	1.21±0.03	1.04±0.02	1.31±0.03

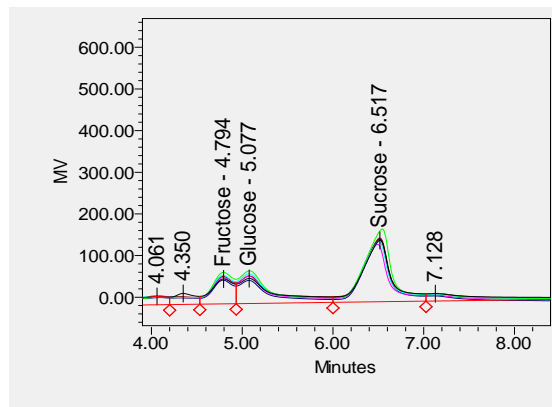
ფორთოხლის წვენებისგან ლიმონმჟავას მაღალი შემცველობით ხასიათდება ვალენსია დელტა-16.5გ/ლ, დაბალი ნაველინას- 11.06, ხოლო დანარჩენ ნიმუშებში კი თითქმის თანაბარი რაოდენობითაა 11.24-14.21გ/ლ. (ცხრილი N11).

მანდარინის წვენში ლიმონმჟავასა და ვაშლმჟავას შორის დამოკიდებულება გამოიხატა 7:1, ხოლო ფორთოხლის წვენებში 10:1 თანაფარდობით.

6.2. ნახშირწყლების რაოდენობრივი კვლევა HPLC-ის მეთოდით

ნახშირწყლების რაოდენობრივი და თვისობრივი შემცველობის კვლევისათვის გამოყენებული იყო მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფირება (HPLC)- Waters (RI დეტექტორი, Binary HPLC Pump 1525), ქრომატოგრაფიული სვეტი amide (250 მმ 4,5 მმ) და Carbohydrate, სვეტის ტემპერატურა 40°C ელუენტი 80 %-იანი აცეტონიტრილი (Merck; Sigma-Aldrich), დეტექტირება RI. ქრომატოგრაფირებისათვის ნიმუშები მომზადდა შემდეგი წესით; პექტინის დასალექად წვენს 1:1 თანაფარდობით ემატება 96%ეთანოლი. ცენტრიფუგირების შემდეგ ნიმუში 1:1 თანაფარდობით ერევა მოძრავ ფაზას-80 %-იანი აცეტონიტრილი. ინჟექტირებამდე ნიმუში იფილტრებოდა 0,45მკრ ზომის ფილტრში.

მანდარინისა და ფორთოხლის ჯიშებში (წვენში) ნახშირწყლებისგან იდენტიფიცირებულ იქნა გლუკოზა, ფრუქტოზა და საქაროზა (სურათი 54).



სურათი 54. ციტრუსის წვენის ნახშირწყლების საერთო ქრომატოგრამა

მანდარინის წვენში შაქრების საერთო რაოდენობამ შეადგინა 81,67 – 98,94 გ/ლ, სადაც გლუკოზა და ფრუქტოზა თითქმის თანაბარი რაოდენობით არის წარმოდგენილი, ხოლო საქაროზას კონცენტრაციამ შეადგინა საერთო შაქრების 55 – 63%. საგვიანო ჯიშებისგან ჩვენში გავრცელებული ფართოფოთლოვანი უნშიუსა და რეიტროდუცირებულ ტიახარა უნშიუს წვენებში შაქრების საერთო ჯამი თითქმის თანაბარია –87,94გ/ლ–81,67გ/ლ და შედარებით დაბალია დანარჩენ საგვიანო ჯიშებთან შედარებით (ცხრილი №12).

მანდარინის წვენში ნახშირწყლების შემცველობა

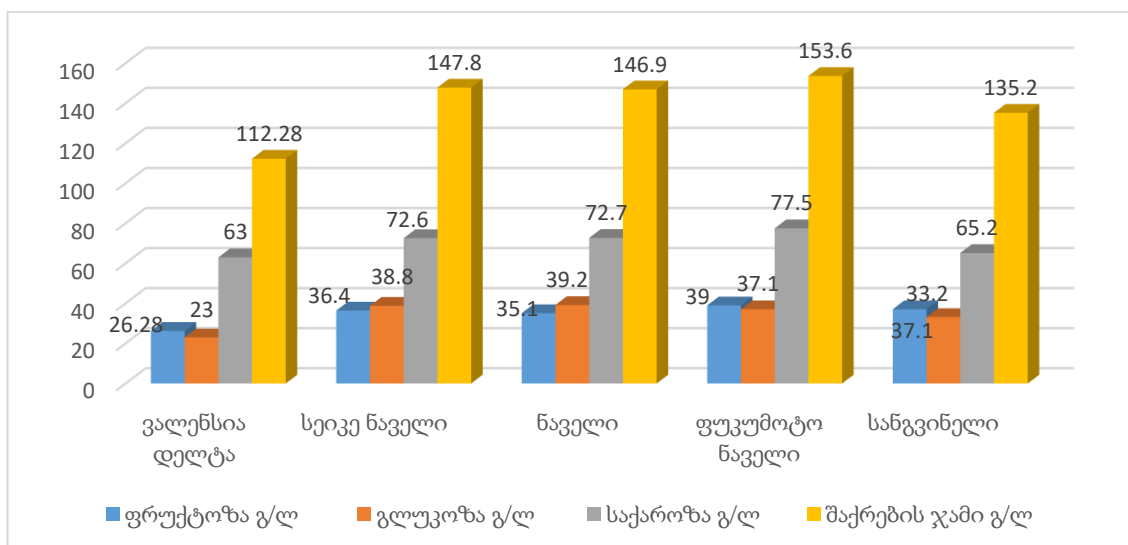
ცხრილი №12

N	დასახელება	ფრუქტოზა გ/ლ	გლუკოზა გ/ლ	საქაროზა გ/ლ	შაქრების ჯამი გ/ლ
1	ტაგუზი ვასე	20.37±0.41	16.27±1.19	59.25±1.19	95.89±1.92
2	ოკუცუ ვასე	18.62±0.37	15.64±1.00	50.12±1.00	84.38±1.69
3	მიაგავა ვასე	21.49±0.43	18.06±0.98	48.78±0.98	88.33±1.77
4	ივასაკი	16.5±0.33	17.9±1.00	50.2±1.00	84.6±1.69
5	იურა ვასე	20.74±0.41	18.34±1.17	58.58±1.17	96.56±1.93
6	ნანკანი-20	19.66±0.39	16.47±1.22	61.05±1.22	97.13±1.94
7	მუკოიამა*	22.65±0.45	20.13±1.06	53.13±1.06	95.91±1.92
8	სატსუმა*	24.75±0.50	21.48±1.05	52.71±1.05	98.94±1.98
9	ტიახარა უნშიუ*	17.35±0.35	18.79±0.91	45.55±0.91	81.67±1.63
10	კლემენტულეს*	18.15±0.36	19.69±1.13	56.32±1.13	94.16±1.88
11	უნშიუ*	16.87±0.34	18.35±1.05	52.72±1.05	87.94±1.76

ასევე შევისწავლეთ ფორთოხლის ხუთ ჯიშში ნახშირწყლების შემცველობა. წარმოდგენილი ნიმუშებისგან საერთო ნახშირწყლების მაღალი კონცენტრაცია დაფიქსირდა ფუკუმოტოს წვენში- 153.6გ/ლ, მაღალი,თითქმის თანაბარი რაოდენობა ნაველისა და სეიკე ნაველის წვენებში(146.9-147.8გ/ლ), ხოლო დაბალი კონცენტრაცია ვალენსია დელტას წვენში-112.28გ/ლ. როგორც ცხრილიდან ჩანს, დომინანტ შაქარს წარმოადგენს საქაროზა, ხოლო ფრუქტოზა და გლუკოზა თითქმის თანაბარი რაოდენობითაა. საქაროზის მომატებული რაოდენობა და დაბალი მჟავიანობა მანდარინსა და ფორთოხალს სასიამოვნო მოტკბო გემოს ანიჭებს. ჯიშების მიხედვით, საკვლევ ნიმუშებში არ შეინიშნება მნიშვნელოვანი სხვაობა გლუკოზისა და ფრუქტოზის შემცველობას შორის (დიაგრამა №13).

ფორთოხლის წვენში ნახშირწყლების შემცველობა

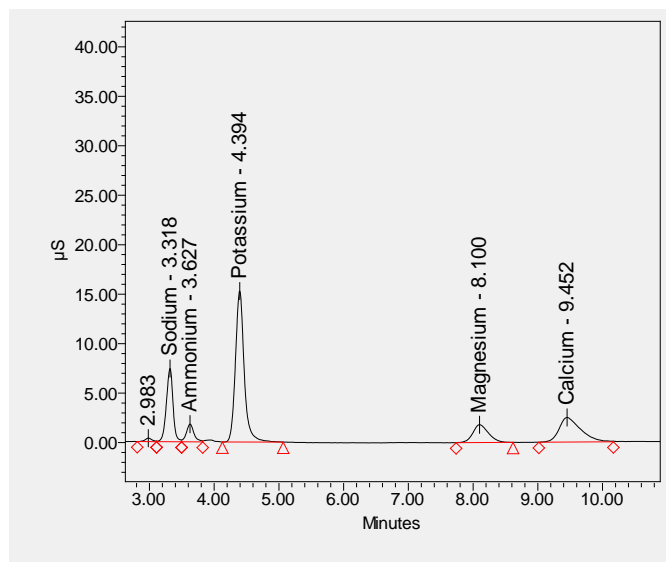
დიაგრამა №13



მიღებული შედეგები შევადარეთ ლიტერატურული მონაცემებს, კერძოდ, თურქეთში გაშენებული ოკუცუ ვასესა და სატსუმას ჯიშების მანდარინის ნაყოფების წვენში ლიმონმჟავას საშუალო კონცენტრაცია 5,72გ/ლ, ვიტამინი C– 55,38მგ/100მლ, ხოლო საერთო შაქრების საშუალო მაჩვენებელი შეადგენს 98,66გ/ლ, მაშინ, როდესაც ჩვენთან რეინტროდუცირებულ ამავე ჯიშებში საერთო შაქრების საშუალო კონცენტრაცია გაცილებით მაღალია–183,32გ/ლ, ხოლო ვიტამინი C კონცენტრაცია მცირედით ნაკლები (0,1%)[80]. ჩინეთში იურა ვასეს წვენში ვიტამინი C–ს კონცენტრაცია 21,8მგ/მლ–ია, იტალიაში სანგვინელისა და ვაშინგტონ ნაველის წვენებში, შესაბამისად, 49–42მგ/მლ. ფორთოხლის ჯიშებში ვალენსიას, ნაველისა და ნაველინას შემთხვევაში ნაკლებია საერთო შაქრების, ვიტამინი C–ს და ლიმონმჟავას შემცველობა. ესპანეთში ვალენსია დელტასა და სანგვინელის სამშობლოში თითქმის 2–ჯერ ნაკლებია წვენებში საერთო შაქრებისა (64,3–76,91გ/ლ) და შედარებით მცირეა ასკორბინმჟავას კონცენტრაცია (51,98–46,54მგ/100მლ) [67].

თავი 7. აჭარაში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის წვენი კატიონების კვლევა კონდუქტომეტრული დეტექტორის გამოყენებით

ციტრუსოვანთა კატიონის კვლევა ჩატარდა ქრომატოგრაფიული მეთოდით, კონდუქტომეტრული დეტექტორით. სტანდარტები ლითიუმის ჰიდროქსიდის მონოჰიდრატი (Li^+), ნატრიუმის ქლორიდი (Na^+), ამონიუმის ქლორიდი (NH_4^+), კალიუმის ქლორიდი (K^+), მაგნიუმის ჰიდრატი (Mg^{2+}), კალციუმის ნიტრატი ტეტრაჰიდრატი (Ca^{2+}), სტრონციუმის ნიტრატი ტეტრაჰიდრატი (Sr^{2+}), ბარიუმის ქლორიდი დიჰიდრატი (Ba^{2+}) (FisherScientific), EDTA (Serva). იზოკრატული ტუმბო (Isocratic HPLC pump -Waters 1515), დეტექტორი (Waters 432 -Conductivity), ქრომატოგრაფიული სვეტი IC-Pak Cation MD, ელუენტი 3 mM HNO_3 /0.1 mM EDTA, ელუენტის გამტარებლობა $1250 \pm 50 \mu\text{S}$, საბაზო მგრძნობელობა $2000 \mu\text{S}$, ინტეგრატორის მგრძნობელობა $0.01 \mu\text{S}$, სვეტის ტემპერატურა 35°C , პოლარობა-negative. ინჟექტირებამდე საანალიზო ნიმუშები ილექებოდა 1:1 თანაფარდობით 96%-იანი ეთილის სპირტით პექტინის დასალექად, ცენტრიფუგირების შემდეგ ნიმუშს 1:10 თანაფარდობით ემატებოდა დეიონიზირებული წყალი (განზავების ფაქტორი $F=20$) და იფილტრებოდა 0,45მკრ ზომის ფილტრში.



სურათი 55. მანდარინის წვენი კატიონების ქრომატოგრამა

ნაერთების რაოდენობრივი გაანგარიშება ხდებოდა სტანდარტული ნაერთების მეშვეობით აგებული საკალიბრო მრუდების მიხედვით. ქრომატოგრაფირების მეშვეობით მიღებული კომპონენტების იდენტიფიკაცია განხორციელდა ცნობილი შედგენილობის მქონე კატიონების მონაცემებთან შედარებით.

მანდარინის წველებისგან მაღალი კალიუმის შემცველობა დაფიქსირდა იურა ვასეს (2160.5±49.69ppm) და მიაგავა ვასეს (2034.42±46.79 ppm) წვენებში, დაბალი ტაგური ვასეს (594.06±13.66ppm), სატსუმასა (600.63±13.81ppm) და კლემენულის (989.06±22.75ppm) წვენებში, ხოლო დანარჩენ ნიმუშებში თითქმის თანაბარი რაოდენობითაა წარმოდგენილი. საანალიზო ნიმუშებში კატიონების კონცენტრაცია წარმოდგენილია შემდეგნაირად თანაფარდობით: კერძოდ, დომინანტს წარმოადგენს კალიუმის იონები (594-2160 ppm), მას მოსდევს კალციუმი (136-270 ppm) , მაგნიუმი (28-125 ppm), ნატრიუმი (18- 102 ppm) (ცხრილი №13, სურათი 55).

მანდარინის წვენის კატიონები

ცხრილი №13

მანდარინის წვენი		კატიონების შემცველობა ppm			
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
საადრეო ჯიშები	ტაგური ვასე	18.63±0.43	594.06±13.66	28.68±0.66	160.8±3.70
	ოკუცუ ვასე	69.6±1.60	1159.7±26.67	116.47±2.68	185.82±4.27
	მიაგავა ვასე	91.83±2.11	2034.42±46.79	123.09±2.83	220.05±5.06
	ივასაკი	59.9±1.38	1039.7±23.91	87.63±2.02	212.55±5.42
	იურა ვასე	102.66±2.36	2160.5±49.69	125.04±2.88	189.06±6.20
საგვიანო ჯიშები	ნანკანი-20	86.34±1.99	1642.59±37.78	120.36±2.77	136.5±4.89
	მუკოიამა	76.83±1.77	1585.14±36.46	111.09±2.56	217.56±4.35
	სატსუმა	17.43±0.40	600.63±13.81	21.33±0.49	235.47±3.14
	ტიახარა უნშიუ	69.9±1.61	1458.99±33.56	100.26±2.31	168.82±5.00
	კლემენულის	45.63±1.05	989.06±22.75	68.63±1.58	269.55±3.88
	უნშიუ	59.5±1.37	1398.87±32.17	97.15±2.23	202.45±4.66

ფორთოხლის წვენი კატიონები

ცხრილი №14

№	ფორთოხლის წვენი	კატიონების შემცველობა ppm			
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	სეიკე ნაველი	38.01±0.87	1000.02±23.00	50.52±1.16	136.83±3.15
2	ნაველი	28.05±0.65	680.04±15.64	37.05±0.85	173.13±3.98
3	ფუკუმოტო	43.05±0.99	536.73±12.34	47.86±1.10	186.21±4.28
4	ვალენსია დელტა	40.56±0.93	784.02±18.03	87.18±2.01	188.43±4.33
5	სანგვინელი	43.87±1.01	830.65±19.10	92.58±2.13	195.24±4.49

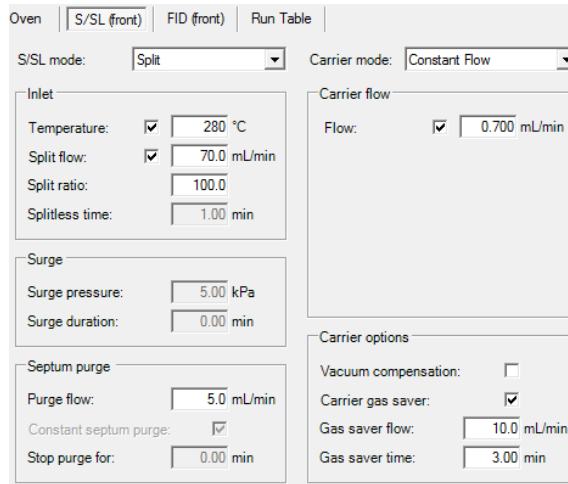
მანდარინის 11 ჯიშსა და ფორთოხლის 5 ჯიშში იდენტიფიცირებულია 4 ძირითადი კატიონი: ნატრიუმი, კალიუმი, მაგნიუმი და კალციუმი. მანდარინისა და ფორთოხლის ნიმუშებში დომინანტი კალიუმის კატიონია. კალციუმის, მაგნიუმისა და ნატრიუმის თანაფარდობა ფორთოხლის ჯიშებში განსხვავებულია და გაცილებით ნაკლებია მანდარინის ნიმუშებთან შედარებით. კერძოდ, ფორთოხლის წვენებში კალიუმის შემცველობა მერყეობს 536-1000.02 ppm, ყველაზე დაბალია მაჩვენებელი ფუკუმოტოს წვენში 536.73±12.34 ppm (ცხრილი №14).

ლიტერატურული მონაცემებითაც დასტურდება, რომ ნატრიუმი გაცილებით ნაკლებია ციტრუსოვანთა ყველა სახეობაში, ხოლო კალიუმი და კალციუმი გაცილებით მეტია მანდარინში, ვიდრე ფორთოხალში [43, 46,69].

თავი 8. მანდარინის კანის ეთერზეთის კვლევა აირ-სითხური ქრომატოგრაფიით

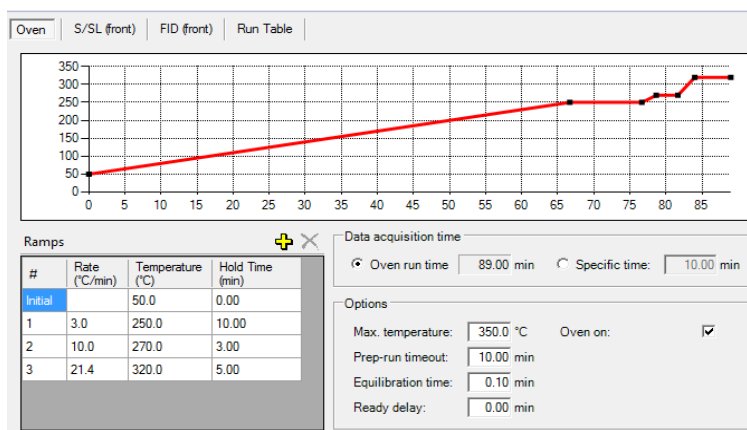
ჰიდროდისტილიაციით მიღებული ციტრუსოვნების ნაყოფის ეთერზეთის კვლევა განხორციელდა აირ-სითხური ქრომატოგრაფის (TRACE™ 1310 Gas Chromatograph – Thermo Scientific) საშუალებით. ქრომატოგრაფირება მიმდინარეობდა ქრომატოგრაფიულ 30 მ სიგრძის კაპილარულ სვეტზე (SGE BPX5 Capillary GC Column), 0,25 მმ დიამეტრის და 0,25 მკმ უძრავი ფაზის ნაწილაკების

ზომით. უძრავ ფაზას წარმოადგენდა 5% ფენილპოლიზილფენილენ-სილოქსანი. მოძრავ ფაზას წარმოადგენს ჰელიუმი, რომლის მოძრაობის სიჩქარე შეადგენს 0,700 მლ/წუთში. საკვლევი ნიმუშის ინჟექტირება ხორციელდებოდა (SGE Analytical Science) 10 მკლ მიკროშპრიცის მეშვეობით (სურათი 56).



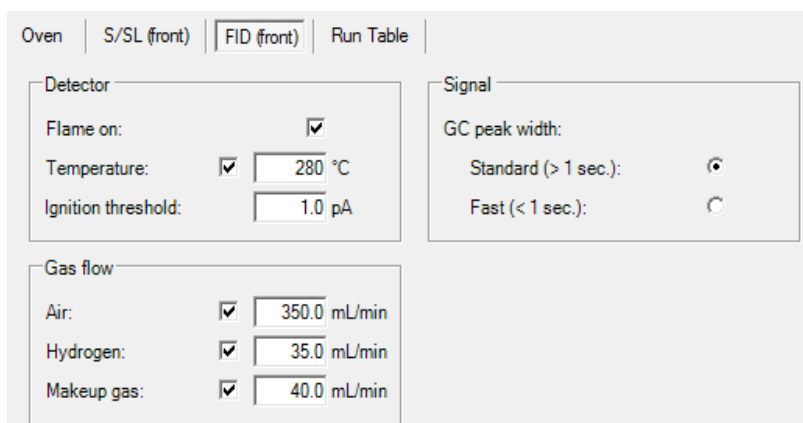
სურათი 56. ინჟექტირების პარამეტრები

ინჟექტორის ტემპერატურული რეჟიმი 280°C-ია, ხოლო, სვეტში შესაყვანი ნიმუშის ჰელიუმის ნაკადში დაყოფა ხორციელდებოდა 1/100 თანაფარდობით. ქრომატოგრაფირება ხორციელდებოდა ტემპერატურულ გრადიენტში ოთხ ეტაპად. კერძოდ, ქრომატოგრაფირება იწყებოდა 50°C -ზე, რომელიც 3 (°C/წუთში) სიჩქარით იზრდებოდა 250°C-მდე (მეორე ეტაპი) და ქრომატოგრაფირება გრძელდებოდა 10 წუთი. მესამე ეტაპზე 10 (°C/წუთში) სიჩქარით იზრდებოდა 270°C-მდე და გრძელდებოდა აღნიშნულ ტემპერატურაზე 3 წუთის განმავლობაში. მეოთხე ეტაპზე 21,4 (°C/წუთში) სიჩქარით იზრდებოდა 320°C-მდე და გრძელდებოდა აღნიშნულ ტემპერატურაზე 5 წუთის განმავლობაში. ქრომატოგრაფირების სრული დრო შეადგენდა 89,0წთ-ს. ეთერზეთის რაოდენობრივი შემცველობა ისაზღვრებოდა პიკის ფართობის მიხედვით პროცენტებში 0,01%-ის სიზუსტით (სურათი 57).



სურათი 57. ქრომატოგრაფირების ტემპერატურული რეჟიმი

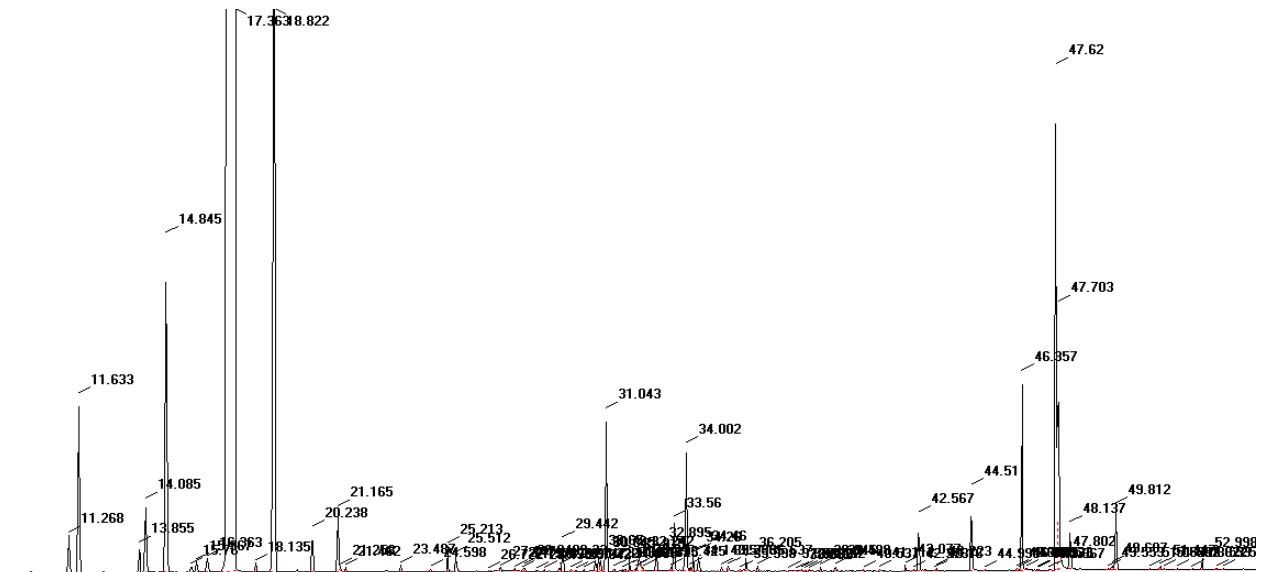
ქრომატოგრაფირების მეშვეობით დაყოფილი ეთერზეთების დეტექტირება ხდებოდა ალურ-იონიზაციურ დეტექტორზე, რომლის სამუშაო რეჟიმი მოცემულია სურათი 58-ზე.



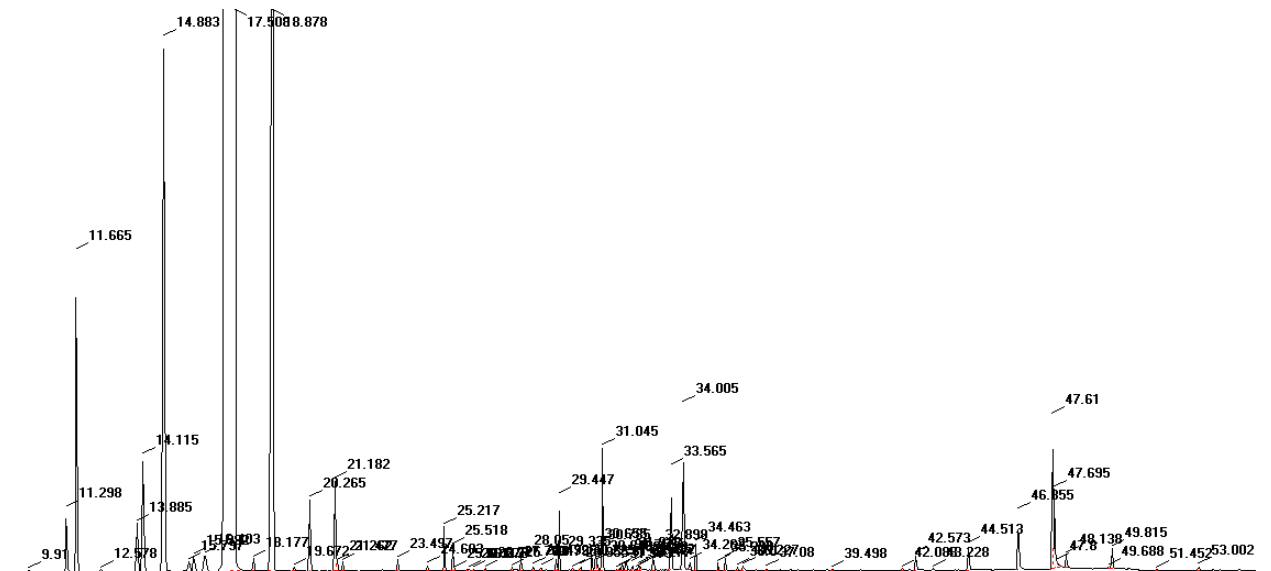
სურათი 58. დეტექტორის სამუშაო რეჟიმი

მანდარინის კანის ეთერზეთოვანი მასის მიღებას ვახორციელებდით ცივი გამოწნევის მეთოდით.

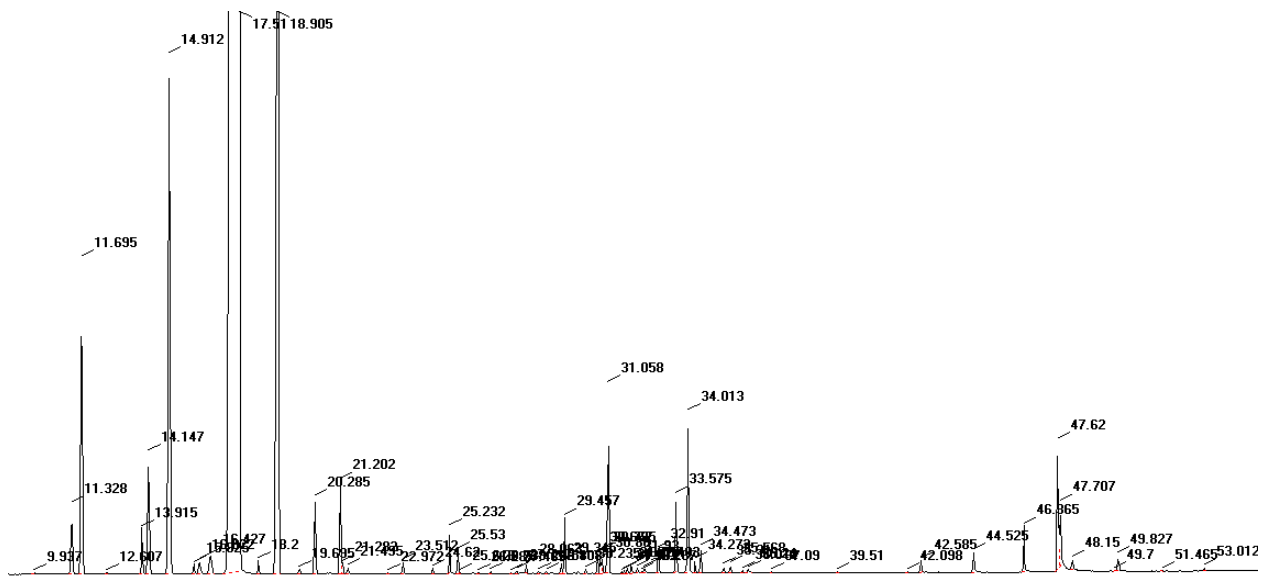
ქრომატოგრაფირების მეშვეობით მიღებული კომპონენტების იდენტიფიკაცია განხორციელდა ცნობილი შედგენილობის მქონე ნიმუშის მონაცემებთან შედარებით და დავადგინეთ ეთერზეთში სპეციფიკური ტერპენოიდური შედგენილობა. ანალიზის შედეგები მოყვანილია ქრომატოგრამაზე (სურათი 59 - 62).



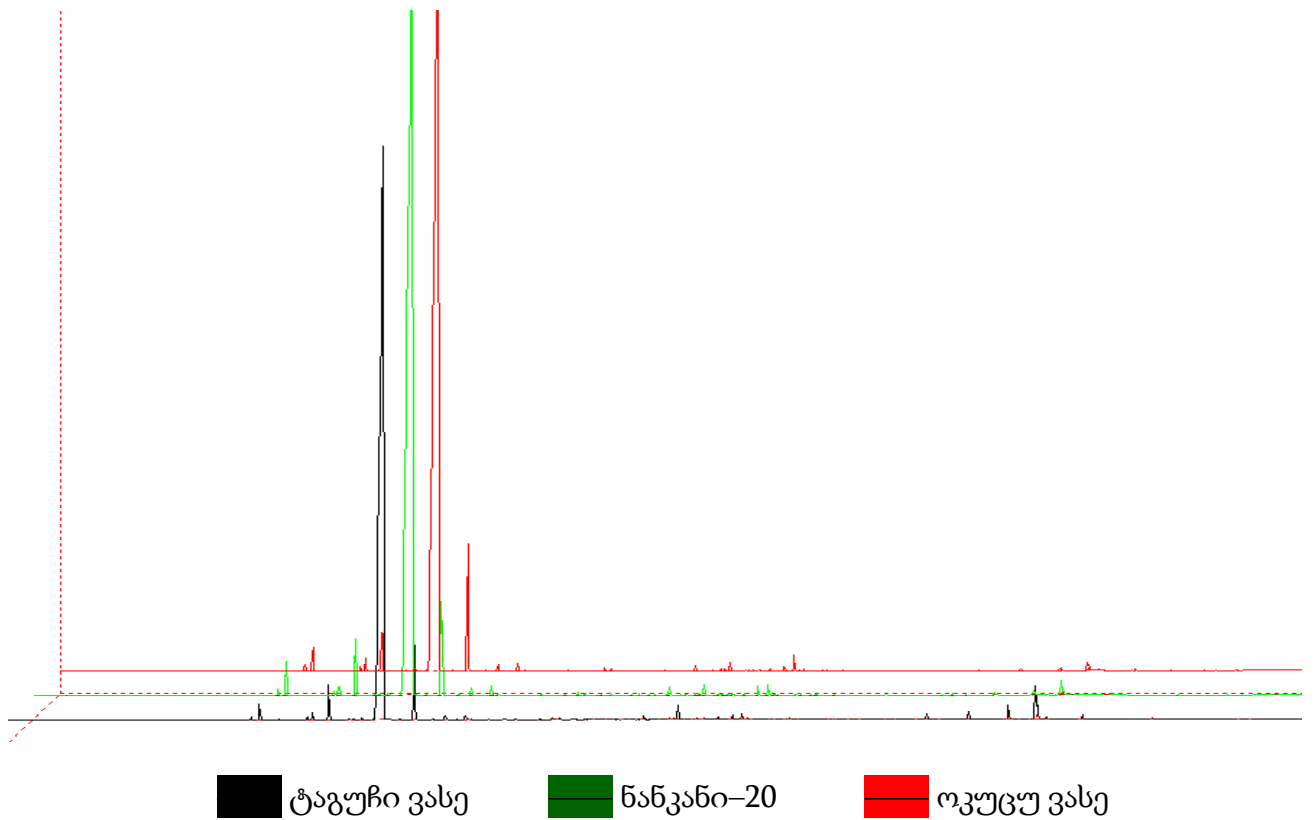
სურათი 59. ტაგუჩი ვასეს-ს ეთერზეთის ქრომატოგრამა



სურათი 60. ნანკანის ეთერზეთის ქრომატოგრამა



სურათი 61. ოკუცუ ვასეს ეთერზეთის ქრომატოგრამა



ტაგუჩი ვასე
 ნანკანი-20
 ოკუცუ ვასე

სურათი 62. მანდარინის ეთერზეთის 3D ქრომატოგრამა

მანდარინის ეთერზეთის კომპონენტური შემადგენლობა

ცხრილი №15

N	კომპონენტის დასახელება	დრო, წთ	ნანკანი-20 ფართობი %	ოპუცუ ვასე ფართობი%	ტაგუჩი ვასე ფართობი %	უწყობი			
						ცივი გამოწვებით ფართობი %	ჰიდრო-დისტილ. ფართობი %	ლიოფილური გამოხდა ფართობი%	SFE ექსტრაქცია ფართობი%
1	Sabinene	11.370	0	0	0.176	0.005	0.214	0.007	0.008
2	α – Thujene	11.407	0.185	0.210		0.267	0.029	0.234	0.009
3	α – Pinene	11.785	0.958	0.978	0.839	1.079	1.448	0.955	0.103
4	β – Pinene	13.983	0.156	0.155	0.139	0.159	0.039	0.136	0.535
5	α – Terpinene	14.245	0.379	0.415	0.367	0	0	0	0.296
6	Myrcene	15.013	1.906	1.913	1.766	2.380	0	2.241	1.299
7	Linalol	15.907	0.040	0.041	0.037	0.026	0	0.025	0.037
8	trSabinene Hydrat	16.083	0	0	0.058	0.045	0	0.039	0
9	1,8-eucalyptol	16.133	0.058	0.050	0	0	0	0	0
10	Nonanal	16.557	0.089	0.101	0.089	0.132	0	0.123	0.089
11	Limonene	17.765	88.847	88.008	83.414	87.438	85.306	82.850	74.954
12	(E)-B-Ocimene	18.260	0.035	0.041	0.048	0	0	0	0.051
13	γ -Terpinene	18.982	4.103	4.732	4.446	5.940	5.678	5.862	4.080
14	Terpinen -4-ol	19.775	0.012	0.014	0.206	0.293	0.333	0.290	0.249
15	Peak 3	21.367	0.023	0.029	0.012	0.116	1.175	0.200	0.012
16	Geranial	23.568	0.027	0.030	0.030	0.017	0.008	0.014	0.095
17	α – Terpeneol	25.290	0.098	0.109	0.106	0.006	0.101	0.012	0.026
18	Decanal	25.577	0.052	0.054	0.070	0.072	0.006	0.079	0.044
19	Undecanal	26.160	0.006	0.003	0	0.004	0.150	0.072	0.037
20	Citronelylacet	26.785	0.005	0.003	0.019	0.005	0.444	0.008	0.099
21	Neryl acetate	27.743	0.006	0.006	0.008	0.003	0.063	0.011	0.024
22	Thymol	28.118	0.028	0.020	0.021	0.062	0.024	0.054	0.033
23	Geranyl acetat	28.592	0.012	0.005	0.005	0.011	0.008	0.211	0.008

ჩვენ მიერ ქრომატოგრაფიული კვლევის შედეგად, მანდარინის კანისაგან მიღებული ეთერზეთის შემადგენლობაში დაფიქსირდა 82 კომპონენტი. ამთგან იდენტიფიცირებულია 23 კომპონენტი, სადაც 4 დომინანტია.

კერძოდ, იდენტიფიცირებულია შემდეგი კომპონენტები: Sabinene, α-Thujene, α – Pinene, β – Pinene, α – Terpinene, Myrcene, Linalol, trSabineneHydrat, 1,8-eucalyptol, Nonanal, Limonene, (E)-B-Ocimene, γ –Terpinene, Terpinen -4-ol, Geranial, α-Terpeneol, Decanal, Undecanal, Citronelylacet, Nerylacetate, Thymol, Geranyl acetat, E-Caryphyllene, Met. Nmetantani, Dodecanal, 2.6-Dodecadien, α-Humulene, α-Sellnene, (E, E) -α-Farnes, Thymol methyl, β – Cadinene, α – Isocomene, Z – Caryophyllen.

ჯიშებს შორის კომპონენტურ შემადგენლობაში ფიქსირდება მცირე სხვაობები, რაც შეიძლება ჩაითვალოს ჯიშის სპეციფიკურ ტერპენოიდურ შედგენილობად.

საკვლევ ნიმუშებში დომინანტია Limonene, რომლის შემცველობა 80%-ზე მეტია და მერყეობს 83,41-88,85 % ფარგლებში. ასევე დომინანტი კომპონენტებია α - Pinene - 0,84-1,0 %, Myrcene - 1,76-2,4 %, γ -Terpinene 4,1-დან 5,9%-მდე მერყეობს, კერძოდ, მატება შეინიშნება შემდეგი თანმიმდევრობით ნანკანი-20 \leq ტაგუჩი ვასე \leq ოკუცუ ვასე \leq უნშიუ (ცხრილი №15).

ეთერზეთის ქიმიურ შედგენილობაზე განსხვავებულად მოქმედებს მისი მიღების მეთოდები. ცივი დისტილაციის შედეგად მეტი რაოდენობითაა ეთერზეთებში წარმოდგენილი ლიმონენი, მირცენი და პინენი. ჰიდროდისტილაცია მანდარინის ეთერზეთში იწვევს პინენის ტერპინეოლის და ციტრონელილაცეტატის მატებას, ხოლო ლიმონენი კლებულობს. ლიოფილური შრობით მიღებულ კონდენსატში მატულობს ტერპინენი, ჰერანიოლი და ხოლო თიმოლ მეთილი პრაქტიკულად არაა. SFE შედეგად მიღებულ ეთერზეთში Humulene მეტია, ვიდრე სხვა ვარიანტებში, ხოლო თიმოლ მეთილის შემცველობა მნიშვნელოვნად მატულობს.

კვლევები ადასტურებს, რომ ციტრუსოვანთა ეთერზეთების 90%-ზე მეტი d-Limonene-ზე მოდის. ასევე დომინანტია α - Pinene და სატსუმას (უნშიუს) ჯიშის ნიმუშებში ჭარბობს β -Pinene (0.44%), ფორთოხლის ნიმუშებში კი α - Pinene (0.9%) [77,111,132,138,139].

თავი 9. აჭარაში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის კანში, რბილობსა და წვენიში საერთო ფენოლების, ფლავონოიდების რაოდენობრივი ანალიზი და მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა

ციტრუსის ნაყოფში ფლავონოიდური ნაერთების იდენტიფიცირების შემდგომ, განსაზღვრული იყო საერთო ფენოლების და ფლავონოიდების რაოდენობრივი შემცველობა ნაყოფის ცალკეულ ნაწილებში (კანი, რბილობი, წვენი), დადგენილია მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა და შედარებულია ჩვენში ფართოდ გავრცელებულ ჯიშებთან. რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის ვიღებდით კანისა და რბილობის შემთხვევაში 5-5გ-ს, ექსტრაქციას ვახდენდით 50 %-იანი DMSO/ეთანოლით მრავალჯერადად (150-100 მლ), ექსტრაქტის სრულ გაუფერულებამდე და მიღებულ ექსტრაქტებს ვაერთიანებდით და ვიყენებდით

შემდგომი კვლევებისათვის. კვლევას ვაწარმოებდით სამი წლის განმავლობაში (2016–2018). ცხრილებში №12-14 წარმოდგენილია სამი წლის საშუალო მაჩვენებლები.

საანალიზოდ აღებული მანდარინის ნიმუშები (საადრეოს 5 ჯიში და საგვიანოს 6 ჯიში) განსხვავდებიან ფენოლური ნაერთების შემცველობით, კერძოდ, საადრეო ჯიშებისგან ფენოლების მაღალი შემცველობით გამოირჩევა ოკუცუ ვასესა და იურა ვასეს კანი (4052.31 მგ/კგ-6122.87 მგ/კგ), რბილობი (1365.1 მგ/კგ-1430.9 მგ/კგ) და წვენი (1086.7 მგ/კგ-1191.3 მგ/კგ). შედარებით დაბალია ეს მაჩვენებელი ტაგუჩის კანში– 3245 მგ/კგ, რბილობში– 1171.8 მგ/კგ, წვენში –744.8 მგ/კგ. მსგავსი თანაფარდობით არის წარმოდგენილი ფლავონოიდები ნაყოფის სხვადასხვა ნაწილებში (მაღალია ოკუცუ ვასესა და იურა ვასეს წვენში 905.5 მგ/კგ-993.0 მგ/კგ, კანში 2026.0-3000.12 მგ/კგ, რბილობში 1050.5 მგ/კგ-1287.4 მგ/კგ, ხოლო დაბალი ტაგუჩის ნიმუშებში: წვენში– 620.8 მგ/კგ, კანში– 1622.0 მგ/კგ, რბილობში–781.2 მგ/კგ) (ცხრილი №16).

საადრეო მანდარინის ჯიშის ნაყოფის (წვენი, კანი, რბილობი) საერთო ფენოლების, ფლავონოიდების რაოდენობრივი შემცველობა და მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა

ცხრილი №16

საადრეო მანდარინის ჯიშები	საერთო ფენოლური ნაერთები გალის მჟავაზე გადაანგარიშებით მგ/კგ (ნედლე მასაზე გადაანგარიშებით)			ფლავონოიდები ჰესპერიდინზე გადაანგარიშებით, მგ/კგ (ნედლე მასაზე გადაანგარიშებით)			ანტიოქსიდანტური აქტიურობა DPPH რადიკალის 50%-იანი ინჰიბირებით მგ ნიმუშზე გადაანგარიშებით		
	წვენი	კანი	რბილობი	წვენი	კანი	რბილობი	წვენი	კანი	რბილობი
ტაგუჩი ვასე	744.8±13.0	3245.2±81.1	1171.8±19.5	620.8±0.2	1622.0±47.5	781.2±9.8	92.9±2.3	60.5±1.6	71.7±1.9
ოკუცუ ვასე	1086.7±17.3	4052.3±101.3	1365.1±26.0	905.5±0.3	2026.0±50.7	1050.5±13.4	83.59±2.2	30.6±0.8	49.8±1.3
მიაგავა ვასე	817.8±13.7	3625.3±90.6	1258.5±25.6	743.1±0.2	1900.5±40.6	890.8±10.8	90.62±2.4	44.4±1.1	62.2±1.7
იურა ვასე	1191.3±17.4	6122.7±153.1	1430.9±37.0	993.0±0.3	3000.12±75.0	1287.4±18.7	47.2±1.2	28.8±0.7	34.5±0.9
ივასაკი	855.5±13.3	3835.1±95.9	1182.3±20.4	778.6±0.2	1812.5±45.3	985.9±13.0	84.5±2.4	58.9±1.6	70.8±1.9

საგვიანო მანდარინის ჯიშის ნაყოფის (წვენი, კანი, რბილობი) საერთო ფენოლების, ფლავონოიდების რაოდენობრივი შემცველობა და მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა

ცხრილი №17

საგვიანო მანდარინის ჯიშები	საერთო ფენოლური ნაერთები გალის მჟავაზე გადაანგარიშებით მგ/კგ (ნედლ მასაზე გადაანგარიშებით)			ფლავონოიდები ჰესპერიდინზე გადაანგარიშებით, მგ/კგ (ნედლ მასაზე გადაანგარიშებით)			ანტიოქსიდანტური აქტიურობა DPPH რადიკალის 50%-იანი ინჰიბირებით მგ ნიმუშზე გადაანგარიშებით		
	წვენი	კანი	რბილობი	წვენი	კანი	რბილობი	წვენი	კანი	რბილობი
ნანკანი - 20	935.8±12.1	4858.1±121.5	1324.8±29.5	840.6±0.4	2429.2±60.7	1104.5±14.7	54,1±1.5	37.3±1.0	50.8±1.4
მუკოიამა	1249.1±10.8	4910.4±122.8	1350.7±29.8	961.2±0.3	2554.1±63.8	1191.9±13.1	77.2±2.0	46.2±1.3	69.9±1.9
სატსუმა	1297,5±18.1	6206.7±155.1	1582.1±41.4	998.2±0.3	3100.4±77.5	1282.6±20.6	57.6±1.6	29.8±0.8	54,7±1.5
ტიახარა უნშიუ	879.8±12.6	3267.5±81.7	1320.2±25.3	796.6±0.3	1633.5±40.8	1016.3±13.4	80.5±2.2	38.1±1.0	42.4±1.1
კლემენტულეს	929.4±12.0	3808.2±95.2	1150.2±22.9	664.4±0.2	1904.4±47.6	885.6±10.8	46,9±1.2	32.7±0.8	40.4±1.1
უნშიუ	1116.5±12.4	3560.6±89.0	1353.7±25.6	859.4±0.3	1893.8±47.3	1128.1±13.9	65.4±1.8	33.5±0.9	38.5±1.0

საადრეო ჯიშების მსგავსად საგვიანო ჯიშებშიც ფენოლური ნაერთების რაოდენობა მსგავსი თანაფარდობით არის წარმოდგენილი, იგი მერყეობს კანში 3267 მგ/კგ – 6200 მგ/კგ და რბილობში 1150– 1582 მგ/კგ ფარგლებში. კანსა და რბილობში ფენოლური ნაერთებისა და ფლავონოიდების შემცველობას შორის კორელაციური დამოკიდებულება გამოიხატება 2.5:1-3.5:1 თანაფარდობით. საგვიანო ჯიშებთან შედარებისას აღმოჩნდა, რომ ამ ნაერთების რაოდენობრივი შემცველობა, ჩვენთან უკვე არსებული ფართოფოთლოვანი უნშიუს წვენში, რბილობსა და კანში საშუალოა და არ ჩამოუვარდება შემოტანილ ჯიშებს.

მანდარინის ჯიშებში ფენოლური ნაერთების შემცველობასა და ანტიოქსიდანტურ აქტიურობას შორის პირდაპირ კორელაციური კავშირია. ფენოლების მაღალი შემცველობისას DPPH რადიკალის 50% ინჰიბირებას განახორციელებს საანალიზო ნიმუშის შედარებით დაბალი რაოდენობა (მგ ნიმუშისა), მაგალითად: იურა ვასეს შემთხვევაში წვენის 47,52 მგ, კანის 28,28 მგ და რბილობის 34,55 მგ არის საჭირო 50% ინჰიბირებისათვის, მაშინ როცა ტაგუჩის

ნიმუშებში, სადაც შედარებით დაბალია ფენოლების შემცველობა ინჰიბირებისათვის საჭირო ხდება წვენის 92.9 მგ, კანის 60.5 მგ და რბილობის 71.7 მგ. მსგავსი კორელაცია არის საგვიანო ჯიშეთან მიმართებაშიც (ცხრილი №17).

ფორთოხლის ზოგიერთი ჯიშის ნაყოფის (წვენი, კანი, რბილობი) საერთო ფენოლების, ფლავონოიდების რაოდენობრივი შემცველობა და მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა

ცხრილი №18

ნიმუში	საერთო ფენოლური ნაერთები გალის მჟავაზე გადაანგარიშებით მგ/კგ			ფლავონოიდები ჰესპერიდინზე გადაანგარიშებით, მგ/კგ			ანტიოქსიდანტური აქტიურობა მგ ნიმუშისა 50%-ი ინჰიბირება		
	წვენი	კანი	რბილობი	წვენი	კანი	რბილობი	წვენი	კანი	რბილობი
ვალენსია დელტა	816.6±12.2	3732.51±93.3	1785.14±44.6	707.4±0.2	1866.4±7.4	1085.5±2.8	53.15±1.4	43.01±1.1	49.67±1.3
სეიკე ნაველი	997.8±13.1	6068.98±151.7	1954.04±48.9	887.2±0.3	3031.1±15.5	1302.4±3.1	46.24±1.3	40.65±1.1	43.48±1.2
ნაველი	886.6±13.3	4978.84±124.5	2146.89±53.7	766.8±0.4	2478.5±15.7	1341.6±2.6	42.55±1.2	40.31±1.0	41.79±1.1
ფუკუმოტო	890.2±14.6	5423.37±135.6	1845.65±46.1	741.4±0.5	2609.1±16.2	118.5±4.9	51.45±1.4	38.67±0.9	40.01±1.0
სანგვინელი	1008.5±16.2	6215.45±155.3	2322.28±58.1	908.5±0.6	3145.4±24.7	1365.8±5.5	40.65±1.1	33.52±1.0	40.12±1.0

ფორთოხლის წვენის, კანისა და რბილობის საერთო ფენოლების რაოდენობა მერყეობს წვენიში 817 – 1000 მგ/კგ, კანში 3732 მგ/კგ–6215 მგ/კგ, რბილობში 1785.14–2322.28 მგ/კგ ფარგლებში, ფლავონოიდების კი წვენიში 707.4 მგ/კგ–908.5 მგ/კგ, კანში 1866 მგ/კგ–3145 მგ/კგ, რბილობში 1085 მგ/კგ–1365 მგ/კგ. ამ ნაერთების მაღალი შემცველობით გამოირჩევა სანგვინელის კანი, რბილობი, წვენი და შესაბამისად მაღალია მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა, ხოლო ეს მაჩვენებლები შედარებით დაბალია ვალენსიას შემთხვევაში (ცხრილი №18).

ჩვენთან რეინტროდუცირებულ მანდარინისა და ფორთოხლის ზოგიერთი ჯიშების წვენებში საერთო ფენოლებისა და ფლავონოიდების კონცენტრაცია გაცილებით მაღალია (უნშიუს ჯგუფის მანდარინის კანში–3267 მგ/კგ– 6200 მგ/კგ, ფორთოხლის წვენებში–3700 მგ/კგ–6000 მგ/კგ–ის ფარგლებში ნედლ მასაზე

გადაანგარიშებით) კერძოდ, საერთო ფენოლების რაოდენობრივი შემცველობა ჩვენთან ვალენსია დელტაში—816 მგ/კგ—ია, თურქეთში კი 271 მგ/გ. ჩინეთში მანდარინის კანში საერთო ფენოლების რაოდენობა მერყეობს 230–270 მგ/კგ—ს ფარგლებში, რბილობში 9 მგ/გ–12 მგ/გ, წვენი 7–28 მგ/გ, ფლავონოიდების შემცველობა კანში 270–560 მგ/კგ, რბილობში 9–16 მგ/გ. იაპონიაში კი ფენოლების შემცველობა კანში 23–30 მგ/გ, რბილობში 11–15 მგ/გ, წვენი 25–28 მგ/გ [74,81–83,120].

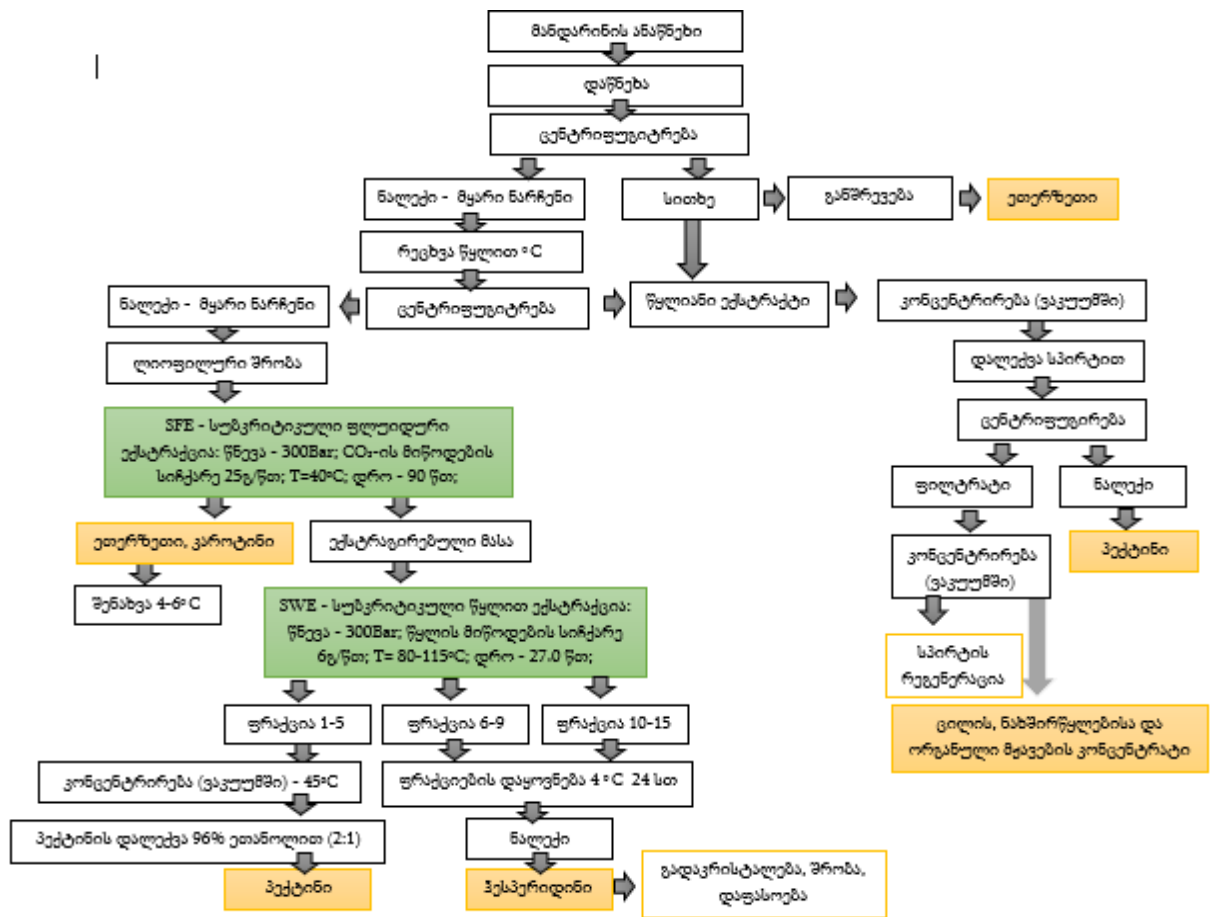
სამი წლის მიღებული შედეგების საფუძველზე, შეიძლება ითქვას, რომ ციტრუსის ორივე სახეობა (მანდარინი და ფორთოხალი) და მათი ჯიშები კარგად მოერგო ადგილობრივ კლიმატურ პირობებს, უმეტესობა მათგანის გარე სახე პასუხობს სტანდარტის მოთხოვნებს, გამოირჩევიან საერთო ფენოლური ნაერთებისა და მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობის მაღალი შემცველობით. რაც იძლევა საშუალებას რეკომენდაცია გაეწიოს აღნიშნული ჯიშების უმეტესობას შემდგომი გავრცელების პერსპექტივით.

თავი 10. მანდარინის წვენის მიღების შემდგომი ანარჩენიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მიღება

ციტრუსის ანარჩენიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიღების ტექნოლოგიური სქემის შემუშავებისათვის, კვლევები ჩატარებულ იქნა შ.პ.ს. GIAMG (ქობულეთი) საწარმოში, მანდარინის წვენის მიღების შემდეგ წარმოქმნილ ანარჩენებზე. ტექნოლოგიურ კვლევამდე შევისწავლეთ ანარჩენის ქიმიური შედგენილობა.

მანდარინის გადამუშავების ტექნოლოგიური პროცესი მაქსიმუმ 3 თვეს გრძელდება და ნაყოფის გადამუშავების პარალელურად უნდა ჩატარდეს მიღებული ანარჩენის გაშრობა და სწრაფი გადამუშავება, რაც წარმოებისათვის არარენტაბელურია. პროცესის ოპტიმიზაციისათვის აუცილებელია ანარჩენის შენახვა. შენახვის ოპტიმალური პირობების დასადგენად გამოვიყენეთ შრობა (კლასიკური გზა) და ნედლეულის შენახვა კადიფიტის - კალიუმის მეტაბისულფიტის დამატებით : გაანგარიშებით 1 კგ-ს ანარჩენზე 1.0; 1.5 და 2.0 გ-ის ოდენობით.

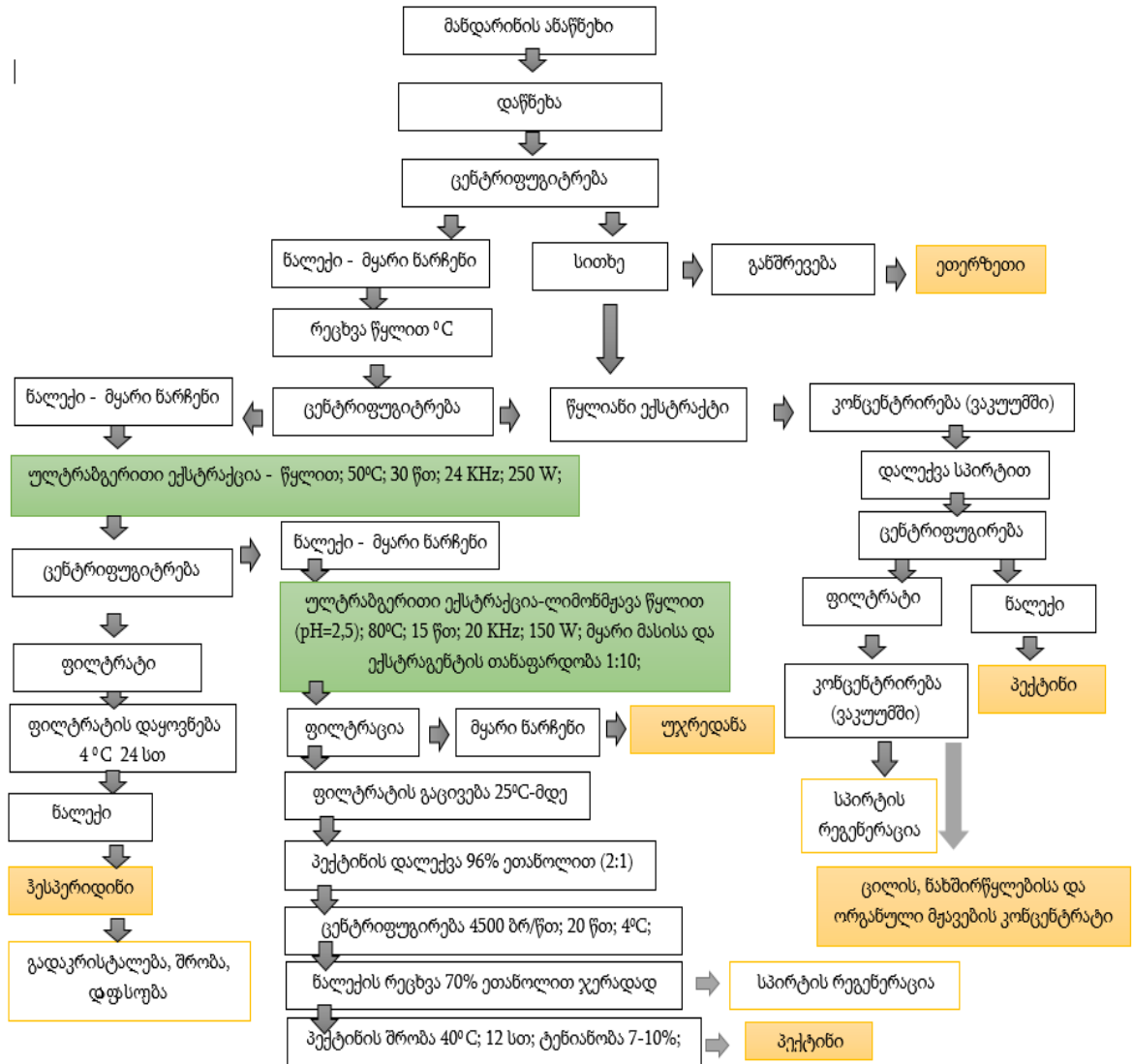
ნიმუშების მახასიათებლების შესწავლით (პექტინი, ჰესპერიდინი, კაროტინი და სხვა შემცველობაზე) (ცხრილი 17). ოპტიმალურად მივიჩნიეთ 1.5 გ კადეფიტის დამატება. წარმოების ანარჩენის 1 წლიანი შენახვისას საძიებო ნაერთების: პექტინი (შენარჩუნდა 98 %), ჰესპერიდინი (შენარჩუნდა 98%), ნახშირწყლები (95 %), ორგანული მჟავები (90 %) და სხვა პრაქტიკულად არ შეცვლილა. ბუნებრივია, შემცირდა კაროტინების შემცველობა (დარჩა საწყისი 25%) (ცხრილი №17).



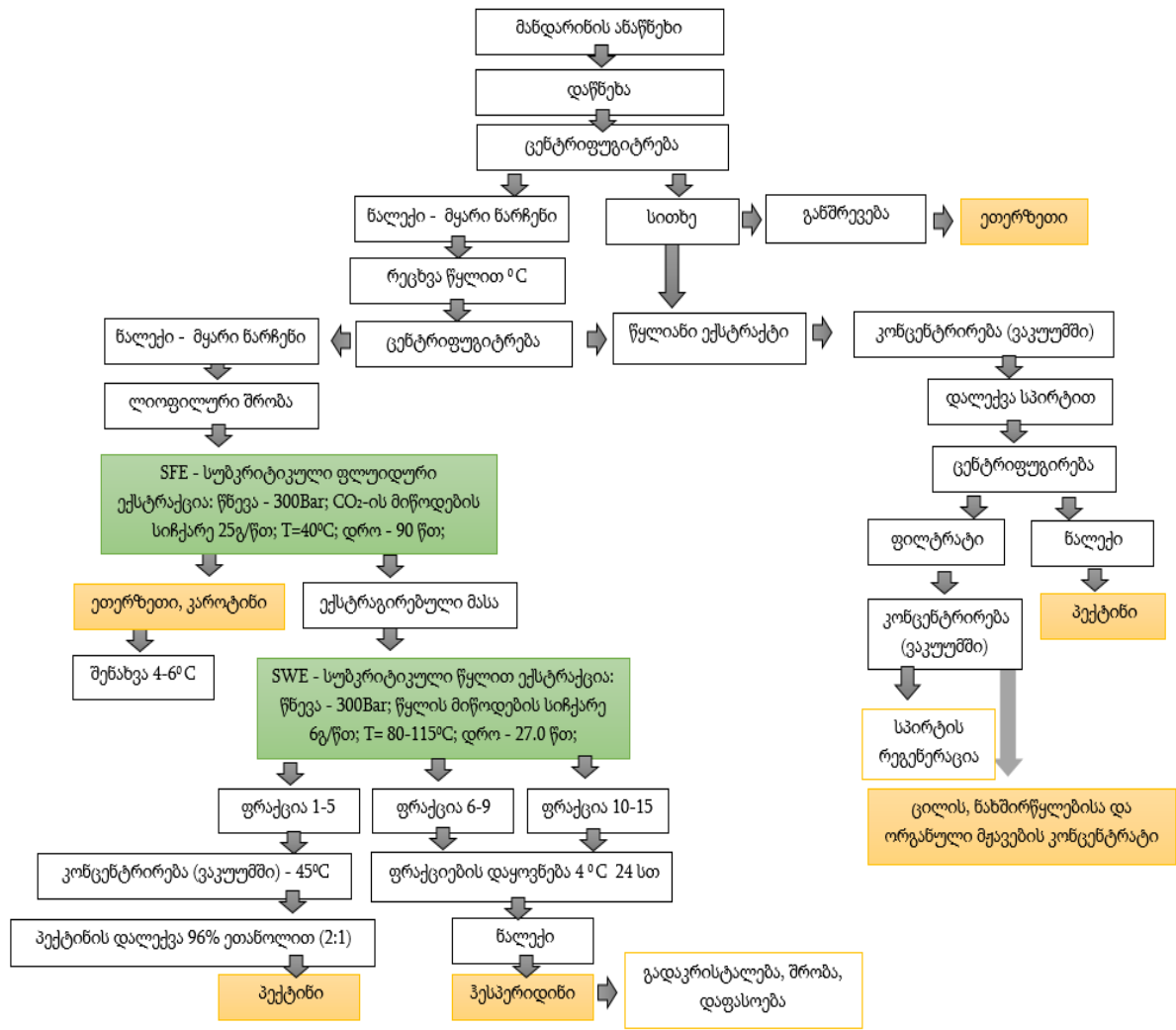
სქემა №1. ბიოაქტიური პრეპარატების მიღების SWE ტექნოლოგიური სქემა

ნაყოფის კომპლექსური გადამუშავებისათვის გამოყენებული იყო სამი გზა. ანარჩენის ექსტრაქცია განხორციელდა: პირველი – წყლით სუპერკრიტიკული წნევისა და მაღალი ტემპერატურის პირობებში, მეორე – კომბინირებული სუპერფლუიდური გზით (ნახშირორჟანგით და თანაგამხსნელებით – წყალი, ეთილის სპირტი, აცეტონი). მესამე – ნედლეულის მაღალი სიხშირის

ულტრაბგერითი დამუშავებით. შედარებისათვის გამოყენებულ იქნა კლასიკური მეთოდი. (სქემა №1-3, სურათი 63) [95,108,113,126,137,141,144,].



სქემა №2. ბიოაქტიური პრეპარატების ულტრაბგერითი ექსტრაქციით მიღების ტექნოლოგიური სქემა



სქემა №3. ბიოაქტიური პრაპარატების მიღების SFE და SWE კომბინირებული ტექნოლოგიური სქემა



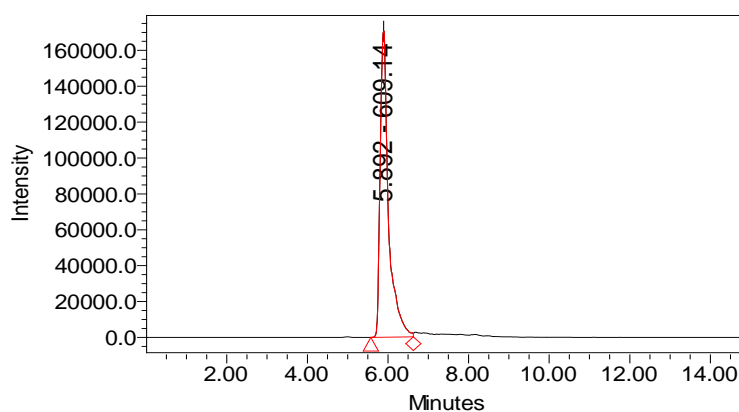
სურათი 63. ტექნოლოგიური პროცესების შედეგად მიღებული ფრაქციები

მანდარინის ნაყოფის გამონაწნების ქიმიური შედგენილობა და გადამუშავების სხვადასხვა მეთოდის გამოყენებით ბიოაქტიური პრეპარატების გამოსავლიანობა ცხრილი №19

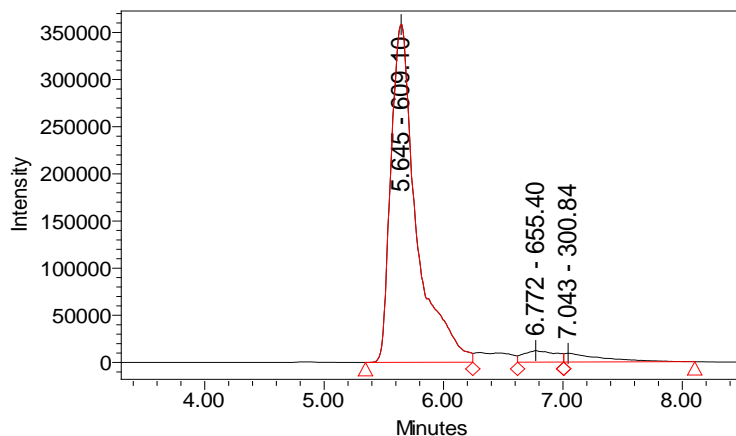
#	დასახელება	საწყისი ნედლეული გ/კგ	საწყისი ნედლეული კადეფიტით გ/კგ	% საწყისის	SWE-ით მიღებული გ/კგ	% საწყისის	SFE-ით მიღებული გ/კგ	% საწყისის	ულტრაბერძთი ექსტრაქცია გ/კგ	% საწყისის
1	ეთერზეთი	20.00±0,50	15.0±0,38	75.0±1,88	5.00±0,13	25.00±0,63	20.00±0,50	100.00± 2,50	15.0±0,38	75±1,88
2	ნახშირწყლები	184.0±4,60	175.0±4,38	95.1±2,38	183.0±4,58	99.46±2,49	180.0±4,50	97.83±2,45	175.0±4,38	95.11±2,38
3	ორგანული მჟავები	10.00±0,25	9.0±0,23	90.0±2,25	10.00±0,25	100.0±2,50	10.00±0,25	100.00±2,50	10.0±0,25	100.0±2,50
4	კაროტინი	2.00±0,05	0.5±0,01	25.0±0,63	1.00±0,03	50.00±1,25	2.00±0,05	100.00±2,50	1.70±0,04	85.0±2,13
5	პექტინი	332.0±8,30	325.0±8,13	97.9±2,45	270.0±6,75	81.33±2,03	170.0±4,25	51.20±1,28	272.0±6,80	81.93±2,05
6	ჰესპერედინი	77.00±1,93	75.0±1,88	97.4±2,44	64.50±1,61	83.77±2,09	55.30±1,38	71.82±1,80	65.20±1,63	84.68±2,12
7	უჯრედანა	375.0±9,38	370.0±9,25	98.7±2,5	401.0±10,0	106.93±2,7	485.0±12,1	129.33± 3,23	391.1±9,78	104.29±2,61
8	დანაკარგი	0.00	30.5±0,76	3.1±0,08	65.50±1,64	6.55±0,16	77.70±1,94	7.77± 0,19	70.0±1,75	7.0±0,18

წარმოების ანარჩენის გადამუშავებისას მაღალი წნევის და ტემპერატურის წყლის გამოყენება იძლევა საშუალებას 1 კგ ნედლი მასიდან მიღებული იყოს ეთერზეთი 5გ (ნედლეულის საწყისი შემცველობის 25%); კაროტინი 1.0გ (50%); პექტინი 270გ (82%); ჰესპერიდინი 64.5გ (84%); უჯრედანა 401გ (107 %). სუპერფლუიდური ექსტრაქციის გამოყენება საშუალებას იძლევა 1 კგ ნედლი მასიდან მივიღოთ ეთერზეთი 20გ (ნედლეულის საწყისი შემცველობის 100%); კაროტინი 2.0გ (100%); პექტინი 170გ (52%); ჰესპერიდინი 55.3გ (72%); უჯრედანა 485გ (130%). ულტრაბგერითი დამუშავებით ექსტრაქციისას შესაძლებელი გახდა 1 კგ ნედლეულიდან მიგვეღო ეთერზეთი 15გ (ნედლეულის საწყისი შემცველობის 75%), ნახშირწყლების კომპლექსი 175გ (95%), ორგანული მჟავების კომპლექსი 10გ (100 %); კაროტინი 1.7გ (85%); პექტინი 272გ (82 %); ჰესპერიდინი 65.2გ (85 %); უჯრედანა და სხვა ნაერთები 391გ (105 %) (ცხრილი №19). უჯრედანასა და სხვა ნაერთების მატება დაკავშირებულია იმ გარემოებასთან, რომ არ ხდებოდა ბიოაქტიური ნაერთების სრული ექსტრაქცია და ისინი რჩებოდა ცელულოზასთან ერთად.

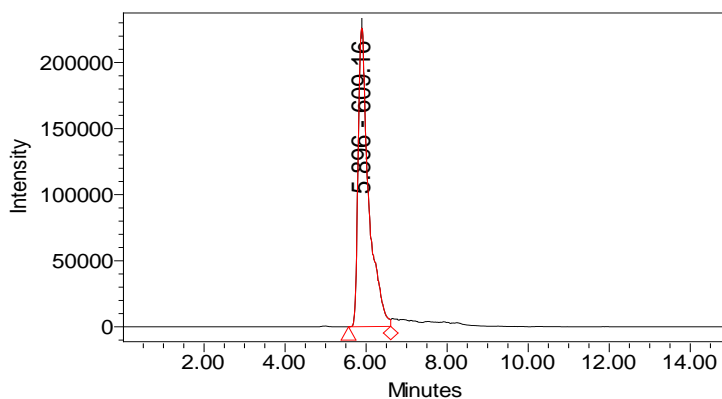
მიღებული პრეპარატის (ჰესპერიდინის) შედგენილობა შევისწავლეთ UPLC-PDA,MS ქრომატოგრაფირებით. სურათებზე 64-67-ზე წარმოდგენილია კლასიკური, SWE-ით, SFE-ით და ულტრაბგერითი ექსტრაქციის ტექნოლოგიებით მიღებული პრეპარატების ქრომატოგრამები.



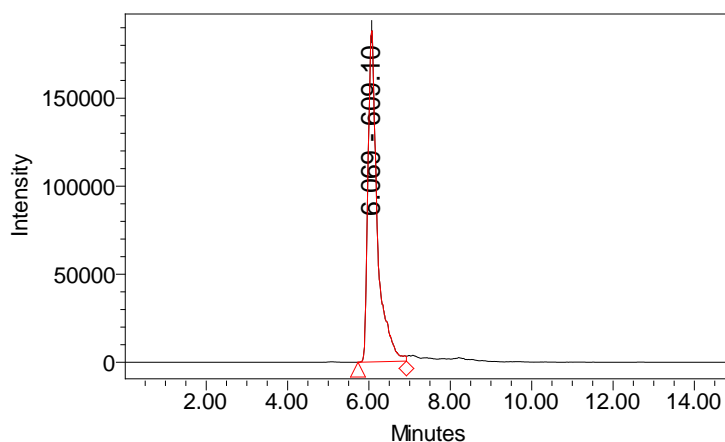
სურათი 64. მანდარინის ანარჩენისაგან კლასიკური ტექნოლოგიით მიღებული პრეპარატის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა



სურათი 65. მანდარინის ანარჩენისაგან SWE ტექნოლოგიით მიღებული პრეპარატის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა



სურათი 66. მანდარინის ანარჩენისაგან SFE ტექნოლოგიით მიღებული პრეპარატის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა



სურათი 67. მანდარინის ანარჩენისაგან ულტრაბგერითი ტექნოლოგიით მიღებული პრეპარატის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა

ყველაზე სუფთა სახით გამოკრისტალდა ფლავონოიდური პრეპარატი SWE ტექნოლოგიის გამოყენებისას, რომლის დროსაც მიღებული იქნა ჰესპერიდინის 84%–იანი პრეპარატი (ცხრილი №20).

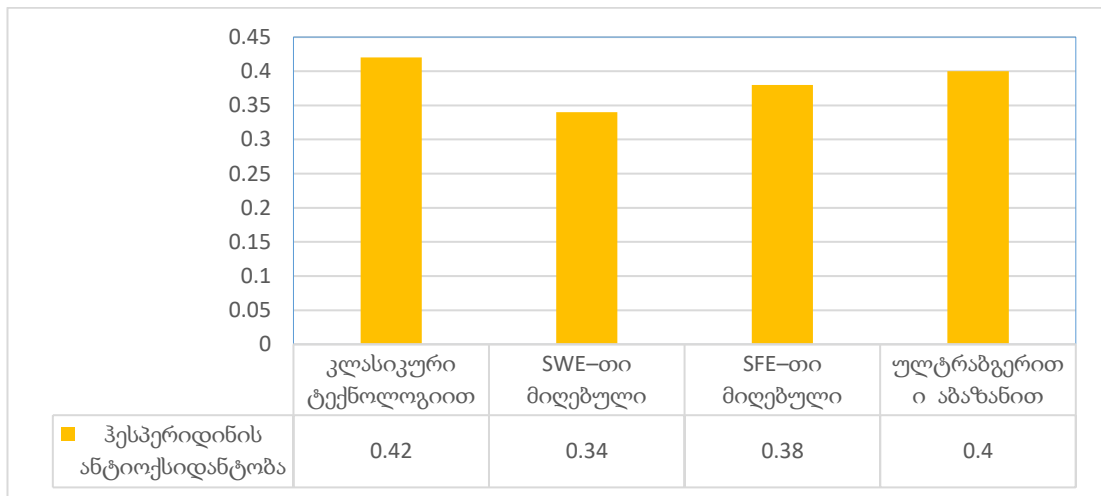
მანდარინის გამონაწნების გადამუშავების დროს სხვადასხვა მეთოდით მიღებული პრეპარატების ქრომატოგრაფიული მახასიათებლები

ცხრილი №20

#	დასახელება	კლასიკური ტექნოლოგიით (კტ) %	SWE-ით მიღებული %	SFE –ით მიღებული %	ულტრაბგერითი ექსტრაქციით მიღებული %
1	ჰესპერიდინი	77.0±1,93	84.0±2,10	81.0±2,03	75.0±1,88
2	ნარირუთინი	23.0±0,58	16.0±0,40	19.0±0,48	25.0±0,63

ჰესპერიდინის ანტიოქსიდანტური აქტივობა მგ ნიმუშისა 50% ინჰიბირებით

დიაგრამა №14



განისაზღვრა მიღებული ჰესპერიდინის ანტიოქსიდანტური აქტიურობა. შედარებით მაღალი ანტიოქსიდანტობით გამოირჩევა SWE ტექნოლოგიით მიღებული ჰესპერიდინი – 0,34 მგ ნიმუში იძლევა 50%–იან ინჰიბირებას. თუმცა, შეიძლება ითქვას, რომ პრეპარატებს შორის პრინციპული განსხვავება არ შეიმჩნევა (დიაგრამა №14), რაც მათი ქიმიური შედგენილობის მსგავსებით არის განპირობებული.

დასკვნები:

1. შესწავლილია დასავლეთ საქართველოში ინტროდუცირებული ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა (11ჯიში) და ფორთოხლის (5 ჯიში) ნაყოფის ტექნიკური მახასიათებლები და წვენის ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლები, რის საფუძველზეც დადგენილ იქნა, რომ ყველა ჯიშის ნაყოფი პასუხობს სტანდარტის მოთხოვნებს, გარდა მანდარინი იურა ვასე.
2. დადგენილი იქნა ციტრუსოვანთა ნედლეულთან ჰესპერიდინის და სხვა ფლავონების ექსტრაქციის ოპტიმალური მეთოდები და ჩატარდა მეთოდის მოდიფიცირება;
3. შესწავლილია ზოგიერთი ჯიშის მანდარინისა და ფორთოხლის კანის ქიმიური შედგენილობა HPLC პრეპარატიული კოლექტორის და UPLC PDA-MS დეტექტორის გამოყენებით. ინდივიდუალურად გამოყოფილი და იდენტიფიცირებული იქნა 8 ფლავანოიდი: ჰესპერიდინი $[M-H]^-$ - m/z 609,09, ნარირუთინი $[M-H]^-$ - m/z 579,42, დიდიმინი $[M+H]^+$ - m/z 593,20, ნობილეტინი $[M+H]^+$ - m/z 403.15, სინენსეტინი $[M+H]^+$ - m/z 395.03, ტანგერეტინი $[M+H]^+$ - m/z 395.24, ნეოჰესპერიდინი $[M-H]^-$ - m/z 609.19, ნარინგინი $[M-H]^-$ - m/z 579.90;
4. ციტრუსოვანთა ნაყოფის ყველა შესწავლილ შემთხვევაში, რაოდენობრივად, ჰესპერიდინი ჭარბობს სხვა ფლავანოიდური გლიკოზიდების შემცველობას და მათი საერთო რაოდენობის 80–90%-მდეა. ნარირუთინი-10-15%-მდეა, ნარინგინი, დიდიმინი, დანარჩენი ნივთიერებები წარმოდგენილია მცირე რაოდენობით. ამ ნაერთების დიდი რაოდენობა ლოკალიზებულია კანსა და რბილობში, შედარებით მცირე რაოდენობით გადადის წვენში. მანდარინის ჯიშებიდან ჰესპერიდინის მაღალი შემცველობით გამოირჩევა სატსუმასა-2503.9მგ/კგ და იურა ვასეს კანი- 2400.1მგ/კგ, დაბალია ტიახარა უნშიუს კანში-1290.1მგ/კგ, ფორთოხლის ნიმუშებიდან კი მაღალი შემცველობით გამოირჩევა სანგვინელის კანი, რბილობი, გამონაწნები და წვენი(1941.1მგ/კგ-830.6მგ/კგ-278.1მგ/კგ-511.8მგ/ლ).
5. წითელნაყოფა სანგვინელის რბილობისგან, წვენისა და გამონაწნებისგან იდენტიფიცირებულია 3 ანტოციანი: ციანიდინ 3-გლუკოზიდი $[M+H]^+$ - m/z 448.68, ციანიდინ 3-(6"-მალონილგლუკოზიდი) $[M+H]^+$ - m/z 534.87, დელფინიდინ-3-

რამნოზიდი $[M+H]^+$ - $m/z449.10$. დომინანტ ნაერთს ყველა შემთხვევაში წარმოადგენდა ციანიდინ-3-გლუკოზიდი და იგი შეადგენს შესაბამისად რბილობიში, წვენსა და გამონაწნეხში 25.6მგ/კგ-9.6მგ/კგ-12.48მგ/კგ-ს.

6. დადგენილია ციტრუსების თითოეულ ჯიშში ნახშირწყლების, ორგანული მჟავების, ვიტამინი C-ს თვისობრივი და რაოდენობრივი შემადგენლობა UPLC PDA-MS და HPLC მეთოდით. მანდარინის წვენში ვიტამინი C-ს მაღალი შემცველობა დაფიქსირდა იურა ვასეს წვენში -1,046 გ/ლ, ყველაზე დაბალი - ტაგუჩი ვასეს - 0,245გ/ლ, ნანკანისა -0,285გ/ლ და მუკოიამას-0,258გ/ლ წვენში. ორგანული მჟავებიდან ციტრუსოვანთა წვენებში დიდი რაოდენობით ლიმონმჟავაა. ლიმონმჟავას მაღალი რაოდენობრივი შემცველობაა მუკოიამასა და იურა ვასეს წვენში (8.7გ/ლ-8.1გ/ლ), დაბალია ივასაკში-4.72გ/ლ.

ფორთოხლის წვენებისგან ვიტამინი C -ს მაღალი შემცველობაა ვალენსია დელტაში-0.623გ/ლ, თითქმის თანაბარი რაოდენობითაა ნაველინას-0.453გ/ლ, სანგვინელისა-0.513გ/ლ და სეიკე ნაველის- 0.535გ/ლ წვენებში, შედარებით დაბალი კონცენტრაცია არის ფუკუმოტოს წვენში-0.389გ/ლ. ლიმონმჟავას მაღალი შემცველობით ხასიათდება ვალენსია დელტა-16.5გ/ლ, დაბალია ნაველინას წვენში - 11.06გ/ლ.

7. ნახშირწყლებისგან იდენტიფიცირებულია ფრუქტოზა, გლუკოზა, საქაროზა. დომინანტ ნახშირწყალს წარმოადგენს საქაროზა. მანდარინის წვენში შაქრების საერთო რაოდენობამ შეადგინა 81,67 – 98,94 გ/ლ, სადაც გლუკოზა და ფრუქტოზა თითქმის თანაბარი რაოდენობით არის წარმოდგენილი, ხოლო საქაროზას კონცენტრაციამ შეადგინა საერთო შაქრების 55 – 63%. საქაროზის მომატებული რაოდენობა და დაბალი მჟავიანობა მანდარინსა და ფორთოხალს სასიამოვნო მოტკბო გემოს ანიჭებს. ჯიშების მიხედვით საკვლევ ნიმუშებში არ ფიქსირდება მნიშვნელოვანი სხვაობა გლუკოზისა და ფრუქტოზის შემცველობას შორის.

8. HPLC მეთოდით კონდუქტომეტრული დეტექტორის გამოყენებით დადგენილია, რომ მანდარინისა და ფორთოხლის წვენების კათიონებიდან დომინანტი კალიუმის იონებია. მანდარინის წვენებისგან კალიუმის მაღალი შემცველობა დაფიქსირდა იურა ვასეს ($2160.5 \pm 49.69 \text{ppm}$) და მიაგავა ვასეს

(2034.42±46.79 ppm) წვენებში, დაბალი ტაგუჩი ვასეს (594.06±13.66ppm), სატსუმასა (600.63±13.81ppm) და კლემენულის (989.06±22.75ppm) წვენებში, ხოლო დანარჩენ ნიმუშებში თითქმის თანაბარი რაოდენობითაა. ფორთოხლის წვენებში კალიუმის შემცველობა მერყეობს 536-1000.02 ppm, ყველაზე დაბალია მაჩვენებელი ფუკუმოტოს წვენში 536.73±12.34 ppm.

9. შესწავლილია მანდარინის კანისგან სხვადასხვა მეთოდების, მათ შორის სუპერ კრიტიკული წნევის ფლუიდური, ულტრაბგერითი, მაღალი წნევის და ტემპერატურის წყლით ექსტრაქციის გამოყენებით მიღებული ეთერზეთის თვისობრივი და რაოდენობრივი შემადგენლობა აირ-სითხური ქრომატოგრაფიებით (GC). დაფიქსირებული 82 კომპონენტიდან იდენტიფიცირებულია 23, საიდანაც დომინანტი 4 ნაერთია. მათ შორის ლიმონენის შემცველობა 80%-ზე მეტია და სხვადასხვა ჯიშში მერყეობს 83,41-88,85 % ფარგლებში. ასევე დომინანტი კომპონენტებია α -Pinene - 0,84-1,0%, Myrcene - 1,76-2,4 %, γ - Terpinene- 4,1-დან 5,9%-მდე მერყეობს.

10. ინტროდუცირებული და ადგილობრივი მანდარინის (11 ჯიში) და ფორთოხლის (5 ჯიში) ნაყოფის ცალკეულ ნაწილებში (კანი, რბილობი, წვენი,) განსაზღვრულია საერთო ფენოლების და ფლავონოიდების რაოდენობრივი შემცველობა. დადგენილია მათი ანტიოქსიდანტური აქტიურობა. საადრეო ჯიშებიდან ფენოლების მაღალი შემცველობით გამოირჩევა ოკუცუ ვასესა და იურა ვასეს კანი (4052.31მგ/კგ-6122.87მგ/კგ), რბილობი (1365.1მგ/კგ-1430.9მგ/კგ) და წვენი (1086.7მგ/კგ-1191.3მგ/კგ). საგვიანო ჯიშებშიც ფენოლური ნაერთების რაოდენობა მსგავსი თანაფარდობით არის წარმოდგენილი ნაყოფის სხვადასხვა ნაწილში და იგი მერყეობს: კანში 3267მგ/კგ – 6200მგ/კგ და რბილობში 1150მგ/კგ– 1582მგ/კგ ფარგლებში. კანსა და რბილობში ფენოლური ნაერთებისა და ფლავონოიდების შემცველობას შორის კორელაციური დამოკიდებულება გამოიხატება 2.5:1-3.5:1 თანაფარდობით. საგვიანო ჯიშებთან შედარებისას აღმოჩნდა, რომ ამ ნაერთების რაოდენობრივი შემცველობა ჩვენთან გავრცელებული ფართოფოთლოვანი უნშიუს წვენში, რბილობსა და კანში არ ჩამოუვარდება შემოტანილ ჯიშებს. ფორთოხლის ჯიშებისგან ამ ნაერთების მაღალი შემცველობით გამოირჩევა სანგვინელის კანი, რბილობი, წვენი.

11. შემუშავდა ციტრუსოვანთა წვენის წარმოების ანარჩენების გადამუშავების კომპლექსური ტექნოლოგია, სუპერფლუიდური, ულტრაბგერითი, მაღალი წნევისა და ტემპერატურის წყლის გამოყენებით, რომელიც იძლევა საშუალებას, ერთდროულად მიღებული იყოს სხვადასხვა ბიოაქტიური პრეპარატი (ცელულოზა, საერთო პექტინი, ჰესპერიდინი, ჯამური კაროტინი, ეთერზეთი).

12. სხვადასხვა ტექნოლოგიით მიღებული ფლავანოიდური პრეპარატების შედარებამ აჩვენა, რომ შედარებით მაღალი შედეგი მიიღება SWE ტექნოლოგიის გამოყენებისას, ამ მეთოდით მიღებულ პრეპარატში ჰესპერიდინის შემცველობამ 84% შეადგინა, შედარებით ნაკლებია SFE (81%) და USE (75%) დროს. განისაზღვრა მიღებული ფლავანოიდური პრეპარატების ანტიოქსიდანტური აქტიურობა. შედარებით მაღალი ანტიოქსიდანტობით ასევე გამოირჩევა SWE ტექნოლოგიით მიღებული ჰესპერიდინი, რომლის 0,34 მგ ნიმუში ახდენს 0.1 mM DPPH-ის რადიკალის 50%-იან ინჰიბირებას. შეიძლება ითქვას, რომ სხვა ტექნოლოგიებით მიღებულ პრეპარატებს შორის პრინციპული განსხვავება არ შეიმჩნევა ანტიოქსიდანტური აქტიურობის თვალსაზრისით, რაც მათი ქიმიური შედგენილობის მსგავსებითაა განპირობებული.

გამოყენებული ლიტერატურა:

1. ალავიძე გ., „საქართველოში ციტრუსების ისტორიის საკითხისათვის“, ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, № 2, ოზურგეთი, ანასეული. 1960, 88-98;
2. ბაბაევი მ., „სიხშირე - გადაადგილების გავლენა ნაგალა მანდარინების მოსავლიანობასა და ნაყოფის ხარისხზე“. ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №2, ოზურგეთი, ანასეული. 1988, 109-112;
3. ბარათაშვილი დ., ხალვაში ნ. „ნარინჯოვანთა კოლექციების თანამედროვე მდგომარეობა საქართველოში“. ჟ. „ბათუმის ბოტანიკური ბაღის მოამბე“, ტ. 34 ბათუმი. 2012, 157-164;
4. ბარათაშვილი დ., ხალვაში ნ. „ნარინჯოვანთა გენოფონდის ბიოლოგიური მრავალფეროვნება და თანამედროვე მდგომარეობა საქართველოში“. ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №1-4, ოზურგეთი, ანასეული. 2010, 27-29;
5. ბარათაშვილი დ., ხალვაში ნ. „ნარინჯოვანთა ბიოლოგიური მრავალფეროვნება და გენეტიკური რესურსები საქართველოში“. გამომცემლობა „ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ბათუმი. 2016, 406;
6. ბერაია ი. „სუბტროპიკული მემცენარეობა“ განათლება. 1975, 142- 183;
7. გოგია ვ. „სუბტროპიკულ მცენარეთა ბიოქიმია“. გამომცემლობა განათლება.თბილისი. 1979, 11-156;
8. გოგია ნ., ჭანუყვაძე ხ., ჩხიკვიშვილი ი., „მეთოქსილირებული ფლავონების კომპლექსის სხვადასხვა ხარისხის შემადგენლობა ლიმონის სამ ჯიშში მალსეკოგამძლეობასთან დაკავშირებით“ ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №4, ოზურგეთი, ანასეული. 1991. 30–35;
9. თათარაშვილი ა., ფიშმანი გ., ჩიქოვანი დ., „ბათუმის ბოტანიკური ბაღის სელექციის მანდარინ უნშიუს ზოგიერთი ძვირფასი სამეურნეო თვისების დახასიათება“, „სუბტროპიკული კულტურები“, №2, ოზურგეთი, ანასეული. 1988, 112-118;
10. თათარიშვილი ა., „ციტრუსოვანთა სელექციის ძირითადი შედეგები ბათუმის ბოტანიკურ ბაღში“. ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №6, ოზურგეთი, ანასეული. 1982, 117-119;

11. თუთბერიძე ბ., „ტრიფოლიატე ლაფ-ის ახალი ადრემწიფადი ფორმა“, ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №4, ოზურგეთი, ანასეული. 1972, გვ. 63-66;
12. თუთბერიძე ბ., „პონცირუს ტრიფოლიატას ახალი „ადრემწიფადი“ და „ნაგალა“ ფორმები“, ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №2, ოზურგეთი, ანასეული. 1974, გვ. 34-37;
13. ინგა ქარცივაძე, ჩიქოვანი დარეჯანი, არძენაძე მერაბი, ქამადაძე ელზა, თელია ქეთინო, კოპლატაძე ლენა, „წინასწარი დამუშავების მეთოდების გავლენა მანდარინის (C.Unshiu) გადამუშავების ნარჩენების ანტიოქსიდანტურ აქტივობაზე“, „ახალი ინიციატივები“, აკაკი წერეთლის სახელწიფო უნივერსიტეტი, ქუთაისი. 2019. ISBN 978-9941-484-84-1. 133–140;
14. ინგა ქარცივაძე, ალექო კალანდია, „დასავლეთ საქართველოში ინტროდუცირებული ფორთოხლის ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების განსაზღვრა“, ჟ. „გამოყენებითი ბიომეცნიერებები და ბიოტექნოლოგია“, თბილისი, საქართველო. 2019. ISBN978-9941-13-837-9. 47;
15. ინგა ქარცივაძე, ალექო კალანდია, „აჭარაში გაშენებული სატსუმა, ივასაკისა და ნოვას ჯიშის მანდარინის ნაყოფების ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლები“. მეოთხე საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული ინტერნეტ - კონფერენცია „ბიოუსაფრთხო კვების პროდუქტთა პრობლემები და ბიზნეს გარემო“. აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქუთაისი. 2014. ISBN 979-9941-453-97-7. 88–90;
16. კობახიძე შ., „სუბტროპიკული მცენარეული ნედლეულის შენახვა დაგადამუშავება“, გამომცემლობა „განათლება“, თბილისი. 1986, 421;
17. ლეკვეიშვილი ი., „ციტრუსოვანთა წარმოების მეცნიერული საფუძვლები“, I ნაწილი, გამომცემლობა „მეცნიერება“. თბილისი, 1978, 231;
18. მაისურაძე ნ. „ჭიპიანი ფორთოხლის სელექცია“, ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №1, ოზურგეთი, ანასეული. 1962, 49-55;
19. პაპუნძე გ., „ციტრუსოვანთა ნედლეულის კომპლექსური გადამუშავების ტექნოლოგიების დამუშავება და სამრეწველო დანერგვა“, სადოქტორო დისერტაციის ავტორეფერატი, თბილისი. 1995, 46;

20. რეკვავა ქ., „მანდარინ უნშიუს კლონური სელექცია“, გამომცემლობა „მეცნიერება“. 1979, 80-114;
21. სარჯველძე გ. და სხვები, ზოგიერთი ციტრუსოვანთა ნაყოფების ბიოქიმიური და ტექნოლოგიური დახასიათება, სუბტროპიკული კულტურები, №1, ოზურგეთი, ანასეული. 1981. 96-107;
22. ჩხაიძე გ., „სუბტროპიკული კულტურები,“ ნაწილი მე-2. თბილისი. 1996, 560;
23. ჩხარტიშვილი ი., „მანდარინისა და ველურად მზარდი ნაყოფიდან ნატურალური ახალი სახის პროდუქტების მიღების ტექნოლოგია“, ავტორეფერატი, 2005, 5-15;
24. ჩხიკვიშვილი ი., „ფლავონოიდები, ბიოქიმია, კვება, ჯანმრთელობა“, თბილისი. 2010, 146;
25. ჩიქოვანი დ., ჩხაიძე ი., „კაროტინოიდული კონცენტრატების მიღება“, „საქართველოს სუბტროპიკული ნაყოფის შენახვა-გადამუშავების სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტის შრომები“, ბათუმი. 2002, 80-84;
26. ჩიქოვანი დ., ჩხარტიშვილი ი., კობახიძე მ., სეიდიშვილი ნ., პაპუნძე გ., „კაროტინოიდებით და სხვა ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებით მდიდარი შემავსებლების გამოყენება კვების პროდუქტების გასამდიდრებლად“, ს/მ მეცნიერებათა აკადემიის ჟურნალი „მოამბე“, №25, სექტემბერი, თბილისი, 2009. 253-256;
27. ჯავახიშვილი ი., „საქართველოს ეკონომიკური ისტორია“, წიგნი პირველი გამომცემლობა „ქართული წიგნი“, თბილისი. 1940, 120-125;
28. ჯობავა ტ., სურგულაძე შ., „ლიმონ დიოსკურიას თესლითი თაობის კვლევის ზოგიერთი შედეგი“, ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №4, ოზურგეთი, ანასეული. 1985, 111-117;
29. ჯობავა ტ., ქობალია ვ., „ლიმონი დიოსკურია და მანდარინი ადრეულა - ციტრუსოვანთა პერსპექტიული სელექციური ჯიშები“, ჟ. „საქართველოს სოფლის მეურნეობის აკადემიის მოამბე“, ტ. 20, თბილისი. 2007. 94-97;
30. წიქორიძე ნ. გ., ხურცილავა დ. ი., ტყეშელაშვილი ჩ. ვ., ლაბარტყავა ნ. ტ. „ციტრუსოვანთა ახალი ჯიშების ნაყოფში ნახშირწყლების დინამიკის გამოკვლევა“, ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“ №1, ოზურგეთი, ანასეული. 1985, 107-110;

31. ჭანუყვაძე ხ.რ., წილოსანი მ.ვ., „ლიმონ დიოსკურიას ხარისხობრივი მაჩვენებლები“, ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №4, ოზურგეთი, ანასეული. 1989, 93-96;
32. ჭანუყვაძე ხ.რ., ხარებავა ლ.გ., „ეკოლოგიური პირობების გავლენა ლიმონების – მეიერის, დიოსკურიასა და ქართულის ნაყოფების ეთეროვანი ზეთის შედგენილობაზე“, ჟ.სუბტროპიკული კულტურები“, №2. ოზურგეთი, ანასეული. 1990.110-115;
33. ხიდაშელი შ., პაპუნძე ვ., „საქართველოს ტყის სამკურნალო მცენარეები“, გამომცემლობა „საბჭოთა აჭარა“. ბათუმი. 1985. 351;
34. ჯინჭარაძე გ., „მანდარინის უხვრეგულარულად მსხმოიარე კლონების გამოვლენა“, ჟ. „საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის სამეცნიერო შრომათა კრებული“, №5, თბილისი. 1999. 72-75;
35. ჯობავა თ. ს., სურგულაძე შ. მ., „ლიმონ დიოსკურიასა და ქართულის შედარებითი ყინვაგამძლეობის შესწავლის შედეგები“, ჟ. „სუბტროპიკული კულტურები“, №3, ოზურგეთი, ანასეული, 1985. 117-119;
36. ხალვაში ნ., „ჭოროხის ხეობაში გავრცელებული ფორთოხლების ბიოლოგიური მრავალფეროვნების შესწავლა და პერსპექტიული ფორმების გამორჩევა“, დისერტაცია, 2005, 156;
37. Алахвердова Л. И., Макарова Н. А., „Производство плодовойгодных соков в странах мира“, „Пищепром“, серия 4. вып. 7, 1982, 20–27;
38. Акимов И.Г., Применение пектина в медицине // Сборник материалов Всесоюзного совещания по вопросам технологии и химии пектина. М.: ЦИНТИ пищ. пр-ть, 1962, 65-72;
39. Алексеев В., Цитрусовые культуры. Бюллетень института чая и субтропических культур, 1955, №4, 38-77;
40. Алексеев В., Богатство тропических и субтропических флор и их географическое распространение на теоретической основе интродукции и селекции, Бюллетень института чая и субтропических культур, №4, 1958, 127-140;
41. Бгажба М. Цитранж. Издательство «Алашара», Сухуми. 1974, 90;

42. Бжалава У.Ш., „Эффективность форм и доз азотного удобрения в саду лимона меиера“, //№6, „Субтропические культуры“ 1983. 87-90;
43. Бузина Г. Д., „Сравнительная характеристика образцов пектина различного происхождения“, „Хлебопекарная и кондитерская промышленность“, №9, 1980. 12;
44. Багатурия Н. Ш., „Определенные химико-технологических и биохимических характеристик эфирных масел отечественных лимонов“, Журнал, „Пищевая промышленность“, ЦНИИТЭИ-Пищепром. Серия 8, вып. 3, Москва, 1982, 12;
45. Володин Ю. Ю., Соколова И. А., Клестьнова Е. А., Шашкина М. Я., Толкачев В. П., „Определение аскорбиновой кислоты в пищевых добавках вольтметрическим методом“, 3 междун. Семинар „Экология человека: пробл. и состояние лечебно – профилактического питания“, 26-30 сент, 1999. Тез. Докл. 42-М, 1994, 81-82;
46. Георгиевский В. П., Комисаренко Н. Ф., Дмитрук С. Е., „Биологически активные вещества лекарственных растений“, Новосибирск. Наука, 1990, 333;
47. Голиадзе Ш., ↑Химический мутагенез в селекции цитрусовых“, Издательство «Сабчота Аджара». 1989, 123;
48. Дарвын Ч., „Происхождение видов“, том. 3, Изд-во, АН СССР, 1928, 121;
49. Диасамидзе А., „Влияние химических мутагенов на изменчивость и оплодотворяющую способность пыльцы цитрусовых“, Автореферат кандидатской диссертации, Махарадзе, Анасеули. 1969, 36;
50. Добровольский В. Ф., Шалькова Н. Д., „Приоритетные направления научных исследований по производству пищевых концентратов и продуктов специального назначения“, „Хранение и переработка сельхозсырья“ №8, Москва. 2003, 8-11;
51. Дьченко М. А., Филатова И. А., Колеснов А. Ю., Кочеткова А. А., „Безалкогольные напитки как основной сегмент рынка функциональных продуктов“, Пиво и напитки, №2, Москва. 1999, 37-40;
52. Екимов В., „Субтропическое плодоводство“. Москва. Сельхозгиз. 1955, 350;
53. Ермаков А. И., Арасимова В. В., Яроц Н. П. и другие, „Методы биологического исследования растений“, Агропромиздат, Ленинградское отделение, 1987, 430;
54. Зорин Ф. М., „Новое в селекции цитрусовых“, Природа, 1991, №5, 43 – 49;

55. Зорин Ф. М., „Селекция цитрусовых в Сочи“, Бюлл. №4, ВНИНЧ и СК, 1998, 43 – 49;
56. Калининская Ф. И., Бирюкова С. Н., Фан-Юнг А. Ю., „Новая схема получения яблочного пектина для профилактических консервов“, В Консервная и овощесушильная промышленность“, №3, 1980, 22-23;
57. Кемертладзе Э. П., Георгиевский В. П., „Физико-химические методы анализа некоторых биологически активных веществ растительного происхождения“, Мецниереба, Тбилиси. 1977, 222;
58. Компанцев В.А., Кайшева Н.Ш., Гокжаева А.П., „Комплексообразование с ионами поливалентных металлов“, №11, „Пищевая промышленность“, 1990, 39-40;
59. Кочеткова А. Ф., „Технология консервирования тропических и субтропических фруктов и овощей“, Киев – Одесса „Высшая школа“, 1989, 352;
60. Кочеткова А. А., „Некоторые аспекты применения пектина“, „Пищевая промышленность“, №7, 1992, 28-29;
61. Кожин А., „К истории интродукции цитрусовых в Грузии“, Журнал Советская ботаника, №2, 1946, 86-100;
62. Кварацхелия Т., „Сельскохозяйственные районы Абхазии“, Известия Абхазской с-х опыт. Станции. №40, 1931, 24-28;
63. Adham, A. N., Qualitative and Quantitative Estimation of Hesperidin in Peel and Juice of Citrus Fruits by RP-HPLC Method Growing in Kurdistan Region/Iraq, International Journal of Pharmaceutical Sciences, (July 2015), 220-224;
64. Anghel Brito and Mario J. Simirgiotis, Javier E., Ramirez, Carlos Areche, Beatriz Sepulveda, HPLC-UV-MS Profiles of Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Fruits from Three Citrus Species Consumed in Northern Chile, Molecules, 2014 Nov; 19(11): 17400–17421. [doi:10.3390/molecules191117400](https://doi.org/10.3390/molecules191117400);
65. A. Geraci, V. Di Stefano, E. Di Martino, D. Schillaci, & R. Schicchi., Essential oil components of orange peels and antimicrobial activity, Natural Product Research, 2016 August 31(6):1-7. [doi:10.1080/14786419.2016.1219860](https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1219860);

66. Alam, P., Alam, A. Anwer, Md. K. Alqasoumi, S. I., Quantitative Estimation of Hesperidin by HPTLC in Different Varieties of Citrus Peels. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* April 2014, 4 (4), 262–266. <https://doi.org/10.12980/APJTB.4.2014C1007>
67. Almudena Bermejo, Antonio Cano, Analysis of Nutritional Constituents in Twenty Citrus Cultivars from the Mediterranean Area at Different Stages of Ripening. Valencia, Spain. *Food and Nutrition Sciences*, May 2012, 3, 639–650. doi.org/10.4236/fns.2012.35088
68. Anticona M., Blesa J., Frigola A., Esteve, M. J., High Biological Value Compounds Extraction from Citrus Waste with Non-Conventional Methods, *Foods* 2020, 9(6), 811; <https://doi.org/10.3390/foods9060811>
69. Anna Czech, Ewa Zarycka, Dmytro Yanovych, Zvenyslava Zasadna, Izabela Grzegorzczuk, Sylwia Kłys, Mineral Content of the Pulp and Peel of Various Citrus Fruit Cultivars, *Biol Trace Elem Res.* 2020; 193(2): 555–563. doi: [10.1007/s12011-019-01727-1](https://doi.org/10.1007/s12011-019-01727-1)
70. Araujo-León, J. A.; Ortiz-Andrade, R.; Vera-Sánchez, R. A.; Oney-Montalvo, J. E.; Coral Martínez, T. I.; Cantillo-Ciau, Z, Development and Optimization of a High Sensitivity LC-MS/MS Method for the Determination of Hesperidin and Naringenin in Rat Plasma: *Molecules.* 2020 . 25(18): 4241. doi: [10.3390/molecules25184241](https://doi.org/10.3390/molecules25184241);
71. Asl A.H., Khajenoori M., Subcritical Water Extraction, Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling, Hironori Nakajima, July 24, Japan. 2013. 524. ISBN978-953-51-1170-2. doi:10.5772/3372;
72. Bogdanovic, A.; Tadic, V.; Arsic, I.; Milovanovic, S.; Petrovic, S.; Skala, D. Supercritical and High-Pressure Subcritical Fluid Extraction from Lemon Balm (*Melissa Officinalis* L., Lamiaceae). *J. Supercrit. Fluids* 2016, 107, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.008>;
73. Büyüktuncel, E., Fast Determination of Naringin and Hesperidin in Natural and Commercial Citrus Juices by HPLC Method. *Asian J. Chem.* 2017, 29 (11), 2384–2386. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20675>;
74. Brito, A.; Ramirez, J. E.; Areche, C.; Sepúlveda, B.; Simirgiotis, M. J. HPLC-UV-MS Profiles of Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Fruits from Three Citrus Species Consumed in Northern Chile. *Molecules* 2014, 19 (11), 17400–17421. <https://doi.org/10.3390/molecules191117400>;

75. Bogucka –Kocka, A.; Woźniak, M.; Feldo, M.; Kocki, J.; Szewczyk, K., Diosmin – Isolation Techniques, Determination in Plant Material and Pharmaceutical Formulations, and Clinical Use. *Nat. Prod. Commun. Natural Product Communications*, April 2013, 8(4):545-550. doi:10.1177/1934578X1300800435;
76. Caristi, C., Bellocco, E., Gargiulli, C., Toscano, G., Leuzzi, U. Flavone-di-C-glycosides in Citrus juices from southern Italy. *Food. Chem.* April 2006, 95(3):431-437, doi:10.1016/j.foodchem.2005.01.031;
77. C. A. O'Bryan, S. J. Pendleton, P. G. Crandall, and S. C. Ricke., Potential of plant essential oils and their components in animal agriculture – in vitro studies on antibacterial mode of action, *Frontiers in Veterinary Science*, September 2015 2(35),1-6.doi: 10.3389/fvets.2015.00035;
78. C. Antonio, Cultivars from the Mediterranean Area at Different Stages of Ripening. *Food and Nutrition Sciences*, January 2012, 03(05), 639-650.doi: 10.4236/fns.2012.35088;
79. Cheigh, C.-I.; Chung, E.-Y.; Chung, M.-S., Enhanced Extraction of Flavanones Hesperidin and Narirutin from Citrus Unshiu Peel Using Subcritical Water, *Journal of food engineering*, 2012, 110 (3), 472–477, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.12.019>;
80. E. Kafkas, S. Polatöz and N. K. Koç, Quantification and Comparison of Sugars, Carboxylic Acids and Vitamin C Components of Various Citrus Species by HPLC, *Techniques Journal of Agricultural Science and Technology*, USA February 2011, Volume 5, No.2,175–18;
81. E. Jakeli, A. Kalandia, T. Baramidze, I. Kartsivadze, Influence of Stimufung on Biologically Active Substances of Fruits of Orange Washington-navel, *Ecological Life Sciences Status* October 2017, ISSN:13087258(NWSAELS), 50-58., doi: 10.12739/NWSA.2017.12.4.5A0088;
82. E. Jakeli, A. Kalandia, T. Baramidze, I. Kartsivadze, Influence of Stimufung on Conservation of Fruits of Orange Washington-navel – 17th International Scientific Conference "Sakharov Readings of 2017, Environmental Problems of the 21st Century", Minsk. 2017. ISBN 978-985 (2).134;

83. E. Jakeli, A. Kalandia, T. Baramidze, I. Kartsivadze, Study of biologically active substances of the washington-Navel fruit, widespread in the region of Ajara. International Scientific Conference Future Technologies and Quality of Life.(Poster presentations 26)Batumi. 2017. 26-27;
84. El-Shafae, A. M.; El-Domiaty, M. M. Improved LC Methods for the Determination of Diosmin and/or Hesperidin in Plant Extracts and Pharmaceutical Formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 01 Nov 2001, 26(4):539-545, doi: 10.1016/s0731-7085(01)00476-9 PMID: 11516904;
85. Eric Biehler, Frédéric Mayer, Lucien Hoffmann, Elmar Krause, Torsten Bohn., Comparison of 3 Spectrophotometric Methods for Carotenoid Determination in Frequently Consumed Fruits and Vegetables, *Journal of Food Science*, Jan-Feb 2010;75(1), 55-61. doi: 10.1111/j.1750-3841.2009.01417;
86. Erlund, I. Review of the flavonoids quercetin, hesperetin and naringenin. Dietary sources, bioactivities, and epidemiology. *Nutrition Research*, Volume 24, Issue 10, October 2004, 851-874;
87. Espinosa-Pardo, F. A.; Nakajima, V. M.; Macedo, G. A.; Macedo, J. A.; Martínez, J. Extraction of Phenolic Compounds from Dry and Fermented Orange Pomace Using Supercritical CO₂ and Cosolvents. *Food and bioproducts processing*, 2017, Volume 101,1–10. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.10.002>;
88. Fabiana N. Vieira, Sónia Lourenço, Liliana G. Fidalgo, Sónia A. O. Santos, Armando J. D. Silvestre, Eliana Jerónimo and Jorge A. Saraiva Long-Term Effect on Bioactive Components and Antioxidant Activity of Thermal and High-Pressure Pasteurization of Orange Juice *Molecules* 2018 Oct 20;23(10):2706. 2–15 doi: [10.3390/molecules23102706](https://doi.org/10.3390/molecules23102706);
89. Fabre, N.; Rustan, I.; de Hoffmann, E.; Quetin-Leclercq, J. Determination of flavone, flavonol, and flavanone aglycones by negative ion liquid chromatography electrospray ion trap mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2001 Jun;12(6):707-715. doi: 10.1016/S1044-0305(01)00226-4;
90. Fabiana N. Vieira, Sónia Lourenço, Liliana G. Fidalgo, Sónia A. O. Santos, Armando J. D. Silvestre, Eliana Jerónimo and Jorge A. Saraiva Long-Term Effect on Bioactive Components

- and Antioxidant Activity of Thermal and High-Pressure Pasteurization of Orange Juice, *Molecules* 2018, 23, 2706, 2–15, doi:10.3390/molecules23102706;
91. Füzfai, Zs.; Molnár-Perl, I., Gas Chromatographic–Mass Spectrometric Fragmentation Study of Flavonoids as Their Trimethylsilyl Derivatives: Analysis of Flavonoids, Sugars, Carboxylic and Amino Acids in Model Systems and in Citrus Fruits. *J. Chromatogr. A* 2007, 1149 (1), 88–101. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.060>;
92. Filipa A. Fernandes, Sandrina A. Heleno, Márcio Carochó, José Pinela, Miguel A. Prieto, Isabel C. F. R. Ferreira and Lillian Barros, Optimization of the Ultrasound-Assisted Extraction of Citric Acid from Citrus Peels. *Proceedings 2020*, 2-7;
93. Fernandes, F. A.; Heleno, S. A.; Carochó, M.; Pinela, J.; Prieto Lage, M. A.; Ferreira, I. C. F. R.; Barros, L. Optimization of the Ultrasound-Assisted Extraction Process to Obtain a Citric Acid-Rich Extract from Citrus Peels. *Livro Resumos XV Encontro Quím. Aliment. Estratégias Para Excel. Autenticidade Segur. E Sustentabilidade Aliment. 2021*, 110;
94. Fisher, J. F. A High-Performance Liquid Chromatographic Method for the Quantitation of Hesperidin in Orange Juice. *J. Agric. Food Chem.* 1978, 26, 6, 1459–1460, <https://doi.org/10.1021/jf60220a039>;
95. Garg, A.; Garg, S.; Zaneveld, L. J.; Singla, A. K., Chemistry and Pharmacology of the Citrus Bioflavonoid Hesperidin. *Phytother. Res. PTR* 2001, 15 (8), 655–669. <https://doi.org/10.1002/ptr.1074>;
96. Gong, Y.; Zhang, X.; L.; Yan, Q.; Yuan, F.; Gao, Y. Optimization of Subcritical Water Extraction Parameters of Antioxidant Polyphenols from Sea Buckthorn (*Hippophaë Rhamnoides* L.) Seed Residue. *J Food Sci Technol.* 2015 Mar; 52(3): 1534-1542. <https://doi.org/10.1007/s13197-013-1115-7>;
97. G.R. Memarne, N.I. Khalvashi, M.T. Gabaidze, D. Sh. Baratashvili, A.R. Kalandia, M.G. Vanidze, I.O. Kartsivadze., Results of the Biochemical Study of Mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) Mutants- *Indian Journal of Agricultural Research*, 2021.(55): 535-541 DOI: 10.18805/IJARE.A-591;
98. Gorinstein, S.; Huang, D.; Leontowicz, H.; Leontowicz, M.; Yamamoto, K.; Soliva-fortuny, R.; Belloso, O. M.; Ayala, A. L. M.; Trakhtenberg, S. Determination of Naringin and

- Hesperidin in Citrus Fruit by High-Performance Liquid Chromatography. The Antioxidant Potential of Citrus Fruit; *Acta Chromatographica*, January 2006, 17(17): 108-124, <http://hdl.handle.net/10459.1/69748>;
99. Green, C. O.; Wheatley, A.; McGrowder, D.; Dilworth, L.; Asemota, H. Citrus Peel Polymethoxylated Flavones Extract Modulates Liver and Heart Function Parameters in Diet Induced Hypercholesterolemic Rats. *Food and Chemical Toxicology*, January 2013, Volume 51, 306-309, <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.10.005>;
100. Gattuso, D. Barreca, C. Gargiulli, Ugo Leuzzi and Corrado Caristi /Flavonoid Composition of Citrus Juices//*Molecules* 2007, 12(8),1641-1673; <https://doi.org/10.3390/12081641>;
101. Hammad Imane, Dornier Manuel, Adrien Servent, Patrick Poucheret, Claudie Dhuique-Mayer. Modulation of carotenoid/flavonoid profiles and sugar content of a potential functional citrus-based food through crossflow microfiltration. *LWT* 2021, 141(5):110923.1-29. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110923>;
102. H. Leontowicz, S. Gorinstein, D. Huang, M. Leontowicz, Determination of naringin and hesperidin in citrus fruit by high-performance liquid chromatography, *Acta Chromatographica*, January 2006, 17(17): 108-124; <http://hdl.handle.net/10459.1/69748>;
103. M. Klimek-Szczykutowicz, A. Szopa, H. Ekiert, Citrus limon (*Lemon*) Phenomenon—A Review of the Chemistry, Pharmacological Properties, Applications in the Modern Pharmaceutical, Food, and Cosmetics Industries, and Biotechnological Studies, Jan 2020, *Plants (Basel)* 9(1):119; doi: 10.3390/plants9010119;
104. Horowitz R. M., Gentili B. Phenolic glycosides of grapefruit: a relation between bitterness and structure. *Arch. Biochem. Biophys.* 1961, 92: 191–192. doi:10.1016/0003-9861(61)90235-1;
105. Ismail, B.; Madiha Alami, C.; Ibrahim Sbai El, O.; Amine, C.; Nouriddin, B.; Miloud El, K.; Mustapha, B. Development and Validation of Two Spectrophotometric Methods for Simultaneous Determination of Diosmine and Hesperidin in Mixture and Their Applications. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, July, 2020, 10(07), 100-107, doi: 10.7324/JAPS.2020.10713;

106. Jakeli, E., Kalandia, A., Baramidze T., Kartsivadze I., Influence of Stimufung on Biologically Active Substances of Fruits of Orange Washington-Navel – 2nd International Science Symposium, Tbilisi. 2017, 160;
107. İhsan Canan, Muttalip Gundogdu, Ubeyit Seday, Celile Aylin Oluk, Zafer Karasahin, Evren Çağlar Eroglu, Ebru Yazici, Mustafa Ünlu. Determination of antioxidant, total phenolic, total carotenoid, lycopene, ascorbic acid, and sugar contents of Citrus species and mandarin hybrids. Turk J Agric For (2016) 40: 894-899; doi:10.3906/tar-1606-83;
108. Javier Martinez-Nicolas, Licinio Diaz, Ignacio Porras, Ana Maria Ortuño, Jose Antonio Del Rio & Agustin Conesa, Effects of temperature and phytohormones treatments on anthocyanins accumulation in Citrus sinensis cv. Sanguinelli. Citrus R&T, 2016, 37,2, 194-201, <http://dx.doi.org/10.4322/crt.ICC077>;
109. Ko Min-Jung , Hye-Lim Kwon, Myong-Soo Chung, Pilot-Scale Subcritical Water Extraction of Flavonoids from Satsuma Mandarin (Citrus Unshiu Markovich) Peel. Innovative Food Science & Emerging Technologies, December 2016,38. 175-178. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.10.008>;
110. Kanaze, F. I., Gabrieli, C., Kokkalou, E., Georgarakis, M., Niopas, I., Simultaneous Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatographic Method for the Determination of Diosmin, Hesperidin and Naringin in Different Citrus Fruit Juices and Pharmaceutical Formulations. J. Pharm. Biomed. Anal. 2003, 243–249. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(03\)00289-9](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(03)00289-9);
111. Kawaii, S.; Tomono, Y.; Katase, E.; Ogawa, K.; Nonomura-Nakano, M.; Nesumi, H.; Yoshida, T.; Sugiura, M.; Yano, M. Quantitative study of fruit flavonoids in Citrus hybrids of King (C. nobilis) and Mukaku Kishu (C. kinokuni). J. Agric. Food. Chem. 2001, 49, 3982–3986;
112. Khandare, R. D.; Tomke, P. D.; Rathod, V. K. Kinetic Modeling and Process Intensification of Ultrasound-Assisted Extraction of d-Limonene Using Citrus Industry Waste. Chem. Eng. Process. - Process Intensif. Ultrason Sonochem. 2021 Nov; 79: 105761.1-10 doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105761;

113. Kim Dong-Shin, Kinetic Study of Subcritical Water Extraction of Flavonoids from Citrus Unshiu Peel. *Separation and Purification Technology*, 2007, 107. 2411-2502. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117259;
114. Lachos-Perez, D.; Baseggio, A. M.; Mayanga-Torres, P. C.; Maróstica, M. R.; Rostagno, M. A.; Martínez, J.; Forster-Carneiro, T. Subcritical Water Extraction of Flavanones from Defatted Orange Peel. *The Journal of Supercritical Fluids*, Aug 2018, v.138, 7-16. doi: 10.1016/j.supflu.2018.03.015;
115. Lee, J.-T.; Pao, L.-H.; Hsieh, C.-D.; Huang, P.-W.; Hu, O. Y.-P. Development and Validation of an LC-MS/MS Method for Simultaneous Quantification of Hesperidin and Hesperetin in Rat Plasma for Pharmacokinetic Studies. *Analytical Methods* 2017, 9, 3329-3337. <https://doi.org/10.1039/C7AY00051K>;
116. L. Cebadera-Miranda^a, L. Domínguez^a, M. Inês Dias^b, L. Barros^b, Sanguinello and Tarocco (*Citrus sinensis* [L.] Osbeck): Bioactive compounds and colour appearance of blood oranges; *Food Chemistry* 2019 Jan 1; 270: 395-402; <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.094>;
117. Makovšek, Katja, Knez, Željko, Škerget, Mojca, Influence of Process Parameters on the Extraction of Flavanones from Mandarin Peel, *Acta chimica slovenica*, 2012 Dec; 59(4):879-887; <http://acta-arhiv.chem-soc.si/59/59-4-879.pdf>;
118. Mabry, T. J.; Markham, K. R.; Thomas, M. B. The ultraviolet spectra of flavones and flavonols. In *The systematic identification of flavonoids*; Springer-Verlag: Berlin 1970, 41-61. doi:10.1007/978-3-642-88458-0_5;
119. Ma, Y.-L.; Vedernikova, I.; Van den Heuvel, H.; Claeys, M. Internal glucose residue loss in protonated O-diglycosyl flavonoids upon low-energy collision-induced dissociation. *J. Am Soc Mass Spectrom.* 2000 Feb; 11(2):136-144. doi:10.1016/S1044-0305(99)00133-6.;
120. Maia Vanidze, Nona Surmanidze, Jeiran Putkaradze, Inga Kartsivadze, Indira Djaparidze, Aleko Kalandia, Antioxidants of Introductory and Endemic Plants in Georgia, *International Natural and Health Science Conference, Antalya/Turkey*, 2017, 131- 139;

121. Meda, A.; Lamien, C. E.; Romito, M.; Millogo, J.; Nacoulma, O. G. Determination of the Total Phenolic, Flavonoid and Proline Contents in Burkina Fasan Honey, as Well as Their Radical Scavenging Activity. *Food Chemistry*, July 2005, 91(3), 571-577.
122. Mishra G. Srivastava V.K. and Tripathi A., Analytical method development and validation for assay of Diosmin and Hesperidin in combined tablet dosage form by RP-HPLC, *International Journal of Pharmaceutical and Life Sciences, Int. J. of Pharm. & Life Sci. (IJPLS)*, July: 2013, 4(7), 2834-2839; ISSN: 0976-7126;
123. Mohamed, D.; Tawakkol, S. M. Fluorimetric Determination of Diosmin and Hesperidin in Combined Dosage Forms and in Plasma through Complex Formation with Terbium. *Bull. Faculty of Pharmacy, Cairo University*. Production and hosting by Elsevier B.V. 2013, 51, 81-88, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bfopcu.2012.12.001>;
124. Mohammadinejad, A.; Rad, S. Z. K.; Karimi, G.; Motamedshariaty, V. S.; Mohajeri, S. A. Preparation, Evaluation, and Application of Dummy Molecularly Imprinted Polymer for Analysis of Hesperidin in Lime Juice. *Journal of Separation Science*. 2021; 44(7):1490-1500. <https://doi.org/10.1002/jssc.202001094>;
125. Naczka, M.; Shahidi, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extraction and analysis *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 28 August 2006, 41 (5), 1523-1542. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.04.002>;
126. Pavlić, B.; Vidović, S.; Vladić, J.; Radosavljević, R.; Cindrić, M.; Zeković, Z. Subcritical Water Extraction of Sage (*Salvia Officinalis* L.) by-Products—Process Optimization by Response Surface Methodology. *The Journal of Supercritical Fluids*, October 2016, 116, 36-45. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.04.005>;
127. Patience, N. A.; Schieppati, D.; Boffito, D. C. Continuous and Pulsed Ultrasound Pectin Extraction from Navel Orange Peels. *Ultrasonics Sonochemistry*, February 2021, 73(1):105480,1-6. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105480>;
128. Piponski, M.; Bakovska Stoimenova, T.; Naumoska, M.; Stefov, S.; Piponska, M.; Serafimovska, G. Development and Validation of a Fast and Simple RP-HPLC Method for the Determination of Diosmin and Hesperidin in Combined Tablet Dosage Form. *Macedonian*

- Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2018, 37 (2), 127–134, <https://doi.org/10.20450/mjccce.2018.1448>;
- 129.Pereira, R. M. S.; López, B. G.-C.; Diniz, S. N.; Antunes, A. A.; Garcia, D. M.; Oliveira, C. R.; Marcucci, M. C. Quantification of Flavonoids in Brazilian Orange Peels and Industrial Orange Juice Processing Wastes. *Agricultural Sciences* 2017, 8 (7), 631-644. <https://doi.org/10.4236/as.2017.87048>;
- 130.Perlatti, B.; Fernandes, J. B.; Silva, M. F. G. F.; Ardila, J. A.; Carneiro, R. L.; Souza, B. H. S.; Costa, E. N.; Eduardo, W. I.; Boiça, A. L.; Forim, M. R. Application of a Quantitative HPLC-ESI-MS/MS Method for Flavonoids in Different Vegetables Matrices, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2016, 27 (3), 475-483. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150273>;
- 131.Polydera, A. C.; Stoforos, N. G.; Taoukis, P. S. Effect of high hydrostatic pressure treatment on post processing antioxidant activity of fresh Navel orange juice. *Food Chemistry* July 2005, 91 (3), 495-503. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.04.040>;
- 132.Sandhu, H. K.; Sinha, P.; Emanuel, N.; Kumar, N.; Sami, R.; Khojah, E.; Al-Mushhin, A. A. M. Effect of Ultrasound-Assisted Pretreatment on Extraction Efficiency of Essential Oil and Bioactive Compounds from Citrus Waste By-Products. *Separations* 2021, 8(12), 244; <https://doi.org/10.3390/separations8120244>;
- 133.Schijlen, E. G. W.; de Vos, C. H. R.; van Tunen, A. J.; Bovy, A. G. Modification of flavonoid biosynthesis in crop plants. *Phytochemistry* 2004, 65, 2631–2648. doi:10.1016/j.phytochem.2004.07.028;
- 134.Sharma, P., Pandey, P.; Gupta, R.; Roshan, S.; Garg, A.; Shukla, A.; Pasi, A. Isolation and Characterization of Hesperidin from Orange Peel. *Indo American Journal of Pharm Research*.2013:3(4). ISSN NO: 2231-6876;
- 135.Sharma P., Shah Z.A., Kumar A., Islam F., Mishra K.P. Role of combined administration of Tiron and glutathione against aluminum-induced oxidative stress in rat brain, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 2007, 21, 63–70. doi: 10.1016/j.jtemb.2006.12.001;
- 136.Tanaka T. Hobgsons R. Citrus classification discused. *Bulletin (osaca Univ. Ser. B Agricultura and biology)*, Sakai osocca, 1966, 18, 25–29. ISBN-13: 978 0 85199 019 4;

137. Teo, C. C., Tan, S. N., Yong, J. W. H., Hew, C. S., Ong, E. S. Pressurized Hot Water Extraction (PHWE). *Journal of Chromatography* April 2010, 1217(16): 2484-2494. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.050>;
138. T. Bozkurt, O. Gülnaz, Y. Aka Kaçar, Chemical composition of the essential oils from some citrus species and evaluation of the antimicrobial activity”, 2017, 11, ISSN: 2319-2399. doi: 10.9790/2402-1110032933;
139. Wong-Paz, J. E., Aguilar-Zárate, P., Veana, F., Muñiz-Márquez, D. B. Impact of green extraction technologies to obtain bioactive compounds from citrus fruit residues. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 2020. 23: 1-11;
140. Xu, H.; Wang, W.; Jiang, J.; Yuan, F.; Gao, Y. Subcritical Water Extraction and Antioxidant Activity Evaluation with On-Line HPLC-ABTS Assay of Phenolic Compounds from Marigold (*Tagetes Erecta* L.) Flower Residues. *J. Food Science and Technology*. 2015 Jun; 52(6): 3803–3811. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1449-9>;
141. Ying, Y., Li, X., Chen, X., Ma, C. Zhang, Y., Subcritical Water Extraction of Bioactive Components from Ginseng Roots (*Panax Ginseng* C.A. Mey). *Ind. Crops Prod.* 2018, Volume 117,114-118. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.079>
142. Yan, L.; Cao, Y.; Zheng, G. Optimization of Subcritical Water Extraction of Phenolic Antioxidants from Pomegranate (*Punica Granatum* L.) Peel by Response Surface Methodology. *Analytical Methods* 2017, 9(32),4647-4656 <https://doi.org/10.1039/C7AY01475A>;
143. YuQiu Liu, Emily Heying, Sherry A. Tanumihardjo— History, Global Distribution, and Nutritional Importance of Citrus Fruits. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 16, October 2012, Vol 11,530-545. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2012.00201>.
144. Weber H., History and Development of the Citrus Industry. Revised by Walter Reuther and Harry W. Lawton. Chapter 1, 1948; <http://citruspages.free.fr/CI/Vol1/Vol1TOC.html>;
145. Zhang, Y., Zhang, Y., Taha, A. A., Ying, Y., Li, X., Chen, X., Ma, C. Subcritical Water Extraction of Bioactive Components from Ginseng Roots (*Panax Ginseng* C.A. Mey). *Ind. Crops Prod.* 2018, 118 – 127. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.079>;