სსიპ „ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი“

საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა და ჯანდაცვის ფაკულტეტი

ქიმიის დეპარტამენტი

მზია დიასამიძე

გვარი Rubus L. (Rubus caucasicus Focke, Rubus hirtus W.et K., Rubus saxatilis L.) ფლავონოიდური ნაერთები

(წარდგენილი: ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

სპეციალობა: ბიოორგანული ქიმია)

სამეცნიერო ხელმძღვანელი:

ბიოლოგიის მეცნიერებათა დოქტორი,

პროფესორი: ა. კალანდია

ბათუმი - 2014

შინაარსი

შესავალი ---------- 3 გვ.

1. ლიტერატურული მიმოხილვა---------- 8

1.1. ფენოლურ ნაერთთა ზოგადი დახასიათება ---------- 8

1.1.2. ფლავონოიდური ნაერთები ---------- 20

1.1.3. ანტოციანები ---------- 47

1.2. აჭარაში გავრცელებულ ვარდისებრთა ოჯახის - Rubus caucasicus Focke, Rubus saxatilis L., Rubus anatolicus L. და Rubus hirtus et. K.W. წარმომადგენ-ლების ბიოლოგიური დახასიათება ---------- 65

2. ექსპერიმენტული ნაწილი ---------- 73

2.1. კვლევის ობიექტები და მეთოდები ---------- 73

3. მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფის ანტოციანების კვლევა ---------- 81

4. მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფისა და ფოთლის ფლავონოიდების კვლევა ---------- 94

4.1. მაყვლის ნაყოფიდან ფლავონოიდური ნაერთების ფრაქციონირება და გამოყოფა ---------- 94

4.2. Rubus--ის ნაყოფსა და ფოთოლში ფლავონოიდების კვლევა მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირებით ---------- 105

5. მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფსა და ფოთოლში ფენოლკარბონმჟავების კვლევა --- 111

6. მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფში ორგანულ მჟავათა კვლევა ---------- 121

7. მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფში ვიტამინ C-ს განსაზღვრა ---------- 123

8. მაყვლის ნაყოფში რესვერატროლის კვლევა ---------- 129

9. Rubus-ის ნაყოფის გადამუშავება, ბიოლოგიურად აქტიური პროდუქტების წარმოება და ანტიოქსიდანტური აქტივობის განსაზღვრა ---------- 132

დასკვნები ---------- 140

რეკომენდაციები ---------- 144

გამოყენებული ლიტერატურა ---------- 145

შესავალი

თემის აქტუალობა - ადამიანის მრავალი დაავადების საფუძველს ჟანგვითი პროცესები წარმოადგენს, რომელთაც მივყავართ ორგანიზმში თავისუფალი რადიკალების (ოქსიდანტები) წარმოქმნამდე (Antolovich … 2002). ბუნებამ შექმნა დამცავი მექანიზმი, თავისუფალი რადიკალების დამანგრეველი მოქმედების წინააღმდეგ. ეს ნივთიერებები ანტიოქსიდანტებია (Peyrat-Maillard… 2000), რომელთაც აქვთ უნარი შეაჩერონ, შეამცირონ, თავისუფალრადიკალური ჟანგვის ინტენსივობა.

ცნობილ ანტიოქსიდანტების რიგს მიეკუთვნება ტოკოფეროლები (ვიტამინი E), კაროტინოიდები (პროვიტამინი A), L-ასკორბინის მჟავა (ვიტამინი C). ძლიერი ანტიოქსიდანტური მოქმედებით ხასიათდება მცენარეული წარმოშობის, ბუნებრივი პიგმენტები – ფენოლური ნაერთები (Modhavi … 1996; Kumpulainen … 1996). ადამიანის ორგანიზმს არ ძალუძს ფენოლური ნაერთების გამომუშავება, ამიტომ აუცილებელია საკვებად ისეთი პროდუქტების გამოყენება, რომელიც ამ ნაერთებს შეიცავს მნიშვნელოვანი რაოდენობით. ფენოლური ნაერთების ძირითად წყაროს წარმოადგენს მცენარის ფოთოლი და ნაყოფი, ნაყოფის წვენი, ექსტრაქტი, მცენარეული ნედლეულის ნაყენი და სხვა (Kalt… 2000). საქართველოს მცენარეული საფარი მდიდარია ისეთი წარმომადგენლებით, რომლებიც შეიცავენ ფლავო-ნოიდებს. განსაკუთრებით ამ მხრივ გამოირჩევა დასავლეთ საქართველო, კერძოდ ზემო მთიანი აჭარა. მისი მცენარეული ნედლეული ამ მხრივ ნაკლებად არის შესწავლილი, ის მდიდარია ველურად მოზარდი მცენარეებით. განსაკუთრებულად დიდი ადგილი უჭირავს გვარი Rubus L. წარმომადგენლებს – Rubus caucasikus Focke; Rubus hirtus W.et K.; Rubus saxatilis L. თავისი ქიმიური შემადგენლობით ამ გვარის მცენარეები ძალიან საინტერესოა, ამას ცხადყოფს ის კვლევები, რომელიც ტარდება მთელს მსოფლიოში, კერძოდ: თურქეთში (Yilmaz… 2009; Tosun… 2008), მექსიკაში (Edith… 2010), ჩილეში (Guerrero… 2010), ბრაზილიაში (Mendes Furlan… 2011), ამერიკის შეერთებულ შტატებში (ვაშინგტონის უნივერსიტეტი) (Wada 2002; Torre … 2006), პაკისტანში (Riaz… 2011), ახალ ზელანდიაში (Connor… 2005), ხორვატიაში (Kopjar… 2011), ჩინეთში (Chen… 2012), უნგრეთში (Lug asia… 2011), პოლონეთში

(Tomczyk... 2005), რუსეთის ფედერაციაში (Сорокопудов… 2005) და ა.შ. კვლევები უფრო ხშირად არის გამოყენებითი ხასიათის და ამასთანავე ის ეხება საქართველოში ნაკლებად გავრცელებულ სახეობებს. მიუხედავად სანედლეულო ბაზის დიდი მარაგისა, ჩვენთვის ხელმისაწვდომი ლიტერატურიდან (იო. ქუთათელაძის სახ. ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის, ს.დურმიშიძის სახ. ბიოქიმიისა და ბიოტექნოლოგიის ინსტიტუტის გამოქვეყნებულ შრომებში, ინტერნეტით მოძიებულ მასალებში) საქართველოში ამ გვარის მცენარეები პრაქტიკულად არ არის შესწავლილი. ამასთანავე, იმის გათვალისწინებით, რომ მცენარე განსხვავებულ აგრო-ეკოლოგიურ პირობებში ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს აგროვებს სხვადასხვა რაოდენობით, ამიტომ აქტუალურია ნედლეულის ქიმიური შედგენილობის კვლევა მისი რაციონალურად გამოყენების თვალსაზრისით.

პროგრამა განხორციელდა ეროვნული სამეცნიერო ფონდის საგრანტო პროექტის GNSF 08 ST 513 ფარგლებში.

კვლევის მიზანი

სადისერტაციო ნაშრომის მიზანია დასავლეთ საქართველოში (აჭარა) გავრცელებული მცენარეული ნედლეულის (ველურად მოზარდი) გვარი Rubus L. (Rubus caucasikus Focke, Rubus hirtus W.et K., Rubus saxatilis L.) ნაყოფების ქიმიური შედგენილობის შესწავლა, ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების გამოყოფა და იდენტიფიკაცია ფიზიკო-ქიმიური და ინსტრუმენტალური მეთოდების საშუალებით. მათი ქიმიური სტრუქტურის დადგენა. ნაერთის სტრუქტურისა და ბიოაქტიურობის კორელაციის შესწავლა. შესწავლილ ნაერთთა თვისობრივი და რაოდენობრივი კვლევისათვის ინსტრუმენტალური (მწსქ) მეთოდების ადაპტირება და სრულყოფა. მიღებული შედეგების საფუძველზე ნედლეულის აღების ოპტიმალური პირობების დადგენა, ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების და მათგან ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებით მდიდარი კონცენტრატების და პრეპარატების მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება და მათი შემცველობის დამოკიდებულება მცენარის ადგილმდებარეობაზე.

აღნიშნული მიზნების რეალიზაციისათვის დავისახეთ შემდეგი ამოცანები:

- სანედლეულო ბაზის არეალისა და მარაგის დადგენა;
- ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების თვისობრივი შესწავლა. ფლავონოიდურ ნაერთთა გამოყოფისათვის გამოყენებულ იქნა შემდეგი მეთოდები: ექსტრაქცია, გამოწვლილვა, დაკონცენტრირება ვაკუუმამაორთქლებელში, სვეტური ქრომატოგრაფია (სილიკაგელი და პოლიამიდი), პრეპარატული ქრომატოგრაფია, ქრომატოგრაფია ქაღალდზე, თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია (სილიკაგელი და ცელულოზა), მაღალი წნევის სითხოვანი ქრომატოგრაფია.
- გამოყოფილ ნაერთთა იდენტიფიცირება. გამოყენებულ იქნა შემდეგი მეთოდები: თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია (სილიკაგელი და ცელულოზა) გამხსნელთა სხვადასხვა სისტემაში, სპექტროფოტომეტრია ულტრაიისფერ უბანში ანალიზური დანამატებით, მაღალი წნევის სითხოვანი ქრომატოგრაფია. აგლიკონებისა და ნახშირწყლების შესწავლისათვის კი: ჰიდროლიზი მჟავა გარემოში და შემდეგ მიღებული კომპონენტების ქრომატოგრაფია (თხელფენოვანი, ქაღალდზე, მაღალი წნევის სითხოვანი).
- ფლავონოიდური ნაერთების რაოდენობრივი კვლევა. ამისათვის გამოიყენებული იქნა შემდეგი მეთოდები: ფლავონოლ-გლიკოზიდებისა და ანტოციანებისათვის ((Ph Eur 1602)) სპექტრალური მეთოდით, ხოლო კატექინებისა და ლეიკოანტოციანიდებისათვის Swain da Hillis მეთოდი, აგრეთვე სამივე რიგის ნაერთთათვის მაღალი წნევის სითხოვანი ქრომატოგრაფია.
- ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებით მდიდარი კონცენტრატების და პრეპარატების (ბიოლოგიურად აქტიური დანამატების) მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება, ულტრაფილტრაციის, ვაკუუმდაკონცენტრირებისა და სუბლიმაციური შრობის გამოყენებით.
- ნედლეულისა და მიღებული პროდუქტების ანტიოქსიდანტური აქტივობის განსაზღვრა.

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე

ჩვენს მიერ საქართველოში პირველად იქნა შესწავლილი გვარი Rubus L. (Rubus caucasikus Focke; Rubus hirtus W.et K.; Rubus saxatilis L.) წარმომადგენლების ნაყოფის ფლავონოიდური ნაერთების (ფლავონოლები, კატექინები, ლეიკოანტოციანები, ფენოლკარბონმჟავები, ანტოციანები, რესვერატროლი და სხვა) თვისობრივი და რაოდენობრივი შედგენილობა. დადგენილი იქნა ნედლეულისა და გადამუშავების პროდუქტების ანტიოქსიდანტური აქტივობა. შესაძლებელი გახდა მაღალი წნევის სითხოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით ფენოლური ნაერთების თვისობრივი და რაოდენობრივი შესწავლა.

პრაქტიკული ღირებულება

პრაქტიკულ ღირებულებას წარმოადგენს ის, რომ შესწავლილია გვარი Rubus L. (Rubus caucasikus Focke, Rubus hirtus W.et K., Rubus saxatilis L.) ნაყოფის ქიმიური შემადგენლობა და შეთავაზებულია ბიოაქტიური ნაერთების შენარჩუნებით ნაყოფის გადამუშავების ოპტიმალური ტექნოლოგია. რაც საშუალებას იძლევა მცირე და საშუალო საწარმოების მიერ ნედლეული რაციონალურად იქნეს გამოყენებული. ნაყოფის მოპოვება ძირითადად წარმოებს მთიან და მთისპირა ადგილებში, რაც დამატებითი შემოსავალის წყარო იქნება ადგილობრივი მაცხოვრებელთათვის.

სამუშაოს აპრობაცია

ნაშრომში წარმოდგენილი კვლევის ძირითადი შედეგები მოხსენებულია შოთა რუსთაველის სახემწიფო უნივერსიტეტის საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა და ჯანდაცვის ფაკულტეტის ქიმიის დეპარტამენტის სხდომებზე (2012-2013 წწ). ნაშრომის შედეგები განხილული და გამოქვეყნებულია შემდეგი საერთაშორისო კონფერენციების მასალებში:

- საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია "თანამედროვე ტექნოლოგიები და გამოყენებითი დიზაინი", ქუთაისი, 2011, გვ. 321-322;
- საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული ინტერნეტ-კონფერენცია "ინოვაციური პროცესები და ტექნოლოგიები", ქუთაისი, 2011.

- საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია "ინოვაციური ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა", ქუთაისი, 2012, გვ. 367-369.

- Second international conference of young chemists "Chemistry Today", Tbilisi, 2012, 33-34p.

- ბათუმის ბოტანიკური ბაღის დაარსებიდან 100 წლისთავისათვის მიძღვნილი სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენციის მასალები, ბათუმი, გვ. 251-253.

პუბლიკაციები

დისერტაციის თემაზე გამოქვეყნებულია 6 სამეცნიერო ნაშრომი და საერთაშორისო კონფერენციებზე მოხსენების მასალები საქართველოს და საზღვარგარეთის მაღალ რეიტინგულ პერიოდულ გამოცემებში.

ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა

სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს კომპიუტერზე აკრეფილ 168 გვერდს და შედგება შესავლის, ლიტერატურული მიმოხილვის, ექსპერიმენტული კვლევის შედეგების, დასკვნების, გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხისაგან, შეიცავს 53 ცხრილს და 79 გრაფიკულ მასალას (13 სქემა და 66 სურათი). ბიბლიოგრაფიაში წარმოდგენილია 181 დასახელების ქართველი და უცხოელი მეცნიერების ნაშრომები.

1. ლიტერატურული მიმოხილვა

1.1. ფენოლურ ნაერთთა ზოგადი დახასიათება

ფენოლურ ნაერთთა კლასი კომპლექსური ჯგუფის ნაერთებია (Bravo 1998), რომლებიც მცენარის ოთხი ძირითადი მეორადი მეტაბოლიტების კლასიდან ყველაზე დიდ ჯგუფს წარმოადგენენ (Dillard... 2000).

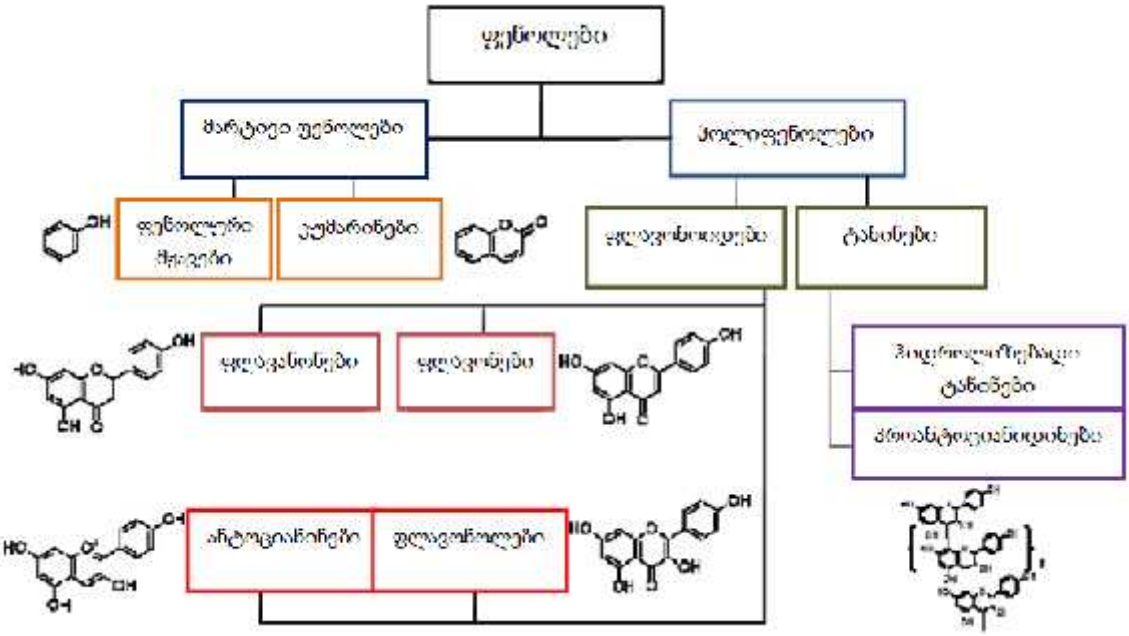
ფენოლები ნაერთებია, რომლებიც შედგებიან ჰიდროქსილის შემცველი ერთი ან რამდენიმე არომატული ბირთვისაგან. ისინი ფართოდაა გავრცელებული მცენარეულ სამყაროში, დღეისათვის ცნობილია 8000-ზე მეტი ბუნებრივი ფენოლური სტრუქტურა, დაწყებული მარტივი მოლეკულიდან, როგორიცაა ფენოლკარბონმჟავები და დამთავრებული მაღალი პოლიმერიზაციის ხარისხის მქონე ნივთიერებებით, როგორიცაა მთრიმლავი ნივთიერებები (ტანინები) (D'Archivio... 2007; Bauer 2007).

მცენარის პოლიფენოლები წარმოადგენენ არომატულ ჰიდროქსილირებულ ნაერთებს, რომლებსაც შეიცავს ბოსტნეული, ხილი და მრავალი სხვა საკვები ნედლეული. ისინი წარმოადგენენ ჩვენი რაციონის მნიშვნელოვან ნაწილს და ერთ-ერთ ძლიერ, თერაპიულად სასარგებლო ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს. უმეტესობა ფენოლური ნაერთებისა „უმაღლესი მცენარეების მეორადი სინთეზის პროდუქტებია“, რომლებიც აუცილებელია მცენარის სიცოცხლისათვის, მაგალითად მიკრობების თავდასხმისა და ბალახისმჭამელი ცხოველებისგან თავდასაცავად (Bennick 2002).

მცენარეთა ფენოლები ავლენენ ანტიოქსიდანტურ, ანტივირუსულ და ანტიბიოტიკურ მოქმედებას. ხალხურ მედიცინაში მცენარეთა გამოყენება მათი ფიზიოლოგიური აქტიურობით არის განპირობებული. რეკომენდირებულია ხილისა და ბოსტნეულის რეგულარული მიღება, რადგან მცენარეული ფენოლები და პოლიფენოლები თამაშობენ მნიშვნელოვან როლს სიცოცხლის გახანგრძლივების საკითხში, ამცირებენ ქრონიკული და დეგენერაციული დაავადებების რისკს. ბუნებრივი პროდუქტების სარგებლიანობის აღიარებამ ადამიანს უბიძგა

ყოველდღიურ რაციონში ზოგიერთი მცენარიდან მიღებული პროდუქტების ჩართვისკენ, მაგალითად: მცენარეული საკვები პროდუქტები - ხილი, ბოსტნეული, მარცვლეული, ზეითუნის და მცენარეული ზეთები, ციტრუსები, პარკოსნები, შოკოლადი და და.შ.; სასმელები - ხილის წვენები, ჩაი, ყავა, ღვინო, ლუდი და ა.შ. (Balasundram... 2006). ფენოლები შედის მცენარის ყველა ორგანოს შემადგენლობაში და ნაწილობრივ პასუხისმგებელია მცენარეული პროდუქტების საერთო ორგანოლეპტიკურ თვისებებზე. მაგალითად, ძირითადად პროციანიდინისა და გლიკოპროტეინების ნერწყვზე ურთიერთქმედების გამო ისინი განაპირობებენ ხილისა და ხილის წვენის სიმწარეს, წებვადობას. ეს ნივთიერებები შეიცავენ მინიმუმ ერთ არომატულ ბირთვს, ერთი ან რამდენიმე ჩანაცვლებული ჰიდროქსილის (-OH) ჯგუფებით (Bennick 2002).

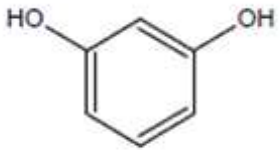
დღეისათვის ცნობილია უამრავი ფენოლური ნაერთი, რომლებიც პირობითად იყოფა ორ ძირითად ჯგუფად: 1) მარტივი ფენოლები (ფენოლური მჟავები, კუმარინები) და 2) პოლიფენოლები (ფლავონოიდები, ტანინები) (სქემა 1),



სქემა1.1.ფენოლური ნაერთების სტრუქტურული ორგანიზაცია.

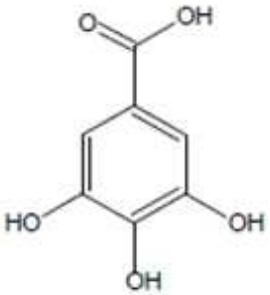
ხოლო აგლიკონის სტრუქტურაზე დამოკიდებულებით კი შემდეგ ძირითად კლასებად (Harborne... 1964):

- C_6, მარტივი ფენოლები;



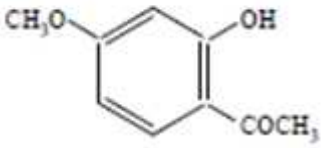
მაგ., რეზორცინოლი

- C_6-C_1, ფენოლური მჟავები (პ-ჰიდროქსიბენზოის მჟავები);

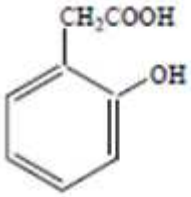


მაგ., გალის მჟავა

- C_6-C_2, აცეტოფენოლები და ფენილაცეტატ მჟავები;

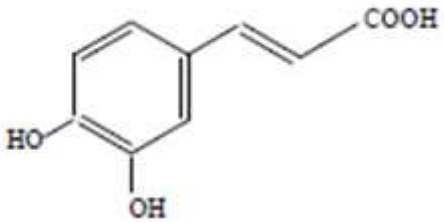


მაგ., პეონოლი



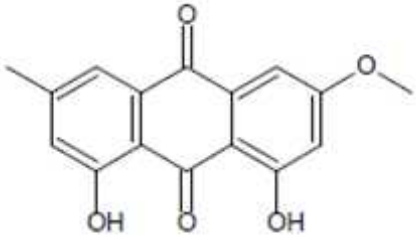
მაგ., 2-ჰიდროქსიფენილ-ძმარმჟავა

- C_6-C_3, ჰიდროქსიდარიჩინ მჟავები;



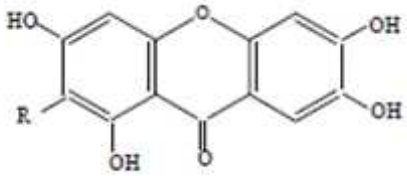
მაგ., კოფეინის (ყავის) მჟავა

- C_6-C_4, ჰიდროქსიანტრაქინონები;



მაგ., ფუსციონი

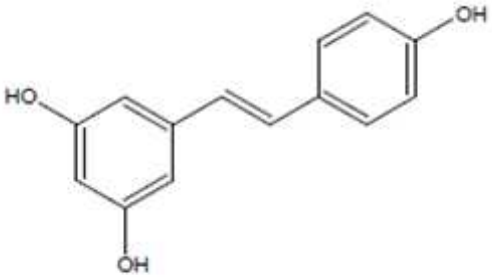
- C_6-C_1-C_6, ქსანტონები;



R=გლუკოზა

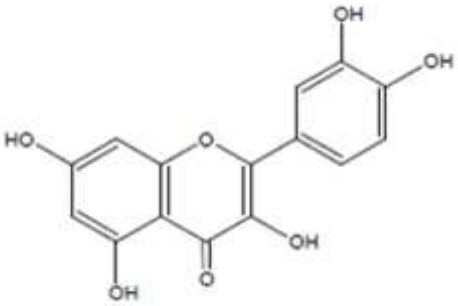
მაგ., მანგიფერინი

- C_6-C_2-C_6, სტილბენები;



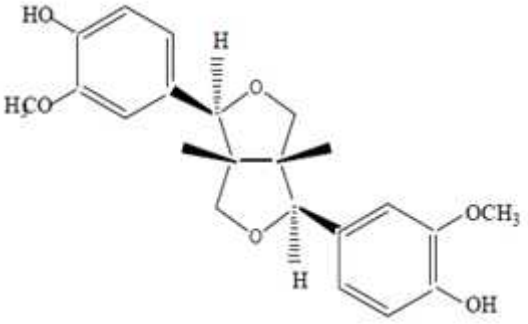
მაგ., რესვერატროლი

- C_6-C_3-C_6, ფლავონოიდები;

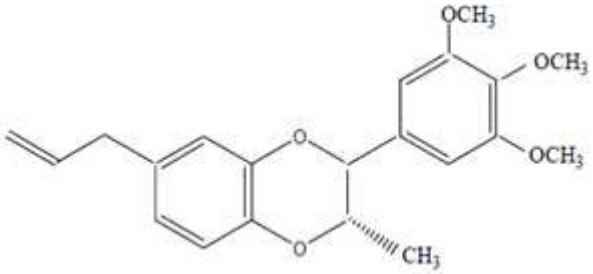


მაგ., კვერცეტინი

- (C6-C3)2, ლიგნანები, ნეოლიგნანები;

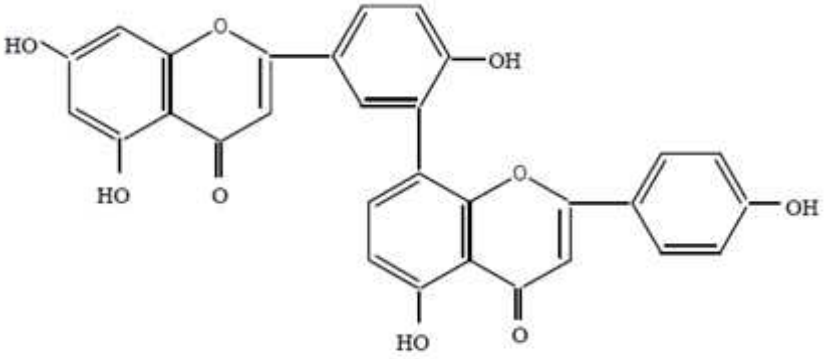


მაგ., პინორეზინოლი



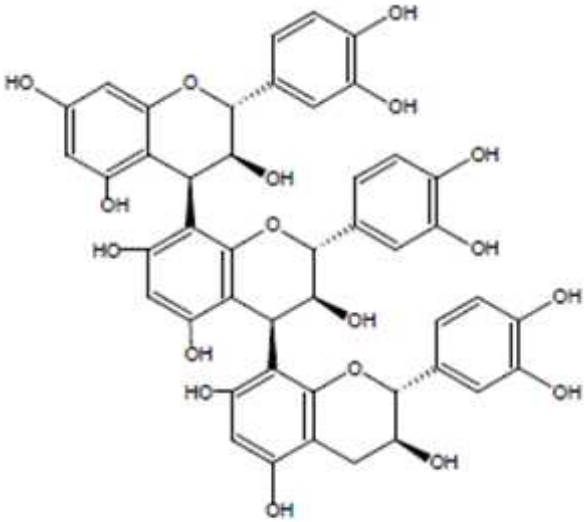
მაგ., ეუსიდერინი

- $(C_6\text{-}C_3\text{-}C_6)_2$, ბიფლავონოიდები;



მაგ., ამენტოფლავონი

- $(C_6\text{-}C_3\text{-}C_6)n$, კონდენსირებული ტანინები;



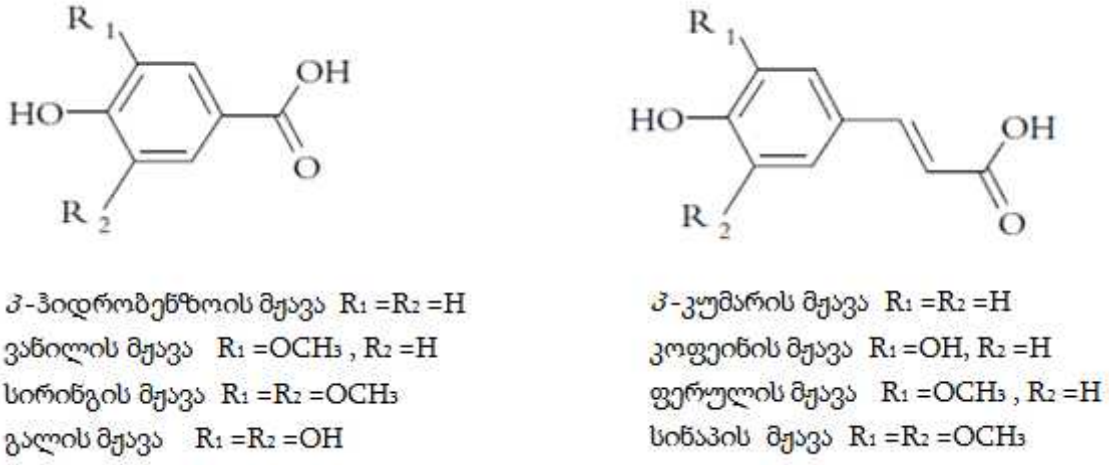
მაგ., პროციანიდინი

- $(C_6\text{-}C_3)n$, ლიგნინები; (Robards 1997).

მოკლედ განვიხილოთ ფენოლურ ნაერთთა მნიშვნელოვანი კლასები.

ფენოლური მჟავები წარმოადგენენ ფენოლებს ერთი კარბოქსილური ჯგუფით. სხვადასხვა ფენოლური მჟავები (სურათი 1.1) განსხვავდებიან ჰიდროქსილური და მეთოქსილური ჯგუფების რაოდენობითა და არომატულ ბირთვთან დაკავშირების მდგომარეობით (Macheix ... 1990, Robbins 2003).

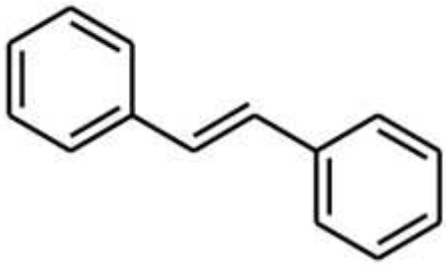
ფენოლური მჟავები შეიძლება დაიყოს ორ კლასად: ბენზოის მჟავას წარმოებულები, როგორიცაა გალის, ვანილის მჟავა და დარიჩინ მჟავას წარმოებულები, როგორიცაა კუმარის, კოფეინის და ფერულის მჟავები. კოფეინის მჟავა წარმოადგენს მრავალ ხილსა და ბოსტნეულში ფართოდ გავრცელებულ ფენოლურ მჟავას, უფრო ხშირია ეთერიფიცირებული ქინაქინის მჟავა, ქლოროგენის მჟავა, რომელიც წარმოადგენს ძირითად ფენოლურ ნაერთს ყავაში. მნიშვნელოვანი ფენოლური მჟავა არის ფერულის მჟავა, რომელიც გავრცელებულია მარცვლეულში და რომელიც ეთერიფიცირდება ჰემიცელულოზასთან უჯრედის კედელზე (D'Archivio ... 2007).



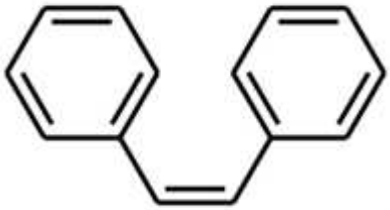
სურათი 1.1. ჰიდრობენზოისა და ჰიდროქსიდარიჩინ მჟავების ქიმიური სტრუქტურა.

სტილბენების სახელწოდება (1,2-დიფენილეთილენი) მიღებულ იქნა ბერძნული სიტყვიდან „stilbos“, რაც კაშკაშას ნიშნავს. არსებობს 1,2-დიფენილეთილენის ორი

იზომერული ფორმა: (E)-სტილბენი (ტრანს-სტილბენი) და (Z)-სტილბენი (ცის-სტილბენი), რომელიც ნაკლებად სტაბილურია.



ტრანს-სტილბენი



ცის-სტილბენი

სურათი 1.2. სტილბენის იზომერული ფორმები

(E)-სტილბენის ლღობის წერტილი არის 125^{0}C, ხოლო (Z)-სტილბენისა კი 6^{0}C. სტილბენი არის ნაკლებრეაქციისუნარიანი უფერო ნაერთი, რომელიც პრაქტიკულად უხსნადია წყალში (Block 2004). სინათლის ზემოქმედებით ტრანს-სტილბენი იზომერიზდება ცის-სტილბენში. საპირისპირო გარდაქმნა შესაძლოა გამოწვეული იყოს სითბოსა და სინათლის მოქმედებით. სტილბენებს გააჩნია ინტესიური შთანთქმისა და ფლუორესცენციული თვისებები.

სტილბენების ქიმიისა და ფოტოქიმიის მიმართულებით მრავალი კვლევაა ჩატარებული (Gutlich… 2001; Iriti… 2006; Papper... 2001; Polo... 2007; Polo... 2006; Ververidis... 2007; Waldeck 1991; Whitten 1993). სტილბენები ფართოდ გამოიყენება სამრეწველო, ლაზერული საღებავების, ოპტიკური მათეთრებლების და სხვა მასალების წარმოებისათვის. ისინი ასრულებენ სულ უფრო მნიშვნელოვან როლს ფოტოფიზიკურ, ფოტოქიმიურ, ბიოფიზიკურ და ბიოსამედიცინო მიმართულების კვლევებში.

სტილბენების ჰიდროქსილირებული წარმოებულები (სტილბენოიდები) წარმოადგენენ ხე-მცენარის მეორად მეტაბოლიტებს, რომლებიც მონაწილეობენ ხის გულის ფორმირებაში. მათ გააჩნიათ ფიტოალექსინების (მცენარეების მიერ წარმოებული ანტიბიოტიკები) მსგავსი მოქმედება.

სტილბენების წარმომადგენელია რესვერატროლი. მრავალრიცხოვანი კვლევებით დასაბუთებულია მისი, როგორც ანთების (Rahman... 2006; Rimando… 2005), ანტიოქსიდანტური (Rahman... 2006; Ramassamy 2006), ანტიდიაბეტური, ანტისიმსივნური, ანტილიპოგენური ეფექტი in vitro და in vivo-ში (Bosetti... 2007; Rimando... 2005; Rossi... 2007; Suresh... 2004). რამდენიმე გამოკვლევა ეძღვნება რესვერატროლს, როგორც ძლიერ ნეირო და β-ამილოიდ ტოქსიურობისაგან დაცვის საშუალებას (Bastianetto... 2007). ასევე დამტკიცებულია რესვერატროლის დადებითი მოქმედება ალცგეიმერის, პარკინსონის, ასთმის და სხვა დაავადებებზე. რესვერატ-როლი ამცირებს გულ-სისხლძარღვთა დაავადებების განვითარების რისკს, ამაგრებს სისხლძარღვებს, ძვლებს, ხელს უწყობს ქოლესტერინის დონის შემცირებას, აახალგაზრდავებს კანის უჯრედებს და ა.შ. ამერიკის შეერთებულ შტატებსა და ევროპაში მილიონობით ადამიანი ღებულობს რესვერატროლს. 100-ზე მეტი კომპანია აწარმოებს ბადებს ამ ნივთიერების დანამატით.

რესვერატროლმა ასევე აჩვენა სიმსუქნისაგან და კვებასთან დაკავშირებულ დაავადებებისაგან დაცვის უნარი (Lagouge... 2006). კვლევები ჩატარებულ იქნა შუა ხნის თაგვების სამ ჯგუფზე, რომელთაც კვების სხვადასხვა რაციონი ჰქონდათ: სტანდარტული, მაღალკალორიული და მაღალკალორიული, რესვერატროლით მდიდარი. როგორც მოსალოდნელი იყო, თაგვები რომლებიც იმყოფებოდნენ სტანდარტულ და მაღალკალორიულ დიეტაზე, მოიმატეს წონაში, დაავადნენ სხვადასხვა დაავადებით და გარდაიცვალნენ ადრეულ ასაკში. მღრნელები, რომლებიც იყვნენ იმავე დიეტაზე ოღონდ რესვერატროლის დამატებით, იყვნენ ჯანმრთელნი, ენერგიულები და ფიზიკურად აქტიურები. სიკვდილიანობა თაგვებში, რომლებიც რესვერატროლს ღებულობდნენ 31 %-ით შემცირდა, იმ თაგვებთან შედარებით, რომლებიც ასეთ დანამატს არ იღებდნენ. გარდა ამისა, საცდელი თაგვები ცოცხლობდნენ უფრო დიდხანს სტანდარტულთან შედარებით, მათი ორგანოები, გამოიყურებოდა ნორმალურად, თუმცა ეს „უბრალოდ შუძლებელი იყო“, აღნიშნავს კვლევის ავტორი, დოქტორი დევიდ სინკლერი. აგრეთვე, რესვერატროლი ეხმარება ორგანიზმს თავიდან აცილებულ იქნას 92 % ცვლილებები, რომლებიც მიმდინარეობენ გენებში დროთა განმავლობაში (Marambaud… 2005).

მცენარეებს უნარი აქვთ აწარმოონ რესვერატროლი, მაშინ როცა ისინი რეაგირებენ გარემოს სტრესებზე, როგორიცაა დეჰიდრატაცია, საკვების სიმცირე და პათოგენური ორგანიზმების თავდასხმები. ამ დამცავ მოლეკულებს უწოდებენ ფიტოალექსინებს, ბერძნული სიტყვაა და ნიშნავს „მცენარე და მფარველი“.

თქვენ შეგიძლიათ მიიღოთ 2 მგ რესვერატროლი, თუ მიირთმევთ პატარა, 50 გრამიანი ჭიქით მუქ-წითელ ღვინოს. რაოდენობა რესვერატროლისა, რომელიც რეკომენდირებულია ყოველდღიურად არის 10-50 მგ, რაც ნიშნავს იმას, რომ მხოლოდ დიდი რაოდენობით ღვინის გამოყენებით მიიღწევა ეს დონე, რაც შეიძლება სახიფათო იყოს თქვენი ჯანმრთელობისათვის.

ალკოჰოლი წარმოადგენს ტოქსიკურ ნივთიერებას და მის გამოყენებას მივყავართ ოქსიდაციურ (დამჟანგავ) სტრესამდე, ამცირებს რა განსჯისა და გადაწყვეტილების მიღების შესაძლებლობებს, ასევე ხელს უწყობს ანთებით პროცესებს. ალკოჰოლი ასევე აჩქარებს სისხლში ანტიოქსიდანტების რღვევას, რაც ხელს უწყობს ორგანიზმიდან მათ სწრაფ გამოყოფას, ამიტომაც ისინი ნაკლებად ეფექტურია ინფექციებთან ბრძოლისათვის. თუმცა, ალკოჰოლის ზომიერი მოხმარება სასარგებლოა გულ-სისხლძარღვთა სისტემისათვის. თუ სარგებლობთ შემთხვევით მიირთვათ ჭიქა წითელი ღვინო, მაშინ თქვენ ჯანმრთელობისათვის მოგაქვთ სარგებელი რესვერატროლის სახით.

თუ თქვენ არ გინდათ გამოიყენოთ ღვინო, მისი გემოსა და ალკოჰოლის შემცველობის გამო, არსებობს სხვა წყაროები რესვერატროლის მიღებისა. ბევრი უპირატესობას ანიჭებს რესვერატროლის შემცველ საკვებ დანამატებს, როგორიცაა წითელი ყურძნის წვენი, წითელი ყურძნის ექსტრაქტი, შტოში, ჟოლო, არაქისი, მოცვი. ისინი ასევე შეიცავენ ანტიოქსიდანტურ პოლიფენოლებს, რომლებიც ათავისუფლებს ორგანიზმს საშიში ნარჩენებისაგან.

რესვერატროლის ტოკსიკურობის შესახებ არ არის ცნობილი, თუმცა ის ათხევადებს სისხლს და ხელს უშლის სისხლის შედედებას. ამიტომ არ არის რეკომენდებული იმ პირებისთვის, რომლებიც ღებულობენ ანტიკოაგულანტს ან ანთების საწინააღმდეგო პრეპარატებს (Catalgol… 2012; benefits-of-resveratrol 2012).

ფლავონოიდები კარგად შესწავლილი ფენოლური ნაერთებია, რომლებიც არიან დიფენილპროპანონები (C_6-C_3-C_3). მათი 4000-ზე მეტი ნაერთია იდენტიფიცირებული (Middleton... 1994; Bravo 1998).

ჩვენი რაციონის პოლიფენოლებს მიეკუთვნება კიდევ ერთი ნაერთთა კლასი - **ტანინები.** ისინი იყოფა ორ ჯგუფად: ჰიდროლიზებადი ტანინები და კონდენსირებადი მთრიმლავი ნივთიერებები.

ჰიდროლიზებადი ტანინები წარმოადგენენ ნაერთებს, რომლებიც ცენტრალურ რგოლში შეიცავენ გლუკოზის ან სხვა პოლიოლის ეთერიფიცირებულ გალის მჟავას, რომელსაც უწოდებენ გალოტანინს ან ჰექსაჰიდროქსიდიფენილმჟავას ან ელაგოტანინს. ამ ნაერთთა მრავალფეროვანი სტრუქტურა განპირობებულია ჟანგვითი კავშირის ფორმირების მრავალმხრივი შესაძლებლობებით. მოლეკულათშორის ჟანგვას მივყავართ მრავალი ოლიგომერული ნაერთების წარმოქმნამდე მოლეკულური მასით 2000-5000 დალტონამდე (Khanbabaee… 2001). ტანინები ხსნარიდან ნალექწარმოქმნის უნარით აღემატება ჟელატინსა და პროტეინებს (Mehansho... 1987), იძლევა ფენოლის ტიპიურ თვისობრივ რეაქციას, როგორიცაა $FeCl_3$-თან ლურჯი ფერის ფორმირება (Khanbabaee... 2001).

კონდენსირებადი მთრიმლავი ნივთიერებები წარმოადგენენ ფლავან-3-ოლის ოლიგომერებს ან პოლიმერებს დაკავშირებულს ინტერფლავანური ნახშირბადით. მათ ასევე უწოდებენ **პროანტოციანიდინებს**, რადგან ისინი მჟავა-კატალიზური დაჟანგვის რეაქციით შემჟავებულ სპირტიან ხსნართან გახურებისას იშლებიან ანტოციანიდინებად. სტრუქტურის მრავალფეროვნება განაპირობებს ჰიდროქსილირების, სამივე ქირალური ცენტრის სტერეოქიმიის ცვლილების უნარს, ასევე ინტერფლავანის კავშირის ტიპსა და განლაგებას, მეთოქსილირებისა და გლიკოზილირების ხარისხსა და თვისებას (Koleckar... 2008).

ბენიკი (Bennick 2002) განმარტავს, რომ ჰიდროლიზებადი ტანინები შედგება პოლიჰიდროსპირტისაგან, როგორიცაა გლუკოზა, რომელიც გალის მჟავას ან მის დიმერს - ჰექსაჰიდროდიფენილის მჟავას უკავშირდება ეთერული კავშირით, ხოლო

კონდენსირებული ტანინები შეიცავს მონომერულ ერთეულს ფლავან-3-ოლს, როგორიცაა კატექინი ან ეპიკატექინი, რომლებიც უკავშირდებიან C-C ბმით.

უკანასკნელ წლებში პოლიფენოლებმა ფართო გავრცელებისა და ადამიანის ჯამრთელობაზე დადებითი გავლენის გამო მიიქციეს დიეტოლოგების ყურადღება. მეცნიერები და კვების პროდუქტების მწარმოებლები უფრო და უფრო დაინტერესდნენ პოლიფენოლებით, მათი ძლიერი ანტიოქსიდანტური, საკვებ რაციონში გავრცელებისა და დადებითი ეფექტების გამო სხვადასხვა დაავადებების პროფილაქტიკაში (Manach... 2004). ამას გარდა პოლიფენოლებს აქვთ ფერმენტებისა და უჯრედის რეცეპტორების აქტიურობის ფართო დიაპაზონი. ასე, რომ ანტიოქსიდანტურ თვისებებთან ერთად პოლიფენოლებს აქვთ სხვადასხვა დაავადებების მკურნალობისათვის საჭირო სპეციფიური ბიოლოგიური მოქმედება.

პოლიმერულ ფენოლურ ნაერთებს მიეკუთვნება **ლიგნინები** ($C_6 – C_3$)n, მელანინები (C_6)n, კონდენსირებული ტანინები (C_6–C_3–C_6)n. ლიგნინები არომატული სპირტებისგან შემდგარი რთული ფენოლური ნაერთები და არის ბოჭკოვანი მცენარეების უჯრედში, ხოლო მელანინები, რომლებიც ზოგიერთ მცენარეში ნაყოფის ფერს განსაზღვრავს, დაუდგენელი სტრუქტურის პიგმენტებია.

ფენოლურ ნაერთთა ფუნქცია და ბიოსინთეზი მცენარეში

ფენოლურ ნაერთებს შეიცავს მცენარეები, ხილი და ბოსტნეული უპირატესად გლიკოზიდების სახით და ნაკლებად თავისუფალი სახით.

ცხოველურ ორგანიზმში ეს ნივთიერებები არ სინთეზირდება, აღწევენ მცენარეული საკვებით და მონაწილეობენ ნივთიერებათა მიმოცვლის პროცესებში.

მცენარის სხვადასხვა ორგანოები და ქსოვილები ფენოლური ნაერთების არა მარტო რაოდენობრივი შემცველობით განსხვავდებიან, არამედ მათი შემცველობის ხარისხითაც. წყალში ხსნადი ფენოლური ნაერთების ძირითადი მასა კონცენტრირებულია ვაკუოლებში, შეზღუდულია ცილა-ლიპიდის მემბრანა - ტონოპლასტში, რომელიც არეგულირებს ვაკუოლებში შემავალი ნივთიერებების მონაწილეობას უჯრედის მეტაბოლიზმში.

ფენოლური ნაერთები მონაწილეობენ მცენარეში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ პროცესებში, კერძოდ მორფოლოგიაში (ფერი და მექანიკური დაცვა), ზრდაში (ფენოლური მჟავები დაკავშირებულია საკვები ნივთიერებების შთანთქმასთან, ცილების სინთეზთან, ფერმენტების აქტიურობასთან, ფოტოსინთეზთან და სხვა), რეპროდუქციაში, დამტვერვაში მონაწილე ფრინველებისა და მწერების ყურადღების მისაქცევად და პათოგენური მიკროორგანიზმებისაგან, ბალახისმჭამელი ცხოველებისგან და სხვა არასასურველი ფაქტორებისაგან, როგორიცაა ულტრაიისფერი გამოსხივება თავის დასაცავად. ამ დროს ფლავონოლები და ფლავონები მოქმედებენ, როგორც ეკრანი მცენარის კუტიკულის შიგნით (Stalikas 2007; Schijlen... 2004; Heim... 2002; Parr... 2000).

მიუხედავად იმისა, რომ ზუსტი ქიმიური განმარტება შეიძლება მიეცეს მცენარეთა ფენოლებს, ის აუცილებლად შეიცავს სხვა სტრუქტურულად მსგავს ნაერთებსაც, როგორიცაა ტერპენოიდები - სასქესო ჰორმონები. მცენარის ფენოლური ნაერთები მიიღება მეტაბოლიზმის შიკიმატური და ფენილპროპანოიდული გზით, ფოსფოენოლპირუვატი → ფენილალანინი → ცინამატი → 4-კუმარატი, რომელიც მიდის საბოლოოდ ქალკონამდე, ფლავანონამდე, დიჰიდროფლავონოლამდე და ანტოციანინებამდე (Robards 1997; Schijlen... 2004).

1.1.2 ფლავონოიდურ ნაერთთა დახასიათება

ფლავონოიდების ჯგუფში შედის 4000-ზე მეტი პოლიფენოლური ნაერთი, რომელიც გხვდება მცენარეებში და მცენარეული წარმოშობის პროდუქტებში (Middleton... 1994; Harborne... 2000).

ფლავონოიდები სავარაუდოდ არსებობენ მცენარეულ სამეფოში მილიარდზე მეტი წლის განმავლობაში. ისინი გვხვდებიან პრაქტიკულად ყველა საკვებ მცენარეში, როგორიცაა ხილი და ბოსტნეული, ამიტომ მოიხმარებიან მნიშვნელოვანი რაოდენობით. ითვლება, რომ ადამიანის მოთხოვნილება ყველა ფლავონოიდზე შეადგენს რამდენიმე ათას მილიგრამს დღეში (Hollman... 1999). ამას გარდა, ფლავონოიდები აღმოჩენილია სამკურნალო მცენარეებში, ისინი ფართოდ გამოიყენებოდა მთელი მსოფლიოს მაშტაბით ხალხურ მედიცინაში, განსაკუთრებით ჩინეთში (Di Carlo... 1999; Craig 1999; Kadarian... 2002; Pascual... 2001; Samuelsen 2000).

ფლავონოიდების სახელწოდება წარმოსდგება ლათინური სიტყვიდან „flavus“ - ყვითელი, რადგან მცენარეული ნედლეულიდან პირველად გამოყოფილ ფლავონოიდს ყვითელი შეფერილობა ჰქონდა. მცენარეს უნარი აქვს დააგროვოს ფლავონოიდები ყველა ორგანოში, განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით ყვავილებსა და ფოთლებში. ფლავონოიდებით განსაკუთრებით მდიდარია ვარდისებრთა, პარკოსანთა, რთულყვავილოვანთა და ა. შ. ოჯახის მცენარეები.

ფლავონოიდებს უწოდებენ „ნატურალურ ბიოლოგიური რეაქციის მოდიფიკატორებს“ მათი უნარის გამო შეცვალონ ადამიანის ორგანიზმის რეაქცია სხვა ნაერთებზე, როგორიცაა ალერგენები, ვირუსები და კანცეროგენები. ამაზე მეტყველებს მათი ანთების საწინააღმდეგო, ანტიალერგიული, ანტისიმსივნური, ანტიმუტაგენური თვისებები (Craig 1999; Middleton... 2000; Galati... 2000), ამიტომ მათ შეუძლიათ დადებითად იმოქმედონ ჯანმრთელობაზე და შეიძლება განიხილებოდეს შესაძლო ქიმიოპროფილაქტიკური ან თერაპიული აგენტი კიბოს საწინააღმდეგოდ ბრძოლისათვის (Birt... 2001; Wang 2000). ადამიანის ორგანიზმში, ისინი წარმოადგენენ ეფექტურ ანტიოქსიდანტებს. როგორც სხვა ანტიოქსიდანტები (როგორიცაა, ვიტამინები C და E), ფლავონოიდებს შეუძლიათ დაიცვან ორგანიზმი

ჟანგბადის მავნე ზემოქმედებისაგან და დაავადებებისგან, რომლებიც დაკავშირებულია მასთან. გარდა ამისა, ნათელია, რომ ფლავონოიდებს აქვთ მთელი რიგი სხვა ეფექტებიც, რაც გავლენას ახდენს სხეულის ფუნქციონირებაზე.

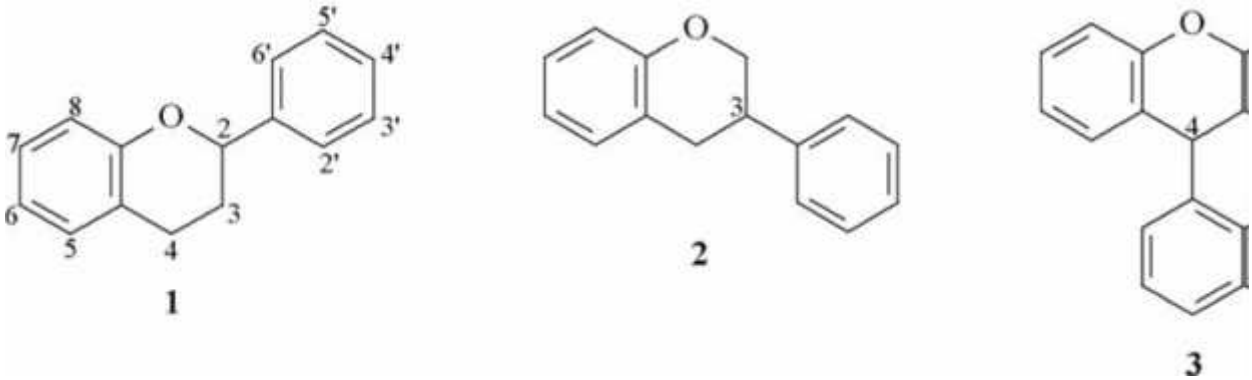
ზოგჯერ ფლავონოიდები მონაწილეობენ უჯრედის სუნთქვაში კატალიზატორების სახით, აჩქარებენ რა ფიზიოლოგიურ პროცესებს. დღეისათვის შეისწავლება პერსპექტივები ფლავონოიდების გამოყენებისა ათეროსკლეროზისა და ათერო-თრომბოზის დაავადებათა პროფილაქტიკისათვის. არსებობს მონაცემები იმის შესახებ, რომ ფლავონოიდების ანტიათეროგენური ეფექტი წარმოადგენს შედეგს მათი უნარისა მოახდინონ მიელოპეროქსიდაზის ინჰიბირება, რომელიც მნიშვნელოვან როლს თამაშობს ათეროგენეზში.

სხვადასხვა ფლავონოიდებს გააჩნია განსხვავებული ეფექტები, მაგრამ მათ აქვთ ბევრი საერთო თვისება.

მეცნიერებმა დაამტკიცეს, რომ ფლავონოიდებს, როგორც ჯგუფს, აქვთ საკმაოდ მაღალი ანტივირუსული აქტიურობა, ანელებს რა ვირუსების რეპროდუქციას და აქტიურობას (Orhan… 2010). ყველაზე გავრცელებული წყარო ამ ნაერთებისა არის ბოსტნეული, ხილი, კენკრა, ჩაი და წითელი ღვინო. ფლავონოიდების შემცველობა მცენარეში ყოველწლიურად იცვლება გარემო პირობების მიხედვით.

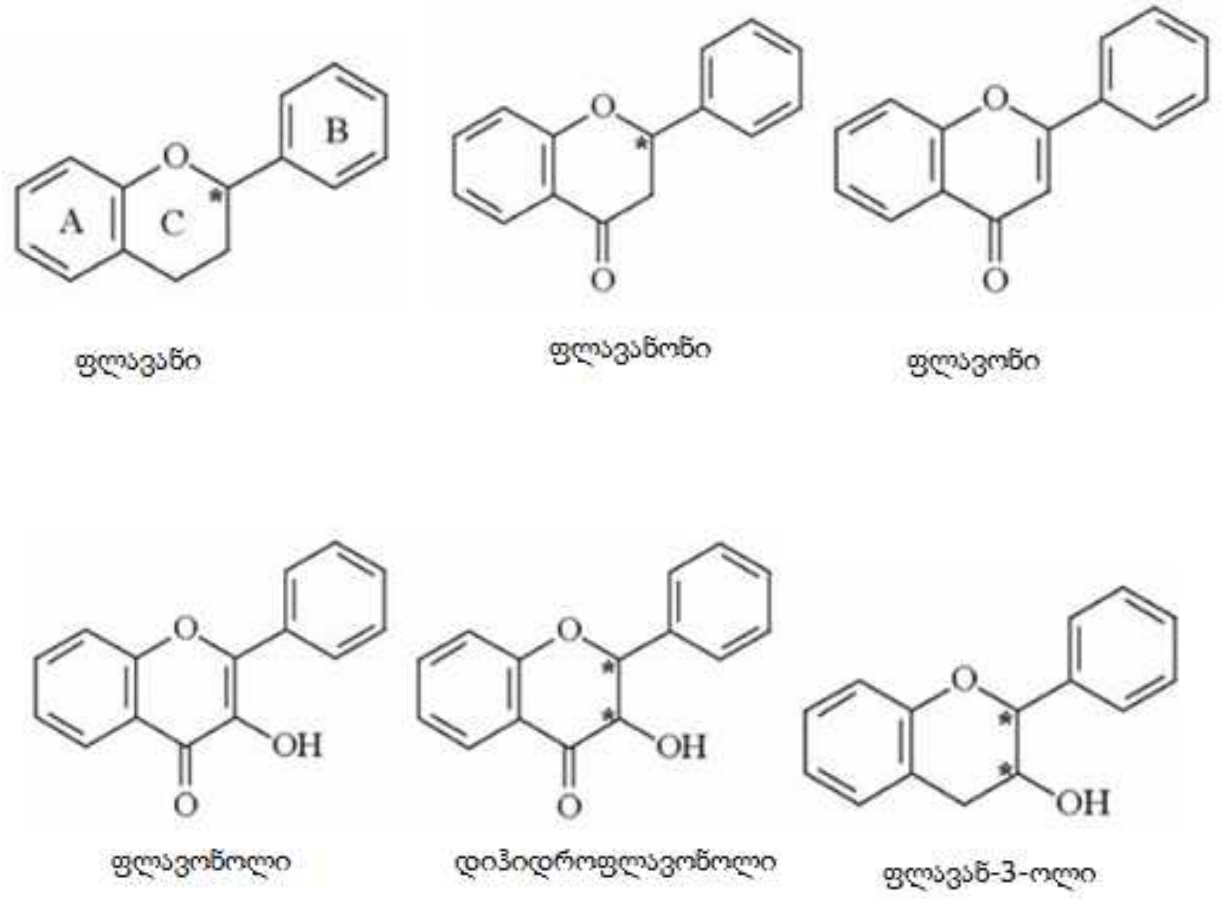
ფლავონოიდები ქმნიან სპეციალურ კლასს პოლიფენოლური ნაერთებისა (როგორც წყალში ხსნადი, ისე ლიპოფილური ბუნების), რომლებიც აგებულია C_6-C_3-C_6 ფლავონის ჩონჩხით, რომელშიც ორი არომატული ბირთვი უკავშირდება ერთმანეთს სამი ნახშირბადით და ჟანგბადთან წარმოქმნის ციკლს, უმთავრესად ყვითელი, ნარინჯისფერი და წითელი ფერის ნაერთებს. ფლავონოიდების უმრავლესობა შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ქრომანისა და ფლავონის წარმოებულები. არომატული რგოლის ბენზოპირანულ ბირთვთან (ქრომანის) კავშირის მდგომარეობის მიხედვით ბუნებრივი ნაერთები შესაძლოა დაიყოს სამ კლასად: 1) ფლავონოიდები (2-ფენილბენზოპირანები), 2) იზოფლავონოიდები (3-ბენზოპირანები) და 3) ნეოფლავონოიდები (4-ბენზოპირანები). ამ კლასებს გააჩნიათ

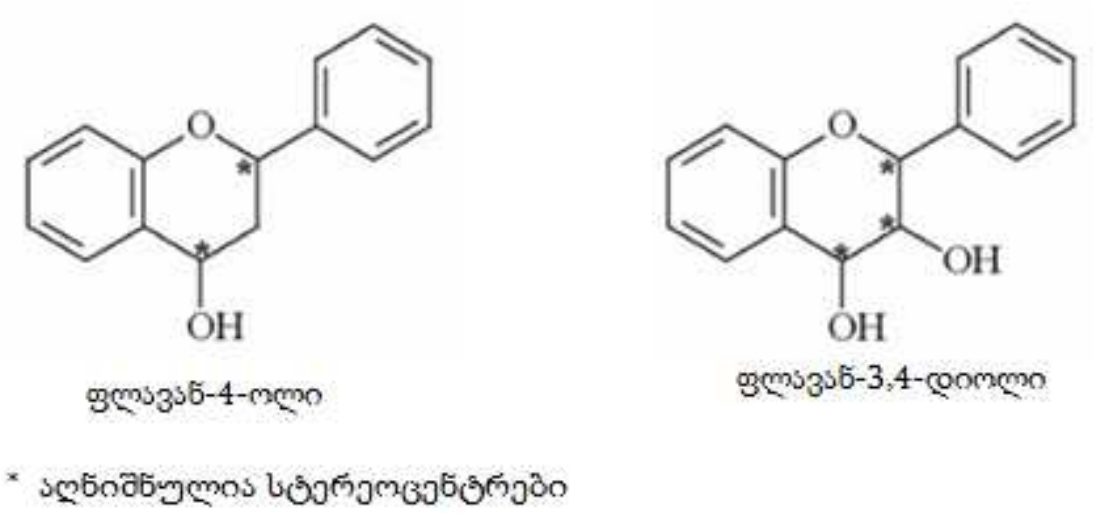
საერთო წინამორბედი - ქალკონი და შესაბამისად ბიოგენეტიკურად და სტრუქტურულადაც არიან ერთმანეთთან დაკავშირებულნი.



სურათი 1.1.2.1. ფლავონოიდთა ძირითადი კლასები

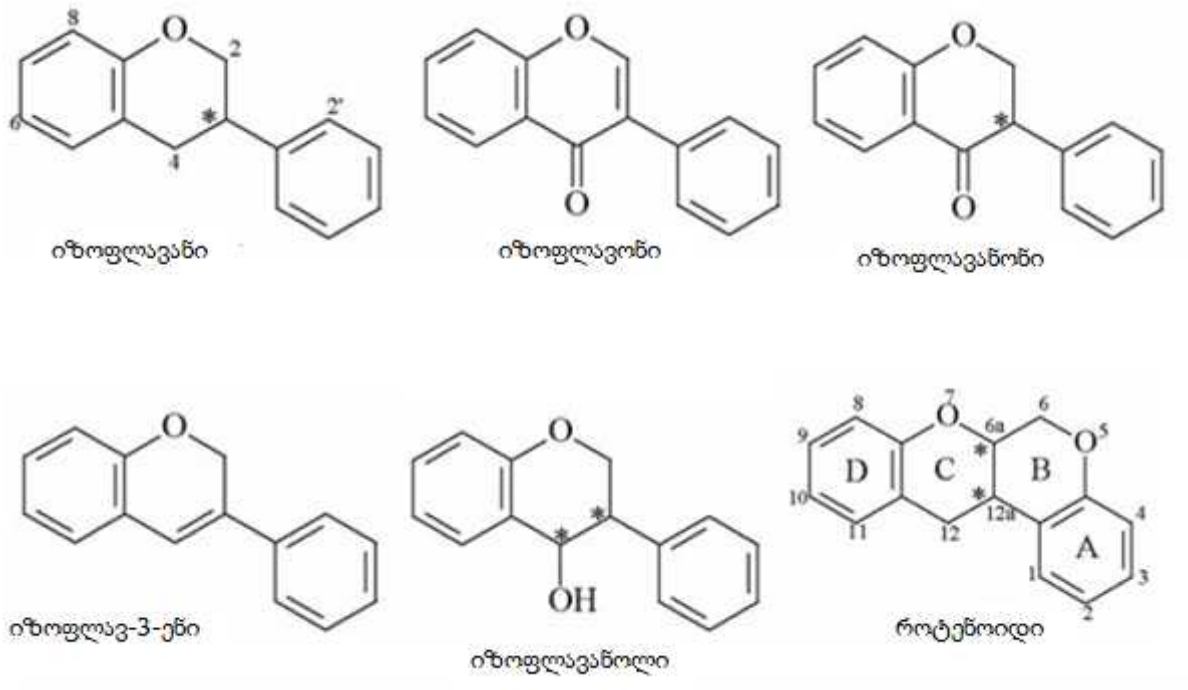
2-ფენილბენზოპირანები (C_6-C_3-C_6). ფლავონოიდები ჟანგვის ხარისხზე და ჰეტეროციკლური C-რგოლის ნაჯერობაზე დამოკიდებულებით, შეიძლება დაიყოს შემდეგ ჯგუფებად (სურათი 1.1.2.2):

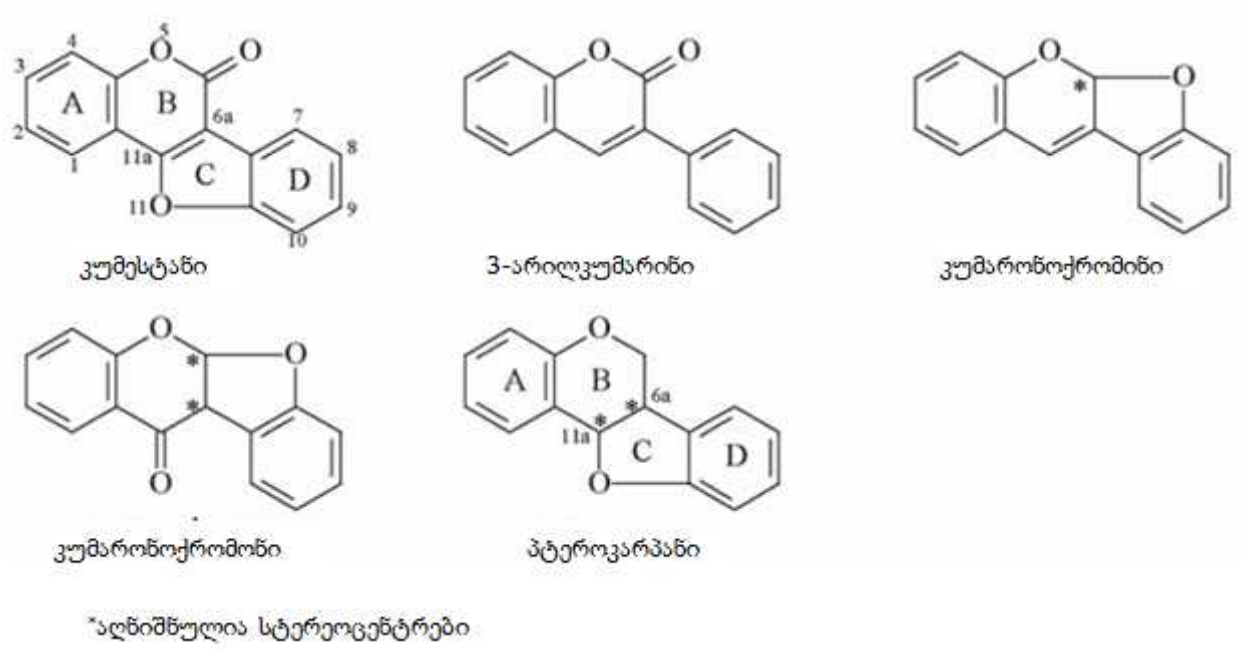


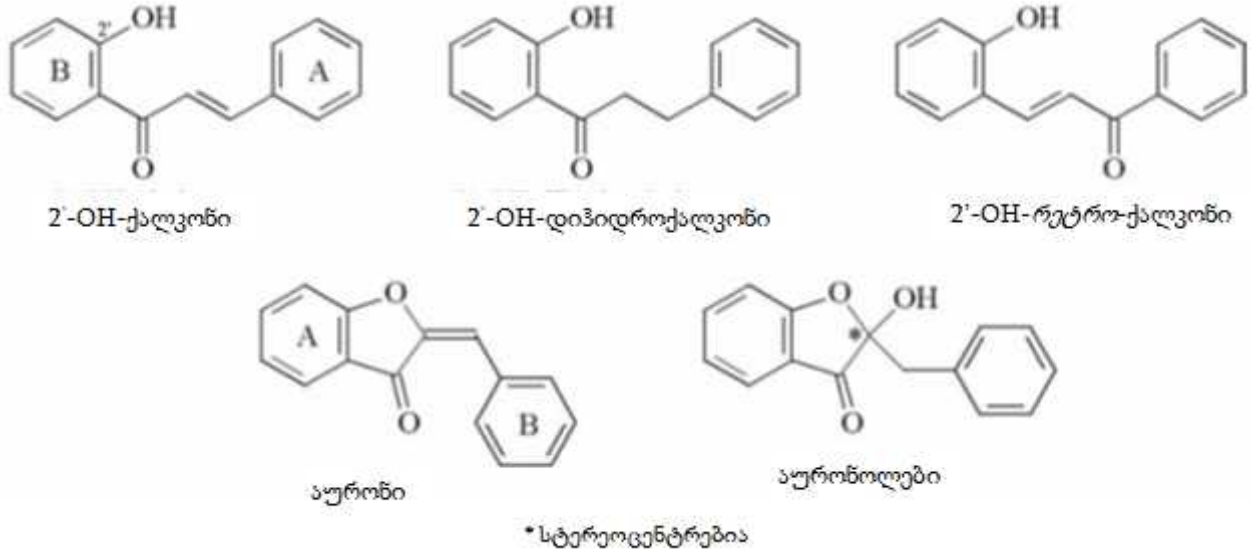


სურათი 1.1.2.2. ფლავონოიდთა წარმომადგენლები

იზოფლავონოიდები. იზოფლავონოიდები წარმოადგენენ განსხვავებულ ქვეკლასს ფლავონოიდებისა. ამ ნაერთებს აქვთ 3-ფენილქრომანის ჩონჩხი. მიუხედავად მათი შეზღუდული გავრცელებისა მცენარეთა სამეფოში, იზოფლავონოიდები არიან საოცრად მრავალფეროვანნი, რადგანაც აქვთ სტრუქტურული ვარიაციები. ეს გამოიხატება არა მარტო ჩამნაცვლებლის რაოდენობითა და სირთულით 3-ფენილქრომანის სისტემაში, არამედ დაჟანგვის სხვადასხვა ხარისხითა და დამატებითი ჰეტეროციკლური რგოლის არსებობით. იზოფლავონოიდები იყოფიან შემდეგ ჯგუფებად (სურათი 1.1.2.3):

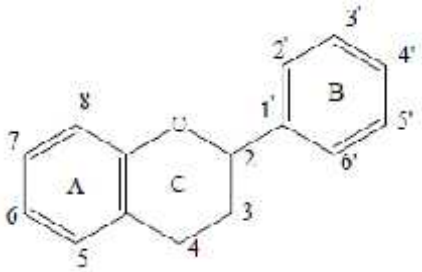



A
B
C
D
6a
11a
11
O
O
O

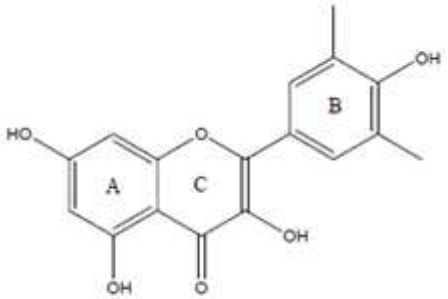


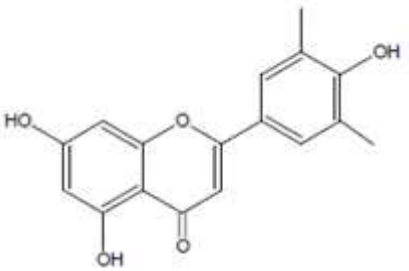
სურათი 1.1.2.5. მინორ ფლავონოიდთა წარმომადგენლები

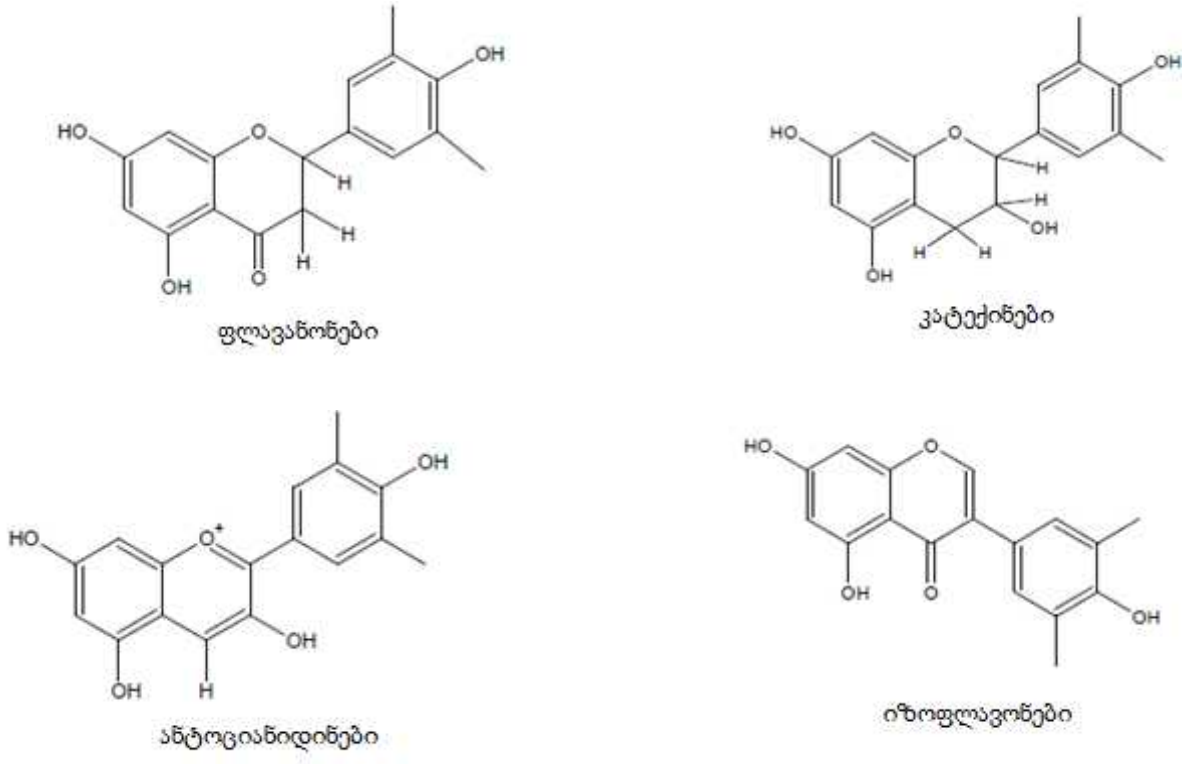
უჯერობის ხარისხისა და სამნახშირბადიანი სეგმენტის დაჟანგვის ხარისხის მიხედვით ფლავონოიდები იყოფა შემდეგ კლასებად (სურათი 1.1.2.6): ფლავონოლები, ფლავონები, ფლავანონები, კატექინები, ანტოციანიდინები, იზოფლავონები.



ფლავონოიდთა მოლეკულების საერთო სტრუქტურა



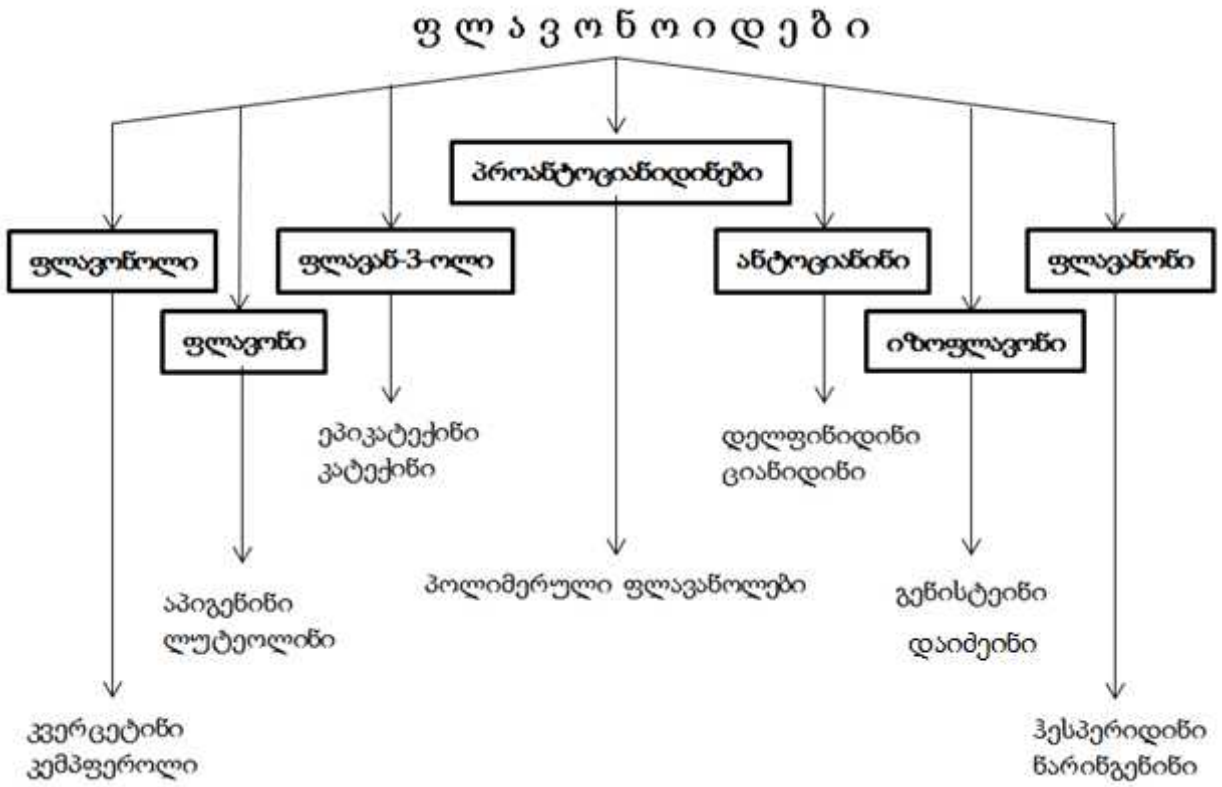




სურათი 1.1.2.6. ფლავონოიდთა ჯგუფების წარმომადგენლები

ეს სტრუქტურები შეესაბამებიან ფლავონოიდთა აგლიკონებს, ამავდროულად როგორც უფრო რთულ ფლავონოიდთა გლიკოზიდებს, აქვთ ერთი ან რამდენიმე ჰიდროქსილის ჯგუფი, დაკავშირებული შაქრებთან (მაგალითად, გლუკოზა, რუტინოზა, ნეოჰესპერიდოზა და ა. შ.), მჟავა-ლაბილური ჰემიაცეტატური კავშირის მეშვეობით გარკვეულ პოზიციებში (როგორიცაა 7-ჰიდროქსილ ფლავონი და იზოფლავონი). ფლავონოიდების თითოეული ძირითადი კლასი წარმოდგენილია სქემა 1.1.2.1-ზე, არსებობს მრავალი ვარიაციები სტრუქტურული დეტალებისა.

ფლავონოიდების ძირითადი სტრუქტურა ფლავანის ბირთვია, რომელიც შეიცავს 15 ნახშირბადის ატომს, განლაგებულს სამ რგოლში (C_6-C_3-C_6), რომლებიც აღნიშნულია, როგორც A, B და C. სტრუქტურული ცვლილება თითოეულ ქვეჯგუფში ნაწილობრივ ხსნის ჰიდროქსილირების, მეთოქსილირების ან გლიკოზილირების ხარისხსა და თვისებებს. მეტად გავრცელებული ფლავონოიდებია: კვერცეტინი, კატექინი, ნარინგენინი, ციანიდინ-გლიკოზიდი და სხვა (D'Archivio... 2007).

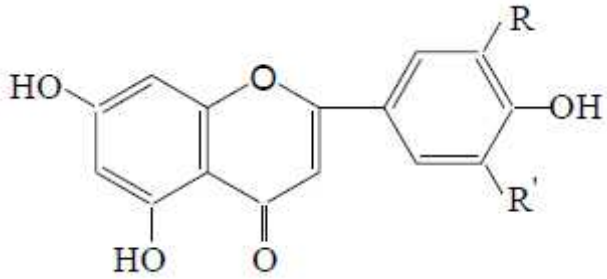


სქემა 1.1.2.1. ფლავონოიდების მნიშვნელოვანი კლასებისა და მათი აგლიკონების რამდენიმე მაგალითი.

ფლავონოიდები შესწავლისადმი განსაკუთრებული ინტერესი იგრძნობოდა 1930–იან წლებში ნობელის პრემიის ლაურეატის ალბერტ დე სენტ–დერდის მხრიდან, რომელმაც გამოავლინა სუფთა ვიტამინ C–სა და იმ დროისთვის ჯერ კიდევ უცნობ კო–ფაქტორს შორის ურთიერთქმედება, რომელიც მიღებული იყო ლიმონის კანიდან და რომელსაც თავიდან მან „ციტრინი“, ხოლო შემდეგ, „ვიტამინი P" უწოდა (Murray 1998). ფლავონოიდების შესწავლის პირველი მცდელობა დაკავშირებულია XIX საუკუნის დასაწყისთან, როცა 1814 წ. შევროლემ, გამოყო განსაკუთრებული ჯიშის მუხის ხის მერქნისგან კრისტალური ნივთიერება ე.წ. კვერცეტინი. 40 წლის შემდეგ რიგანდმა დაადგინა ამ ნივთიერების გლიკოზიდური თვისება და აგლიკონს უწოდა კვერცეტინი. 1903 წ. ვალიაშკომ დაადგინა რუთინის აღნაგობა. სისტემატიურ კვლევებს ბუნებრივი ფლავონოიდების აღნაგობასთან დაკავშირებით მრავალი წლების განმავლობაში ატარებდნენ პოლონელი ქიმიკოსები. ანტოციანების შესწავლაში დიდი სამუშაოები ჩაატარა ვილშტეტერმა. კატეხინებზე კვლევები განახორციელა კურსანოვმა, ზაპრომეტოვმა, ფრეიდენბერგმა და სხვა. ინტერესი

ფლავონოიდური ნაერთების მიმართ განსაკუთრებით გაიზარდა წინა ასწლეულის 40-იანი წლებიდან, ფლავონოიდებმა მიიქციეს მკვლევარების ყურადღება მრავალმხრივი ბიოლოგიური აქტიურობისა და ძალიან დაბალი ტოქსიკურობის გამო. 1970 წ. შემდეგ მეცნიერების მიერ გამოყოფილ იქნა 1400-ზე მეტი ნაერთი, რომელიც ფლავონოიდებს მიეკუთვნება. პერსპექტიულ მიმართულებად ითვლება ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთთა ქსანტონების ჯგუფის - აღნაგობით ფლავონოიდების მსგავს ნაერთთა შესწავლა (Муравьева… 2002).

ფლავონები წარმოადგენენ 2-ფენილბენზო-γ-პირონის (2-ფენილ-ქრომონის) წარმოებულს, საკმაოდ სტაბილური ნივთიერებებია და მცენარეში ხშირად გვხვდება. ფლავონის ძირითადი აგლიკონებია (სურათი 1.1.2.7): აპიგენინი, ლუტეოლინი და ტრიცინი.



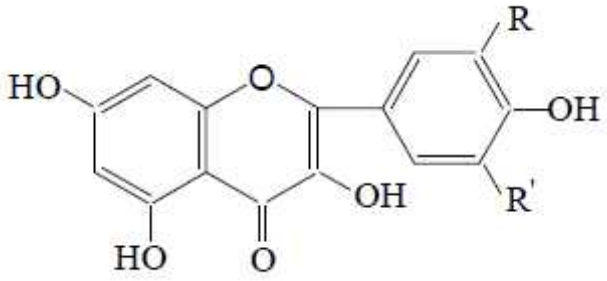
აპიგენინი R=R'=H
ლუტეოლინი R=OH; R'=H
ტრიცინი R= R'=OCH_3

სურათი 1.1.2.7. ფლავონების ქიმიური სტრუქტურა

ფლავონებისათვის დამახასიათებელია აგლიკონის შაქრის მიერთება C–7 მდგომარეობაში, ნაკლებად – C – 3' და C – 4', და იშვიათად C – 5 მდგომარეობაში. სხვა ფლავონოიდებისაგან განსხვავებით, ფლავონები, ჩვეულებრივ, C–გლიკოზიდების აგლიკონებს წარმოადგენენ.

ფლავონოლებს (სურათი 1.1.2.8) ფლავონებისაგან განსხვავებით აქვთ ჰიდროქსილური ჯგუფები C-3 მდგომარეობაში და ნაკლებად სტაბილურნი არიან, განსაკუთრებით ჟანგბადის მიმართ. მათგან კვერცეტინი, მირიცეტინი, კემპფეროლი,

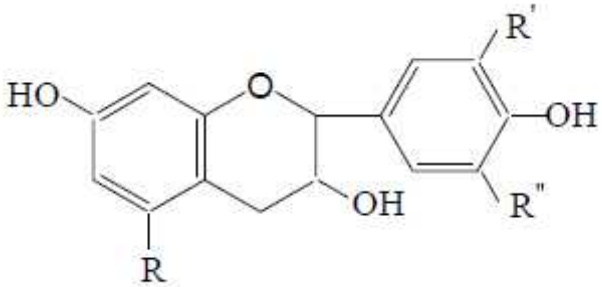
იზორამნეტინი, აპიგენინი, ლუტეოლინი და მათი გლიკოზიდები ყველაზე ფართოდ გავრცელებული ნაერთებია მცენარეებში.



კემპფეროლი R=R'=H
მირიცეტინი R=R'=OH
კვერცეტინი R=OH; R'=H
იზორამნეტინი R=OCH3; R'=H

სურათი 1.1.2..8. ფლავონოლების ქიმიური სტრუქტურა

კატექინები, ფლავან-3-ოლის წარმოებულებია, ფლავონოიდებს შორის ყველაზე აღდგენილ ფორმას წარმოადგენენ. სხვადასხვა ბუნებრივი ნედლეულიდან გამოყოფილი იქნა შემდეგი კატექინები (სურათი 1.1.2.9): კატექინი, გალოკატექინი, აფზელექინი და რობინეტინიდოლი (Блажей... 1977; Geissman 1962).



კატექინი R=R'=OH; R''=H
გალოკატექინი R=R'=R''=OH
აფზელექინი R=OH; R'=R''=H
რობინეტინიდოლი R=H; R'=R''=OH

სურათი 1.1.2..9 კატექინების ქიმიური სტრუქტურა

ფლავან-3-ოლებს არ გააჩნიათ ოქსო ჯგუფი C-4 მდგომარეობასთან და აქვს ორი ასიმეტრიის ცენტრს C-2 და C-3 მდგომარეობაში. პრედომინანტი ფორმა არის (+)-კატექინი, (-)-ეპიკატექინი, (+)-გალოკატექინი, (-)-ეპიგალოკატექინი და გალის მჟავა

ეთერები (-)-ეპიკატექინგალატი და (-)-ეპიგალოკატექინგალატი (Hollman 2000; Macheix... 1990). არსებობს მონოჰიდროქსილირებული აფზელექინის და ეპიაფზელექინის ფორმების დამატებითი მონომერები, რომლებიც მცენარეებში იშვიათად ან საერთოდ არ გვხვდება (Macheix... 1990).

ოლიგო- და პოლიმერული ფორმები ფლავან-3-ოლებისა ცნობილია, როგორც პროანტოციანიდინები. სახელწოდება წარმოსდგება მათი თვისებიდან მჟავა გარემოში ჰიდროლიზებისას წარმოქმნას ანტოციანიდინები. პროანტოციანიდინების მრავალფეროვნება ეფუძნება მათი მონომერების კომბინაციას ((ეპი)კატექინი, პროციანიდინი), (ეპი)გალოკატექინი, პროდელფინიდინი) და (ეპი)აფზელექინი, პროპელარგონიდინები), ინტერფლავონოიდის კავშირის სხვადასხვა ტიპებს (C-C ან C-O-C კავშირები) და ჯაჭვის სიგრძეს (პოლიმერიზაციის ხარისხი) (Santos-Buelga... 2000; Bravo 1998).

ანტოციანები წარმოადგენენ ანტოციანიდინების გლიკოზილირებულ ფორმას. ციანიდინი, დელფინიდინი, პეონიდინი, პელარგონიდინი, პეტუნიდინი და მალვიდინი წარმოადგენენ ყველაზე მნიშვნელოვან აგლიკონებს და განსხვავდებიან ჰიდროქსილის და მეთოქსილის ჯგუფების რაოდენობით B-რგოლში (Pascual-Teresa... 2008).

ფენოლური მჟავები ძირითადად გვხვდება ორგანულ მჟავებთან და შაქართან კონიუგატის სახით ან დაკავშირებულია უჯრედის კედლის სტრუქტურასთან (Clifford 2000b; Barberán... 2000a; Lafay... 2008; Bravo 1998). ფენოლური მჟავების გლიკოლიზირება ძირითადად მიმდინარეობს გლუკოზის დაკავშირებით ფენოლური ჯგუფის ჟანგბადთან (Herrmann 1989).

მცენარეებში იდენტიფიცირებულ იქნა ფლავონოლების და ფლავონების როგორც O-გლიკოზიდები ასევე C-გლიკოზიდები, სადაც ჩვეულებრივ შაქარი ხშირად მე-3 პოზიციაშია დაკავშირებული (Bravo 1998). ყველაზე გავრცელებული შაქრის ფრაგმენტებია ჰექსოზები (გლუკოზა და გალაქტოზა), პენტოზები (არაბინოზა და ქსილოზა) დეზოქსი ჰექსოზა (რამნოზა) (Aherne... 2002).

ფლავან-3-ოლები ჩვეულებრივ თავისუფალი სახითაა გავრცელებული, ისინი პოლიმერიზდებიან, რაც ავტოჟანგვის ან პოლიფენოლ-ოქსიდაზის კატალიზური აქტივობის შედეგს წარმოადგენს. ამ ფენოლურ ნაერთთა გლიკოზიდები ძალიან იშვიათია (Hollman 2000).

ანტოციანების წარმოებულებს შორის ძირითადად გავრცელებულია O-გლიკოზიდები, რომლებსაც ჰექსოზები და პენტოზები უკავშირდება C-3 პოზიციაში (Castañeda-Ovando... 2009). დი- და ტრიგლიკოზიდებს ისეთივე თვისებები გააჩნიათ, როგორც აცილირებულ ანტოციანებს (Castañeda-Ovando... 2009; Clifford 2000a).

ფლავონოიდების ბიოსინთეზი

ფლავონოიდები დაბალმოლეკულური (Fernandez... 2006; Heim... 2002), ბიოლოგიურად აქტიური პოლიფენოლებია (Hollman... 1999), რომლებიც ფოტოსინთეზში თამაშობენ სასიცოცხლოდ მნიშვნელოვან როლს (Cushnie... 2005). ფლავონოიდები ერთმანეთისგან განსხვავდებიან A და B რგოლში ჰიდროქსი, მეთოქსი და გლიკოზიდური ჯგუფების მდებარეობით (Heim... 2002).

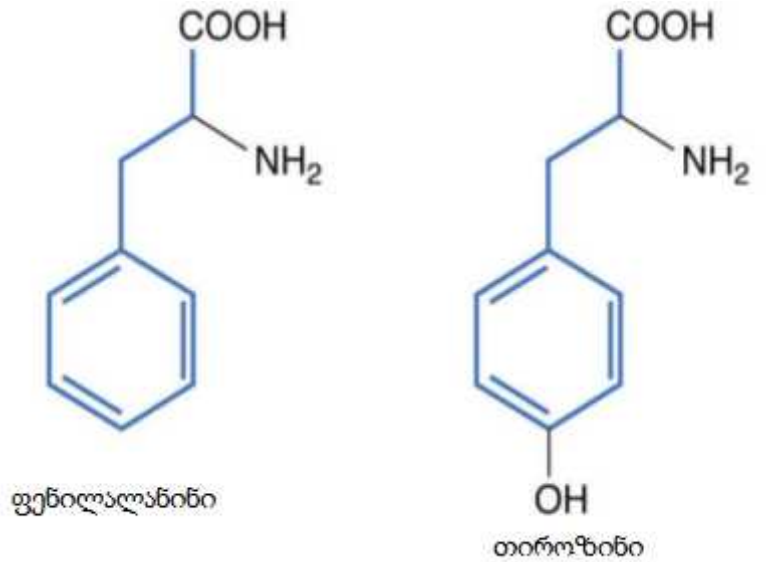
მცენარეში ფლავონოიდები წარმოდგენილნი არიან O- ან C- გლიკოზიდების სახით. O-გლიკოზიდებს აქვთ შაქრის ჩანაცვლების უნარის მქონე OH ჯგუფი, აგლიკონის მე-3 ან მე-7 მდგომარეობაში, ხოლო C-გლიკოზიდების შემთხვევაში კი შაქრები დაკავშირებული არიან ნახშირბადის აგლიკონთან C-6 ან C-8 მდგომარეობაში (Rijke... 2006).

50–იანი წლების ბოლოსა და 60–იანი წლების დასაწყისში მოწმე C^{14}–ის ნიშნული ატომის გამოყენებით დადგენილ იქნა, რომ ფლავონოიდების A რგოლის მოლეკულები წარმოიქმნება აცეტატიდან, ხოლო B რგოლისა – სინთეზის შიკიმატური გზის პროდუქტებიდან. მიუხედავად ამისა ფლავონოიდების ბიოსინთეზის ფერმენტული მექანიზმი დიდი ხნის განმავლობაში შეუსწავლელი რჩებოდა. გერმანელმა მეცნიერმა გ. გრიზებახმა გამოთქვა ვარაუდი, რომ პირველ რეაქციას ფლავონოიდების ბიოსინთეზში უნდა წარმოადგენდეს ოქსიდარიჩინმჟავას გააქტივირებული მოლეკულების კონდენსაცია სამ მოლეკულა აცეტილ–CoA ან

მალონილ–CoA–თან, რასაც მივყავართ შესაბამისი ქალკონის ან ფლავანონის წარმოქმნამდე.

მცენარეულ ორგანიზმებში ფლავონოიდების წარმოიქმნის და დაშლის რეაქციები მიმდინარეობს ფერმენტების მონაწილეობით (Запрометов 1988). ფერმენტები ბუნებრივი კატალიზატორებია, რომლებიც გამოირჩევიან რთული აღნაგობით, მაღალი სპეციფიურობით და მოქმედების ეფექტურობით (Дженкс 1972). მათი უნიკალური თვისებები გამოარჩევს მათ სხვა ორგანული კატალიზატორებისაგან.

ფლავონოიდების ბიოსინთეზში საწყისი ნაერთები არომატული ამინომჟავები - ფენილალანინი ან თიროზინია.

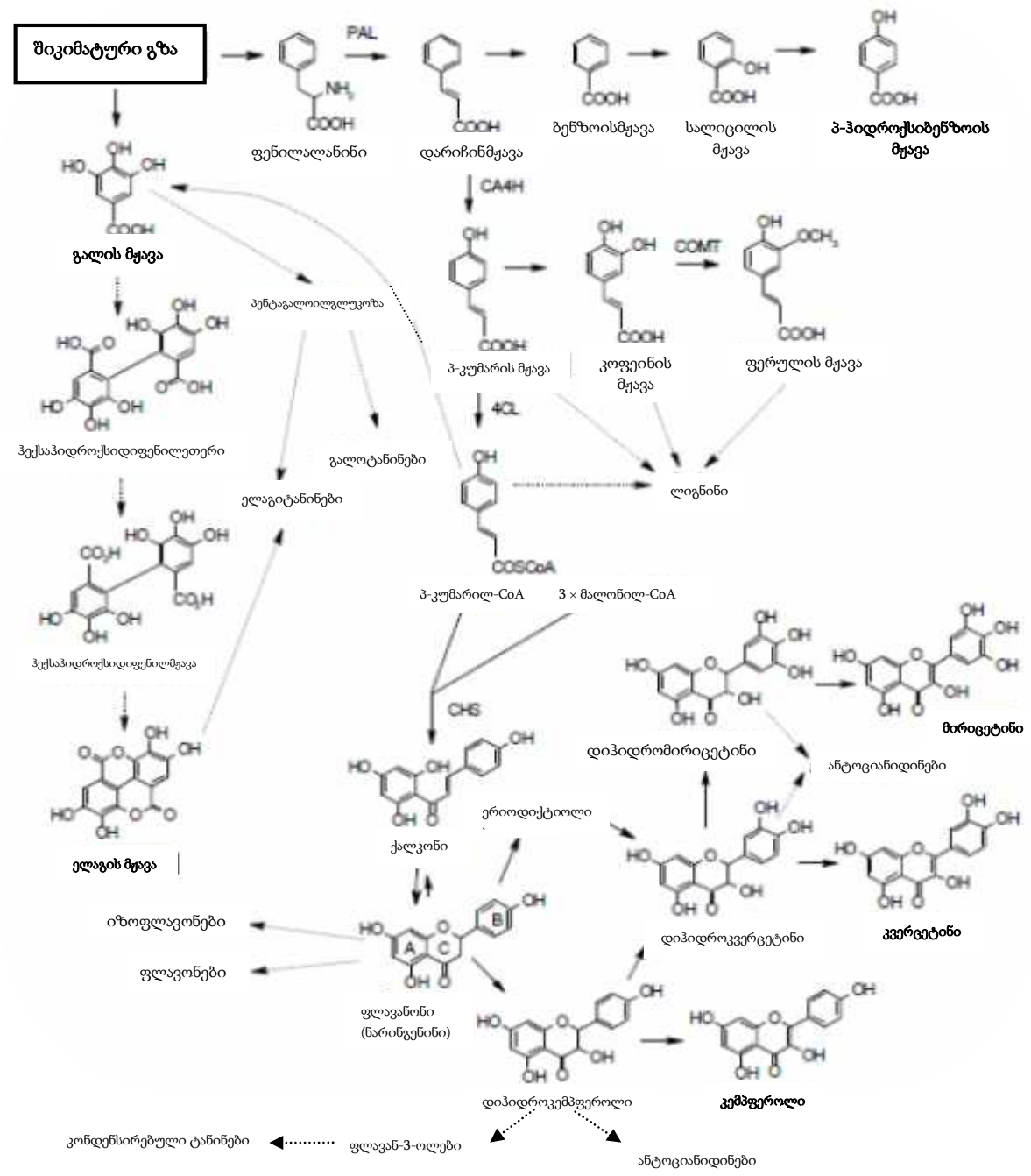


ფენილალანინი შედის ტრანსამინირების რეაქციაში დარიჩინმჟავას წარმოქმნით, რომელიც თავის მხრივ დეკარბოქსილირდება, გარდაიქმნება რა აქტიურ 4'-ჰიდროქსიაცეტოფენონად. ეს ნაერთი შედის კონდენსაციის რთულ რეაქციაში თავის მსგავს არომატულ ალდეჰიდებთან, რაც მიდის ფენილ-γ-ქრომონული ბირთვის წარმოქმნამდე. ფლავონოიდების შემდგომი გარდაქმნები მიმდინარეობს ძირითადი სტრუქტურების ქიმიური მოდიფიკაციით, კერძოდ, ჰიდროქსილირების, მეთოქსილირების ან გლიკოზილირების გზით (Червяковский.... 2009).

ძირითადი სტადია ფლავონოიდების ბიოსინთეზისა არის სამი მოლეკულა მალონილ-CoA კონდენსაცია p-კუმაროილ-CoA-თან 15 –C-ს წარმოქმნით,

შუალედური პროდუქტი კი 4,2',4',6'-ტეტრაჰიდროქსიქალკონია (სქემა 1.1.2.2) (Harborne 1988; Strack 1997). ამ საფეხურს აკატალიზებს ფერმენტი ქალკონსინთეტაზა. ყველა ქალკონსინთეტაზას ტესტირებისათვის ჯერჯერობით 4-კუმაროილ-CoA რედუქტაზა წარმოადგენს საუკეთესო სუბსტრატს, მთლიანობაში, როგორც ჩანს მეორე B-რგოლის ჰიდროქსილირება ხდება უფრო გვიან ეტაპზე, რათა მოხდეს ფლავონოიდების 3',4'-დი-ჰიდროქსილის ჩანაცვლება (Harborne 1988).

მომდევნო საფეხურს ქალკონის სინთეზის შემდეგ წარმოადგენს (2S)-ფლავანონების სტერეოსპეციფიური იზომერიზაცია, გარდაქმნა ნარინგენინად (სქემა 1.1.2.2), რომელიც კატალიზდება ქალკონიზომერაზათი. ბიოსინთეზში ფლავანონები ქმნიან განშტოებას, რამდენადაც მათ შეუძლიათ წარმოიქმნან ნებისმიერი ფლავონები ან იზოფლავონები. ბიოსინთეზში მონაწილე შემდეგი ფერმენტი - ფლავანონ-3-ჰიდროქსილაზაა, რომელიც აკატალიზებს (2S)-ნარინგენინის გარდაქმნას (2R,3R)-დიჰიდროკემპფეროლში, ასევე (2S)-ერიოდიქტიოლის (2R,3R)-დიჰიდროკვერცეტინში (Britsch... 1985) (სქემა 1.1.2.2). ფერმენტი ფლავონოლსინთაზა გარდაქმნის დიჰიდროკემპფეროლს კემპფეროლში (Spribille... 1984). ზოგიერთ შემთხვევაში პ-კუმარის მჟავას ჰიდროქსილირებით მიიღება კოფეინის მჟავა, სანამ ბიოსინთეზში ფლავონოიდის მოლეკულა ჩაერთვება (Britton 1983). როგორც ჩანს, ფლავონოიდის ჩონჩხის დაჟანგვა პრაქტიკულად ყველა ეტაპზე შეიძლება მოხდეს. დიჰიდროფლავონოლი შესაძლოა ჩაერთოს ბიოსინთეზის სხვა გზაში, რომელიც ბოლოვდება ანტოციანების წარმოქმნით. NADH-დამოკიდებული დიჰიდროფლავონოლ-4-რედუქტაზა აკატალიზებს ლეიკოანტოციანების სტრუქტურის ფორმირებას (Grisebach 1982; Strack 1997). ფერმენტატული საფეხურები, რომლებიც აკატალიზებს ლეიკოანტოციანიდინების გარდაქმნას შეფერილ ანტოციანიდინებში სრულად არ არის აღწერილი, მაგრამ გულისხმობს დაჟანგვის და დეჰიდრატაციის ეტაპებს (Heller... 1988; Strack 1997). შესაძლებელია, რომ ფერმენტები, რომლებიც მონაწილეობენ ამ რეაქციებში არის ანტოციანიდინსინთაზები (Holton... 1995).

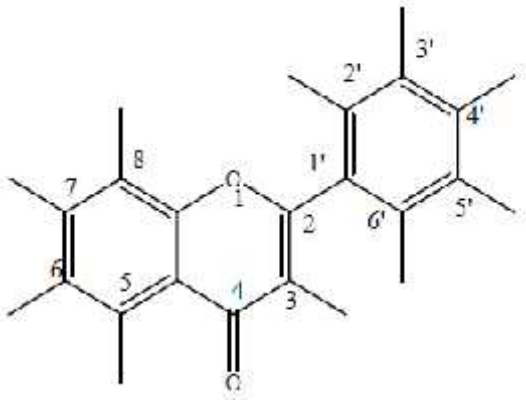


სქემა 1.1.2.2. ფლავონოიდების ბიოსინთეზი. (Haddock... 1982; Harborne 1988; Hahlbrock... 1989; Maas... 1992; Bennet... 1994; Dixon... 1995; Strack 1997). მსხვილი ისრები გულისხმობს კარგად შესაწავლილ რეაქციებს, რომელიც კატალიზდება ერთი ფერმენტით. პუნქტირი გულისხმობს გარდაქმნას, რომელიც მოითხოვს რამდენიმე ფერმენტს, რომელიც ნაკლებადაა დამახასიათებელი ან იცვლება მცენარის სახეობიდან გამომდინარე. ფერმენტები: CA4H არის დარიჩინმჟავა-4-ჰიდროქსილაზა; CHS ქალკონსინტაზა; 4CL არის 4-კუმარატი-კოენზიმ A ლიგაზა; PAL არის ფენილალანინ ამონლიაზა.

ფლავონოიდების უმრავლესობა გვხვდება გლიკოზიდების სახით, რომლებიც აქტიურად შეითვისება მცენარის ქსოვილების მიერ. არსებობს ასეულობით სხვადასხვა გლიკოზიდი, ყველაზე ხშირად გავრცელებულ შაქრის ნარჩენებთან ერთად, როგორიცაა გლუკოზა, გალაქტოზა, რამნოზა, ქსილოზა და არაბინოზა (Strack 1997).

ფლავონოიდური გლიკოზიდები იყოფა შემდეგ ჯგუფებად: *O*-გლიკოზიდები, რომელშიც შაქარი დაკავშირებულია აგლიკონთან ნახევარაცეტალური კავშირით ჟანგბადის ატომის საშუალებით. *O*-გლიკოზიდები შაქრების რაოდენობაზე დამოკიდებულებით, დაკავშირების მდგომარეობითა და წესრიგის მიხედვით იყოფა: მონოგლიკოზიდებად, ბიოზიდებად, დიგლიკოზიდებად და შერეულ გლიკოზიდებად. მეორე ჯგუფს შეადგენს *C*-გლიკოზიდები ან გლიკოფლავონოიდები, რომელიც შიძლება კიდევ დაიყოს *C*-მონოგლიკოზიდებად, *C*-დიგლიკოზიდებად, *C-O*-დიგლიკოზიდებად, *C-O*-ბიოზიდებად. გლიკოფლავონოიდებში ნახშირბადული ჩამნაცვლებელი დაკავშირებულია აგლიკონთან ნახშირბადის ატომით მე-6 ან მე-8 მდგომარეობაში. მესამე ჯგუფს ფლავონოიდური გლიკოზიდებისა მიეკუთვნება ე.წ. კომპლექსური ნაერთები. ისინი წარმოადგენენ სხვადასხვა ჯგუფის აცილირებულ გლიკოზიდებს და აცილ ჩამნაცვლებლის მდგომარებაზე დამოკიდებულებით იყოფა დეპსინოიდური ტიპის გლიკოზიდებად და შაქრის ჩამნაცვლებელში რთულეთერული კავშირის მქონე გლიკოზიდებად. კომპლექსური გლიკოზიდებიდან გამოყოფილი მჟავები იდენტიფიცირებულია, როგორც ბენზოის, ნ-ოქსიბენზოის, კოფეინის, ძმარმჟავას, პროპიონის, ნ-ოქსიდარიჩინ და სხვა მჟავები (Rijke... 2006; Harborne 1994).

ფლავონოიდები ხშირად ჰიდროქსილირებულნი არიან 3, 5, 7, 3’, 4’, 5’ მდგმარეობებში (სურათი 1.1.2.10), რომელიც ხშირად მეთილირებული, აცეტილირებული ან სულფატირებულია.



სურათი 1.1.2.10. ფლავონოიდთა აგლიკონის ატომთა ნუმერაცია, სადაც შეიძლება ჩანაცვლება მოხდეს (Cook... 1996).

ფაქტიური რაოდენობა ფლავონოიდებისა, რომლებიც ნაპოვნია დღემდე და რომელთათვისაც სტრუქტურა სრულად არის დადგენილი, შეიძლება არ აღემატებოდეს შესაძლო თეორიული ვარიანტების 1%. ვარიანტების ამ რაოდენობას ემატება ქირალობის მიხედვით ნაერთები და მათი შენაერთები. რადგანაც მრავალი სტერეოიზომერი ერთმანეთისგან არსებითად არ განსხვავდება თავის ელექტრონული ან ფლუორესცენციული სპექტრით, სახეობების ოპტიკური აქტიურობით, მათ ხშირად იყენებენ ანალიზური პარამეტრებისათვის (Havsteen 2002).

ფლავონოიდების გავრცელება

ფლავონოიდები ფართოდაა გავრცელებული მცენარეულ სამყაროში (Cushnie... 2005). ამ ნაერთებით განსაკუთრებით მდიდარია უმაღლესი მცენარეები. გვხვდება ტროპიკულ და ალპურ მცენარეებში. აგრეთვე აღმოჩენილ იქნა უმდაბლესს მცენარეებშიც: მწვანე წყალმცენარეებში *(ლემნა)*, სპოროვნებში *(ხავსები, გვიმრები)*, ლიქენებში, ასევე ზოგიერთ მწერებში *(თეთრი პეპელა)*. ფლავონოიდები გროვდება მცენარის სხვადასხვა ორგანოში, მაგრამ ყველაზე ხშირად მიწისზედა ნაწილებში: ყვავილებში, ფოთლებში, ნაყოფებში; მნიშვნელოვნად ნაკლებია მათი შემცველობა ღეროსა და მიწისქვეშა ორგანოებში. განსაკუთრებით მდიდარია ახალი ყვავილები, უმწიფარი ნაყოფები. ისინი გახსნილ მდგომარეობაში ლოკალიზდება უჯრედულ

წვენში. ფლავონოიდების შემცველობა მცენარეებში განსხვავებულია: საშუალოდ 0,5 – 5%, ხანდახან 20% აღწევს.

მცენარეულ სამყაროში ყველაზე ხშირად გვხვდება ფლავონოლები (კემპფეროლი, კვერცეტინი, იზორამნეტინი), ფლავონები (აპიგენინი, ლუტეოლინი და მათი წარმოებულები) და ანტოციანიდინები (ციანიდინის, დელფინიდინის და პელარგონიდინის გლიკოზიდები), ნაკლებად იზოფლავონები, აურონები და ქალკონები. მაგალითად, იზოფლავონები აღმოჩენილია პარკოსანთა (სუბოჯახი Papiloinoideae), ზამბახისებრთა, ვარდისებრთა ოჯახის წარმომადგენლებში, ხოლო აურონები და ქალკონები დამახასიათებელია ძირითადად ოჯახებისთვის: ასტრასებრთა, პარკოსანთა და სხვა. ლეიკოანტოციანიდინები ძირითადად გვხვდება მერქნიან მცენარეებში, სადაც ისინი კატექინებთან ერთადაა წარმოდგენილი (ოჯახი არყისებრთა, წიწიბურასებრთა, ტირიფისებრთა, წიფელასებრთა, ჩაისებრთა, ვარდისებრთა, რიგ გვიმრანაირებში და წიწვოვნებში) (Муравьева… 2002).

მცენარეებში ფლავონოიდური ნაერთები, გარდა კატექინებისა და ლეიკოანტოციანებისა შედარებით იშვიათად გვხვდება თავისუფალ მდგომარეობაში. მათი დიდი უმრავლესობა წარმოდგენილია სხვადასხვა გლიკოზიდის სახით. ფლავონოიდური გლიკოზიდების მრავალფეროვნება განპირობებულია შაქრების მრავალფეროვნებით და შესაძლებლობით დაუკავშირდეს სხვადასხვა მდგომარეობაში, აგრეთვე შაქარს შეიძლება ქონდეს განსხვავებული დაჟანგვის ციკლი და გლიკოზიდური კავშირების კონფიგურაცია. ასეთი რთული ნარევები ხშირად გვხვდება ერთსა და იმავე მცენარეულ მასალაში.

ფლავონოიდების მთავარი წყაროა ბოსტნეული, ხილი, მარცვლეული, პარკოსნები, მცენარის - ყვავილი, ნაყოფი, თესლი, ღერო, ფოთოლი, სასმელებიდან - ჩაი, ღვინო, კენკროვნებისა და ციტრუსების წვენები და ა. შ. ანუ განუყოფელი ნაწილია ჩვენი ყოველდღიური რაციონისა (Cook... 1996; Sahu... 1996; Prey... 2003; Tura... 2002; Bravo 1998). დიეტოლოგები ფლავონოიდებზე მოთხოვნას აფასებენ 1–2 გ/დღე–ღამეში (Fernandez... 2006). დადგენილ იქნა, რომ საშუალოდ ადამიანი ღებულობს ფლავონოლებისა და ფლავონების 23 მგ-ს დღე–ღამეში, რომელთა შორის კვერცეტინი

შეადგენს 16 მგ-ს (Heim... 2002). ცხრილში 1.1.2.1. მოყვანილია ფლავონოიდების 6 ძირითადი ჯგუფი, ასევე თითოეული ჯგუფის ყველაზე გავრცელებული წარმომადგენელი და ნედლეული. თუმცა, საკვებ ნედლეულში ფლავონოიდურ ნაერთთა შემცველობა დამოკიდებულია კულტივირების მეთოდებზე, სახეობებზე, ნედლეულის გადამუშავებისა და შენახვის პირობებზე (Tura... 2002).

ფლავონოიდების ფუნქცია მცენარეში

ფლავონოიდების ბუნებრივი ფუნქციები დღემდე საკმარისად არ არის შესწავლილი. მხოლოდ მე-20 საუკუნის შუა ხანებში გახდა ცნობილი, რომ მრავალი სამკურნალო მცენარის ფარმაკოლოგიური მოქმედება და მექანიზმი განპირობებულია მათში ფლავონოიდურ ნაერთთა მაღალი შემცველობით - ეს არის ჯგუფი ნივთიერებებისა, რომლებიც თამაშობენ ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს როლს მცენარის სასიცოცხლო ციკლის რეგულირებაში, განსაზღვრავენ ყვავილებისა და ნაყოფების შეფერილობას (Heim... 2002; Cushnie... 2005; Aderogba... 2006), მონაწილეობენ ფოტოსინთეზში, ზაფხულში იცავენ მცენარეულ უჯრედებს ჭარბი ულტრაიისფერი გამოსხივებისგან, რომელიც აუცილებელია ისეთი პროცესებისთვის, როგორიცაა მცენარის მომზადება ზამთრისათვის, რასაც თან ახლავს ფოთოლცვენა და ნიადაგის „კონსერვაცია“ (Кривченкова... 2012).

ფოთოლში არსებული ფლავონოიდები ხელს უწყობს მცენარეთა ფიზიოლოგიურ გადარჩენას იცავს რა სოკოვანი ინფექციებისა და უ.ი. გამოსხივებისაგან.

გარდა ამისა, ფლავონოიდები მონაწილეობენ ფოტოსენსიბილიზაციაში, სუნთქვისა და ფოტოსინთეზის მართვაში, მორფოგენეზში, სქესის განსაზღვრაში, ენერგიის გადატანაში (Cushnie... 2005).

ფლავონოიდების შემცველობა საკვებ პროდუქტებში (Hollman... 1999; Ren... 2003; Robbins 2003; Heim... 2002; Clifford 2000a; Clifford 2000b; Clifford... 2000; Santos-Buelga... 2000; Tomás-Barberán... 2000a; Nijveldt... 2001). **ცხრილი 1.1.2.1.**

№	ფლავონოიდების კლასი	ნედლეული და პროდუქტი	ფლავონოიდების წარმომადგენელი
1.	ფლავონოლები	კენკრა, ხახვი, ყურძენი, ზოგიერთი ხილის კანი, ბოსტნეული, შავი ჩაი, ზეთისხილი, ვაშლი, გრეიფ-რუტი, ალუბალი, წითელი ღვინო	კემპფეროლი, მირიცეტინი, კვერცეტინი, რუთინი
2.	ფლავონები	ტკბილი წითელი წიწაკა, ნიახური, ოხრახუში, ქონ-დარი, წითელი ღვინო, ვაშლის კანი, კენკრა, ხახვი, ზეთისხილი, ყურძენი, ბრო-კოლი, ციტრუსები	აპიგენინი, ქრიზინი, ლუტეოლინი, კემპფეროლი, მირიცეტინი, რუთინი, სიბელინი, კვერცეტინი
3.	ფლავონონები	ციტრუსები, ციტრუსის კანი	ჰესპერიტინი, ერიოდიქტიოლი, ნარინგენინი, ფისეტინი, ტაქსიფოლინი
4.	კატექინები	წითელი ღვინო, ჩაი, ვაშლი	კატექინი, ეპიკატექინი, გალოკატექინი
5.	ანტოციანიდინები	კენკრა, ალუბალი, ჩაი, მაყვალი, ჟოლო, წითელი ყურძენი, წითლად შეფერი-ლი ხილი და კანი, მარწყვი, ქლიავი, კომბოსტო, ბადრი-ჯანი, ხახვი, წითელი ღვინო	ციანიდინი, დელფინიდი-ნი, მალვიდინი, პელარგო-ნიდინი, პეონიდინი, პეტუნიდინი
6.	იზოფლავონები	სოიო, ცერცვი, პარკოსნები	დაიძენი, გენისტეინი, გლიციტენი, ფორმანანტინი

მცენარეებში ფლავონოიდების ბიოლოგიური როლი არ არის სრულად შესწავლილი. ზოგიერთი ავტორი თვლის, რომ ფლავონოიდები მონაწილეობას იღებენ შემდეგ პროცესებში:

1) მცენარის ორგანიზმში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენაში;
2) იმუნიტეტის გამომუშავებაში;

3) იცავს მცენარეს არასასურველი ულტრაიისფერი გამოსხივებისა და დაბალი ტემპერატურის ზემოქმედებისაგან (ნავარაუდებია, რომ ულტაიისფერი გამოსხივების (330-350 ნმ) და უხილავი სხივების შთანთქმის შემთხვევაში ფლავონოიდები იცავენ მცენარის ქსოვილებს რადიაციისაგან. ამის მტკიცებულებაა ფლავონოიდების ლოკალიზაცია მცენარის ეპიდერმისში);

4) უმაღლეს მცენარეთა განაყოფიერების პროცესში;

5) წარმოქმნიან ყვავილებისა და ნაყოფის განსხვავებულ ფერს, რაც იზიდავს მწერებს და ირიბად მონაწილეობენ დამტვერვაში;

6) ზოგიერთი ფლავონოიდი იცავს ასკორბინის მჟავას დაჟანგვისაგან (ე.ი. წარმოადგენენ ანტიოქსიდანტებს);

7) შედიან რა ხის ნარჩენების, ნაფოტების შემადგენლობაში ფლავონოიდები ანიჭებენ მათ განსაკუთრებულ სიმტკიცეს და სიმკვრივეს პათოგენური სოკოების მიმართ.

მცენარეული ნედლეულის, რომელიც მდიდარია ფლავონოიდებით, გამოყენების დიაპაზონი საკმაოდ ფართოა. მრავალრიცხოვანმა კვლევებმა აჩვენა, რომ ფლავონოიდები ადამიანისთვისაც ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებს წარმოადგენენ, თუმცა ცხოველურ ორგანიზმებს მათი წარმოება არ შეუძლიათ. ისინი არ წარმოადგენენ მავნე ნივთიერებებს, არამედ, პირიქით დადებით ზეგავლენას ახდენენ ადამიანის ჯამრთელობაზე (Кривченкова... 2012).

ფლავონოიდების ფარმაკოლოგიური აქტიურობა. ფლავონოიდები, როგორც ცნობილია, ავლენენ ბიოლოგიური აქტიურობის ფართო სპექტრს. ეს გულისხმობს: ანთების საწინააღმდეგო, ანტიბაქტერიულ, ანტივირუსულ, ანტიალერგიულ (Cushnie… 2005; Murray 1998; Cook... 1996), ციტოტოკსიკურ, სიმსივნის საწინააღმდეგო (Wenying… 2003), ნეიროდეგენერატიული დაავადებების სამკურნალო, სისხლძარღვების გამაფართოებელ მოქმედებას (Williams… 2004; Murray 1998; Chebil... 2006). გარდა ამისა, ფლავონოიდები ცნობილია როგორც, ლიპიდების პეროქსიდული ჟანგვისა და თრომბოციტების აგრეგაციის ინჰიბიტორები. ისინი აძლიერებენ კაპილარების გამტარობასა და სიმყიფეს, ციკლოოქსიგენაზისა და ლიპოქსიგენაზის ფერმეტთა მოქმედებას. ფლავონოიდები ავლენენ ანტიოქსიდანტურ თვისებას, წარმოადგენენ თავისუფალი რადიკალების,

ორვალენტოვან კათიონთა ენერგოსორბენტებს (Cook… 1996; Chebil... 2006; Middleton... 2000), აინჰიბირებენ სხვადასხვა ფერმენტებს, როგორიცაა ჰიდროლაზები, ჰიალორონიდაზა, ტუტოვანი ფოსფატაზა, არილსულფატაზა, ფოსფოდიესტერაზა, ლიპაზა, α-გლუკოსიდაზა, კინაზა (Narayana... 2001).

ფლავონოიდების ბიოლოგიური თვისებებიდან ყველაზე ადრე აღმოჩენილი იქნა მათი სისხლძარღვების მედეგობის გამაძლიერებელი მოქმედება. ყველაზე ცნობილი ფლავონოიდი, რომელიც დადებითად მოქმედებს სისხლძარღვებზე - არის რუთინი (ხანდახან მას ვიტამინ *P* უწოდებენ). თუმცა, როგორც კვლევებმა აჩვენა, რუთინის ანალოგიური თვისებები ახასიათებს ათასზე მეტ ფლავონოიდს. ისინი უხვადაა ისეთ პროდუქტებში, როგორიცაა მწვანე ჩაი, კაკაო, კომში, ვაშლი, ატამი, მარწყვი, მოცხარი, ჟოლო და სხვა (Яковлев… 2004).

დამტკიცებულია, რომ ფლავონოიდები, რომლებიც არიან ყურძნის კანსა და წითელი ვაშლის კანში, ბროწეულში, ალუბალში, ბადრიჯანში, წითელ კომბოსტოში, მსგავსს პროდუქტებსა და ხილში, რომლებიც შეფერილია იისფერად, ასევე მწვანე ჩაიში და ციტრუსის კანში აქვთ ანტიოქსიდანტური მოქმედება.

ადამიანის ორგანიზმში ფლავონოიდები ასრულებენ იმავე ფუნქციას, რასაც მცენარეებში - ბოჭავენ თავისუფალ რადიკალებს (რომლებიც წარმოიქმნება ულტრაიისფერი გამოსხივებისა და რადიაციის ზემოქმედებით), იცავენ უჯრედებს მემბრანებისა და უჯრედშიდა სტრუქტურების რღვევისაგან. ამიტომ ფლავონოიდების ბუნებრივი ექსტრაქტები (მაგალითად, წითელი ღვინო) ზომიერ დოზებში რეკომენდირებულია გამოიყენონ ადამიანებმა, რომლებიც ცხოვრობენ მაღალი რადიაციული ფონის რაიონებში.

აგრეთვე ფლავონოიდებს შეუძლიათ დაიცვან უჯრედები დაზიანებისაგან, რომლებიც გამოწვეულია ე.წ. ჰისტამინის (ნივთიერება, რომელიც გამოთავისუფლდება ანთებითი პროცესების და ალერგიის დროს) ჭარბი ემისიისაგან, რაც იძლევა დამატებით შესაძლებლობას ასთმისა და ალერგიული რეაქციების მკურნალობისას.

ძალიან ფართოა ფლავონოიდების ფარმაკოლოგიური მოქმედების სპექტრი. მათ აქვთ ანტიოქსიდანტური, ჰეპატოპროტექტორიული, ნაღველმდენი, ანთების საწინააღმდეგო, ჰიპოტენზიური, კარდიოტროპული, ჰორმონის მსგავსი და მრავალი სხვა მოქმედებები.

ფლავონოიდების ანტიოქსიდანტური მოქმედება. დღეისათვის დიდი ყურადღება ეთმობა პოლიფენოლური სტრუქტურის მქონე ნაერთთა დიდ ჯგუფს - ბიოფლავონოიდებს, რომელთაც ახასიათებთ ანტიოქსიდანტური აქტიურობა. მცენარეული წარმოშობის ანტიოქსიდანტები ფართოდ გამოიყენება მედიცინასა და კვების მრეწველობაში ექსტარქტებისა და ნატურალური ზეთების სახით.

ფლავონოიდები წარმოადგენენ ძლიერ ანტიოქსიდანტებს თავისუფალი რადიკალების წინააღმდეგ. ის აღწერილია როგორც თავისუფალი რადიკალების მენაგვე (Pal… 2009). მათი ეს მოქმედება დაკავშირებულია წყალბად-დონორული უნარით, მართლაც ფლავონოიდების ფენოლური ჯგუფი წარმოადგენს „H“ ატომების ხელმისაწვდომ წყაროს, ასე რომ წარმოებული რადიკალები შესაძლოა დელოკალიზდნენ ფლავონოიდის სტრუქტურის ირგვლივ (Tripoli… 2007).

თავისუფალი რადიკალის შემბოჭავი უნარი პირველ რიგში განპირობებულია მაღალი რეაქციულობით ჰიდროქსილური ჩამნაცვლებლების მიმართ, რომლებიც მონაწილეობენ რეაქციაში (Heim... 2002), როგორც ნაჩვენებია სურათზე 1.1.2.11:

$$F\text{-}OH + R\cdot \longrightarrow F\text{-}O\cdot + RH$$

სურათი 1.1.2.11. ფლავონოიდების მიერ თავისუფალი რადიკალის შებოჭვა.

ფლავონოიდების ანტიოქსიდანტური ეფექტი რეალიზდება კომბინირებული მექანიზმით და აქვს სინერგიზმის უნარი ასკორბინის მჟავასა და *E* ვიტამინთან.

ფლავონოიდების ანტიოქსიდანტური მოქმედება რეალიზდება მოქმედების სხვადასხვა მექანიზმით. ისინი რეაგირებენ, როგორც კლასიკური ფენოლური რადიკალური ინჰიბიტორები, ურთიერთქმედებენ ლიპიდურ რადიკალებთან, ან

რეაგირებენ ჟანგბადის აქტიურ ფორმებთან. ორგანიზმზე ზემოქმედების სხვა გზა დაკავშირებულია უნართან მოახდინოს ლიპოქსიგენაზას ინჰიბირება ან წარმოქმნას კომპლექსები Fe^{+3} - თან, რომლებიც, თავის მხრივ, ააქტიურებს თავისუფალი რადიკალების ჟანგვის პროცესს (Рогинский 2002).

ჰეპატოპროტექტორული და ნაღველმდენი მოქმედება. ფლავონოიდების ჰეპატოპროტექტორული ეფექტი ვლინდება, როგორც დამაზიანებელი ფაქტორების ასევე ზოგიერთი ქიმიური ნაერთების (ოთხქლორიანი ნახშირბადი, ქლოროფორმი, ბენზოლი და სხვა) მოქმედების შესუსტებაში. ფლავონოიდების მოქმედების მექანიზმი მთავრდება ლიპიდების პეროქსიდული ჟანგვის ინჰიბირებით, სისხლძარღვთა და ქსოვილთა მემბრანების გამკვრივებით, ენდოგენური ასკორბინის მჟავასა და ღვიძლის გლიკოგენის დონის შენარჩუნებით.

არანაკლები მნიშვნელობა აქვს ფლავონოიდურ ნაერთთა უნარს წარმოქმნას კომპლექსები მძიმე მეტალების იონებთან, რაც არის იმის საფუძველი, რომ ზოგიერთი პოლიფენოლი ანტიდოტის სახით წარმატებით იქნას გამოყენებული მძიმე მეტალებით მოწამვლის დროს.

ფლავონოიდების ერთ-ერთ მთავარ თვისებას წარმოადგენს მათი დადებითი გავლენა ღვიძლის ფუნქციაზე. ისინი აძლიერებენ ნაღველის გამოყოფას, აუმჯობესებენ მის დეტოქსიკაციურ შესაძლებლობას ისეთი ნივთიერების მიმართ, როგორიცაა ბარბიტურატები, თაგვის შხამი. ორგანიზმის დეტოქსიკაცია შესაძლებელს ხდის ფლავონოიდებმა გამოამჟღავნონ შარდმდენი მოქმედება. ზოგიერთი ფლავონოიდი დადებითად მოქმედებს საჭმლის მონელებაზე, ამცირებს ნაწლავების გლუვი კუნთების ტონუსსა და კუჭ-ნაწლავის ტრაქტის კუნთების სპაზმოლიტურ მოქმედებას.

ფლავონოიდების P-ვიტამინური და ანთების საწინააღმდეგო მოქმედება. ოდითგანვე ცნობილია მცენარეთა თვისებები დაძლიონ შინაგანი და გარეგანი ანთებითი რეაქციები. მრავალრიცხოვან კვლევებში დამტკიცებულია, რომ ზუსტად ფლავონოიდებია პასუხისმგებელი მცენარის ანთების საწინააღმდეგო თვისებებზე. ლოგის ექსპერიმენტი კარგი საილუსტრაციო მასალაა. მასში შედარებულია

გვირილას წყლიანი და ზეთოვანი ექსტრაქტების მოქმედება თაგვების გამიზეზებულ კანზე. წყლიანი ექსტრაქტი (შეიცავდა ბიოფლავონოიდებს) აღმოჩნდა 2-ჯერ უფრო აქტიური, ვიდრე ზეთოვანი (შეიცავდა ძირითადად ესენციურ ცხიმოვან მჟავებს). გასუფთავებული ბიოფლავონოიდური ფრაქცია 12-ჯერ აქტიური იყო, ვიდრე ჩვეულებრივი წყლიანი ექსტრაქტი. მეცნიერებმა ასევე გამოიკვლიეს ცალკეული ფლავონოიდები და აღმოაჩინეს, რომ კვერცეტინი, ლეუტეოლინი და აპიგენინი განსაკუთრებით ძლიერია ანთებითი რეაქციების ბლოკირებაში.

ფლავონოიდების ანთების საწინააღმდეგო მოქმედება შეიძლება დაკავშირებული იყოს მის შხამსაწინააღმდეგო, ჭრილობის შემახორცებელ, სიცხის დამწევ და სისხლის შემადედებელ მოქმედებასთან (Rathee 2009). ასევე ყურადღებას იქცევს მათი ანტიმიკრობული მოქმედებაც. გამოკვლეულია კვერცეტინის უარყოფითი გავლენა გრამ-დადებით ბაქტერიებზე, ფლავონის და ქალკონის – სტაფილოკოკებზე. ანტიმიკრობული მოქმედება, ასევე ახასიათებთ ანტოციანებს. ანთების საწინააღმდეგო მოქმედება აიხსნება მათი ანტიოქსიდანტური თვისებებით.

ფლავონოიდებიდან კაპილარგამამაგრებელი (*P*-ვიტამინური) მოქმედება გამოხატული აქვთ ლეიკოანტოციანებს და ანტოციანებს, რომლებიც უხვადაა მრავალ შეფერილ კენკრასა და კურკიან ნაყოფებში. პრაქტიკულად ყველა მცენარეში ვიტამინი *P* გვხვდება ვიტამინ *C*-თან ერთად. ისინი აძლიერებენ ერთმანეთის კაპილარგამამაგრებელ თვისებას, მაგრამ ერთმანეთის შემცვლელს არ წარმოადგენენ. *P*-ვიტამინური აქტიურობით მრავალი ფლავონოიდი (სხვადასხვა ხარისხით ის აქვს 150-ზე მეტ ფლავონოიდურ ნაერთს) დადებითად მოქმედებს კაპილარული სისტემის მდგომარეობაზე, რაც გამოიხატება კაპილარების გამტარებლობის, ელასტიურობის გაზრდაში. რის გამოც ფართოდ გამოიყენებიან მედიცინაში სისხლძარღვების კედლის პათოლოგიური ცვლილებების დროს, კერძოდ: რევმატიზმის, ჰიპერტონული დაავადების, პლევმონიის და ბევრი ინფექციური დაავადების დროს.

დადგენილია, რომ ფლავონოიდებს შეუძლიათ შეინახონ ასკორბინის მჟავა, ხელს უწყობენ მის დაგროვებას ორგანიზმში. ამ თვისების გათვალისწინებით

ფლავონოიდები რეკომენდირებულია C-ჰეპატიტით დაავადებული ადამიანისათვის. გარდა ამისა, ფლავონოიდები მანორმირებელ გავლენას ახდენენ ლიმფაზე, რაც გამოიხატება მათი შეშუპების საწინააღმდეგო მოქმედებით.

ფლავონოიდების კარდიოტონური მოქმედება. ფლავონოიდებს შეუძლიათ დააქვეითონ გულის გაძლიერებული რითმი და გაზარდონ მისი ამპლიტუდა. სხვა ცნობების მიხედვით კვერცეტინი, რუტინი და სხვა ფლავონოიდები აღადგენენ გადაღლილი ან ჰიპოდინამიკური გულის მოქმედებას, ნორმალურს ხდის პულს (Cook… 1996). ზოგიერთ ფლავონოიდს აქვთ სუსტი ჰიპოტენზიური მოქმედებაც.

ფლავონოიდური ნაერთები გავლენას ახდენენ სისხლის შემადგენლობაზე, ამცირებენ მასში ქოლესტერინის და β-ლიპოპროტეიდის შემცველობას, რასაც აკვირდებოდნენ კვერცეტინის. ლუტეოლინის და სხვა p-ვიტამინური აქტივობის მქონე პრეპარატების მოქმედებისას.

ფლავონოიდების კიბოს საწინააღმდეგო მოქმედება. კიბოს დაავადება ატიპური უჯრედების გაუკონტროლებული ზრდითა და გამრავლებით ხასიათდება (Marchand 2002). ორგანიზმის ზრდასთან ერთად უჯრედების რაოდენობა იზრდება და ეს პროცესი მკაცრად კონტროლირდება. ზოგიერთი უჯრედი, მასში წარმოქმნილი ცვლილებების გამო აღარ ექვემდებარება ასეთ კონტროლს და უსასრულოდ მრავლდება (Rang… 2007).

ბოლო წლებში ცნობილი გახდა ფლავონოიდების სიმსივნის საწინააღმდეგო მოქმედების შესახებ. ისინი ამცირებენ თავისუფალი რადიკალების კონცენტრაციას უჯრედის მემბრანებში. ანტიოქსიდანტური და მემბრანოპროტექტორული ფუნქციების გამო, გავლენას ახდენენ იმუნოლოგიურ თვისებებზე, იცავენ რა დნმ-ის მოლეკულას (დაჟანგვისას გარდაიქმნებიან ქინოიდურ ფორმაში და ურთიერთქმედებენ დნმ-თან, რითაც ამცირებენ სიმსივნური უჯრედების ლიპიდების ანტიდამჟანგავ აქტიურობას) ინტერმედიანტებისა და დაჟანგვისაგან (Ramos 2007). კიბოს საწინააღმდეგო ეფექტურ საშუალებას ფლავონიდებთან ერთად წარმოადგენს პროპოლისი (Havsteen 2002).

ფლავონოლები - კვერცეტინი, კემპფეროლი, გალანგინი და ფლავონები აპიგენინი, როგორც ცნობილია ინჰიბირებენ ციტოქრომ P450 ფერმენტს. კვლევებმა აჩვენა, რომ ზოგიერთი წევრი ფლავონიდებისა, როგორიცაა კვერცეტინი, აქვთ კიბოს საწინააღმდეგო მოქმედება და შეუძლიათ სიმსივნური უჯრედების ზრდის შეჩერება. (Sharififar… 2009).

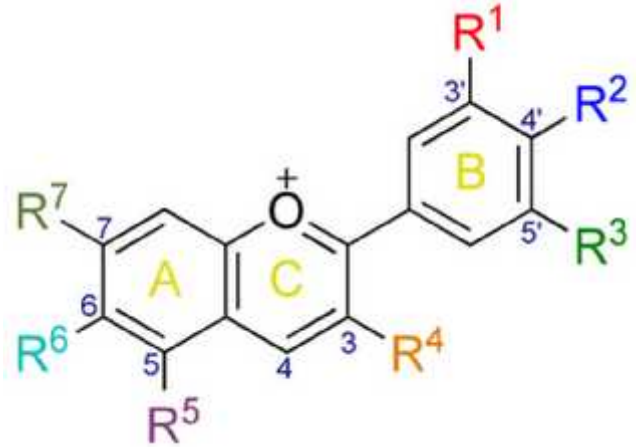
ფლავონოიდების გავლენა ანტიმიკრობულ აქტიურობაზე. პროპოლისი დიდი ხანია გამოიყენება სხვადასხვა დაავადებების სამკურნალოდ. მისი სამკუნალო თვისებები მოხსენიებულია ძველ აღთქმაშიც კი. პროპოლისის ანტიმიკრობული აქტიურობა დაკავშირებული იყო მასში ფლავონოიდების მაღალ შემცველობასთან. გალანგინი წარმოადგენს ფლავონოლს, რომელიც ხშირად გვხდება პროპოლისში.

შაქრის ფრაგმენტის შემცველმა ფლავონონებმა აჩვენა ანტიმიკრობული აქტიურობა იმ დროს, როცა ფლავონოლებიდან და ფლავონოლიგნანებიდან არცერთს არ გააჩნდა ინჰიბირებადი აქტიურობა მიკროოგრანიზმებთან მიმართებაში. კვერცეტინი, როგორც ცნობილია, მთლიანად ზღუდავს ოქროსფერი სტაფილოკოკების მოქმედებას (Tapas… 2008).

ფლავონოიდების თვისებების ჩამონათვალის დასასრულს აუცილებელია ვახსენოთ მათი ანტიდიაბეტური, ანტიათეროსკლეროზული, სისხლის აღმდგენი, ფერმენტთა აქტიურობის მარეგულირებელი, ანტიალერგიული, გამოსხივების საწინააღმდეგო, ასევე ერთ-ერთი ჯგუფის – იზოფლავონონების ესტოგენური მოქმედება, რომლებსაც შეუძლიათ ამ თვისების წყალობით იმოქმედონ ორგანიზმის აღდგენით ფუნქციაზე. პრეპარატები, რომლებიც შეიცავენ მხოლოდ ფლავონოიდებს ჯერჯერობით ძალიან მცირეა. ხშირად ეს ნაერთები არსებობენ მცენარეებში სხვა ნაერთებთან კომპლექსში და გამოიყენებიან ამავე სახით.

1.1.3 ანტოციანები

ანტოციანები დიდ და ფართოდ გავრცელებულ ნივთიერებათა ჯგუფს - ფლავონოიდებს (ანუ ფენოლურ გლიკოზიდებს) მიეკუთვნებიან, რომელთაც შეიცავენ მცენარეები. ტერმინი „ანტოციანები“ საერთო სახელწოდებაა აგლიკონისა (რომელიც იწოდება ანტოციანიდინად ან ანტოციანიდოლად) და მისი გლუკოზიდისა (რომელიც იწოდება ანტოციანინად) (Eşianu… 1999). სიტყვა ანტოციანი, წარმოსდგება ბერძნული სიტყვიდან Anthos (ყვავილი) და Kyanos (ცისფერი, ლაჟვარდისფერი), რომელიც პირველად გამოყენებულ იქნა ღიღილოს ცისფერი პიგმენტის აღსაწერად, გერმანელი ბოტანიკოსის ლუდვიგ მარქვარტის (Ludwig Marquart, 1835) მიერ (David… 2002). ანტოციანები თითქმის უნივერსალურად წყალში ხსნადი პიგმენტებია. ისინი ფერავენ ნაყოფებს, ფოთლებს, ყვავილის ფურცლებს ვარდისფერიდან შავ-იისფერ შეფერილობამდე (David… 2002; Giusti… 2003; Mazza... 1993). მათი აღნაგობა დადგენილ იქნა 1913-1916 წწ. გერმანელი ქიმიკოსის რ. ვილშტეტერის მიერ. პირველი ქიმიური სინთეზი განხორციელდა 1928 წელს ინგლისელი ქიმიკოსის რ. რობინსონის მიერ.



სურათი 1.1.3.1. ფლავილიუმ კათიონი

ყველა ანტოციანი შეიცავს ჰეტეროციკლურ რგოლში ოთხვალენტოვან ჟანგბადის იონს (ოქსონიუმს), რის გამოც მათ ადვილად შეუძლიათ წარმოქმნან მარილები, მაგალითად, ქლორიდები.

ბუნებაში ნაპოვნი ანტოციანიდინები

ცხრილი 1.1.3.1.

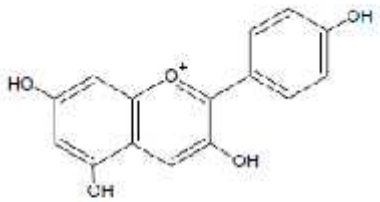
დასახელება	მოლეკულასთან მიერთების ადგილი							ფერი
	3	5	6	7	3’	4’	5’	
აპიგენინედინი	H	OH	H	OH	H	OH	H	ნარინჯისფერი
აურანტინიდინი	OH	OH	OH	OH	H	OH	H	ნარინჯისფერი
კაპენსინიდინი	OH	OCH_3	H	OH	OCH_3	OH	OCH_3	მოწითალო-ლურჯი
ციანიდინი	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	მოწითალო-ნარინჯისფერი
დელფინიდინი	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	მოწითალო-ნარინჯისფერი
ევროპინიდინი	OH	OCH_3	H	OH	OCH_3	OH	OH	მოწითალო-ნარინჯისფერი
გირსუტინიდინი	OH	OH	H	OCH_3	OCH_3	OH	OCH_3	მოწითალო-ნარინჯისფერი
6-ჰიდროქსი-ციანიდინი	OH	OH	OH	OH	OH	OH	H	წითელი
ლუტეოლინიდინი	H	OH	H	OH	OH	OH	H	ნარინჯისფერი
მალვიდინი	OH	OH	H	OH	OCH_3	OH	OCH_3	მოწითალო-ლურჯი
5-მეთილ-ციანიდინი	OH	OCH_3	H	OH	OH	OH	H	მოწითალო-ნარინჯისფერი
პელარგონიდინი	OH	OH	H	OH	H	OH	H	ნარინჯისფერი
პეონიდინი	OH	OH	H	OH	OCH_3	OH	H	მოწითალო-ნარინჯისფერი
პეტუნიდინი	OH	OH	H	OH	OCH_3	OH	OH	მოწითალო-ლურჯი
პულჩელიდინი	OH	OCH_3	H	OH	OH	OH	OH	მოწითალო-ლურჯი
როზინიდინი	OH	OH	H	OCH_3	OCH_3	OH	H	წითელი
ტრიცეტინიდინი	H	OH	H	OH	OH	OH	OH	წითელი
6-ჰიდროქსი-დელფინიდინი	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	მოწითალო-ლურჯი
რიცინიოდინ A	OH	H	OH	OH	H	OH	H	-
არაბიდინი	H	H	OH	OH	H	OH	OCH_3	-
კარაურინი	H	H	OH	OH	H	OCH_3	OCH_3	-
3’-ჰიდროქსი-არაბიდინი	H	H	OH	OH	OH	OH	OCH_3	-

ქლოროფილისგან განსხვავებით წარმოადგენენ არაპლასტიდურ პიგმენტებს, რომლებიც კონცენტრირებულნი არიან უჯრედის ვაკუოლებში. მცენარის ქსოვილებში, როგორც წესი გვხვდება პოლიჰიდროქსი გლიკოზიდებისა და პოლიმეთოქსი წარმოებულთა მარილების სახით (Mazza... 1993; Brouillard 1982). შაქრები ჩვეულებრივ დაკავშირებულია მე-3 მდგომარეობაში. ძალზე გავრცელებული ტიპის ანტოციანებს წარმოადგენენ 3-გლუკოზიდები და 3-რუთინოზიდები.

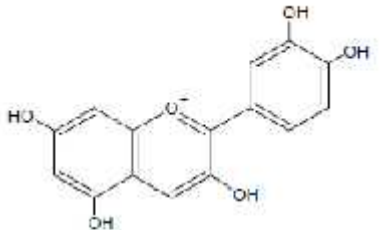
ანტოციანებს განასხვავებენ ჰიდროქსილის ჯგუფების, დაკავშირებული შაქრების ბუნების რაოდენობის მიხედვით, აგრეთვე მეთოქსილირების, გლიკოზილირების მდგომარეობით. დღეისათვის ბუნებაში ცნობილია 20-ზე მეტი ანტოციანიდინი (ცხრილი 1.1.3.1.) (Strack… 1994; Kong… 2003).

უმაღლეს მცენარეებში ყველაზე ფართოდ გავრცელებულია შემდეგი ექვსი (სურათი 1.1.3.3): პელარგონიდინი (Pg), პეონიდინი (Pn), ციანიდინი (Cy), მალვიდინი (Mv), პეტუნიდინი (Pt), დელფინიდინი (Dp). (Strack…. 1994). ანტოციანიდინების სამი არამეთილირებული გლიკოზიდები (Cy, Dp и Pg) წარმოადგენენ ყველაზე ფართოდ გავრცელებულს ბუნებაში: ამათგან შეფერილ ფოთლებში არის 80%, ნაყოფში - 69%, გვირგვინის ფურცლებში - 50% (Mazza... 1993; Harborne... 2001).

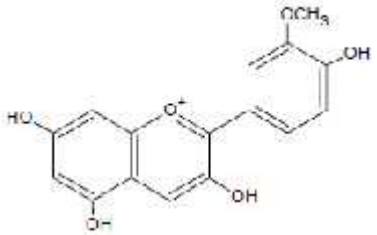
ანტოციანების სინთეზისათვის საჭიროა დაბალი ტემპერატურა, ინტენსიური განათება. მათი ბიოლოგიური ფუნქცია ჯერჯერობით სრულად არაა გამოკვლეული. ცნობილი ფაქტია, რომ ანტოციანების ბიოსინთეზის აქტივაციას, თან ახლავს მცენარის ძირითადი ფოტოსინთეზური პიგმენტების დეგრადაცია, რომლის ბიოლოგიური მექანიზმი არ არის დასაბუთებული. მეცნიერები თვლიან, რომ ანტოციანები არ ატარებენ არავითარ ფუნქციონალურ დატვირთვას, მხოლოდ სინთეზირდებიან როგორც ფლავონოიდური გზის საბოლოო ნაჯერი პროდუქტები, მიიღებიან მცენარისათვის არასაჭირო ფენოლური ნაერთებიდან. მეორეს მხრივ, თვლიან, რომ ანტოციანური ინდუქცია, შეიძლება გამოწვეული იყოს განსაზღვრული გარემო ფაქტორებითაც.



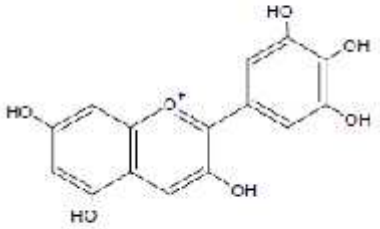
პელარგონიდინი



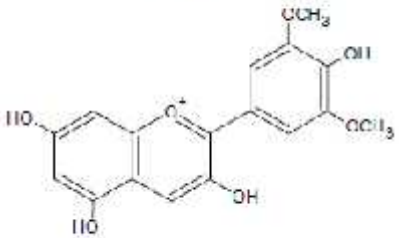
ციანიდინი



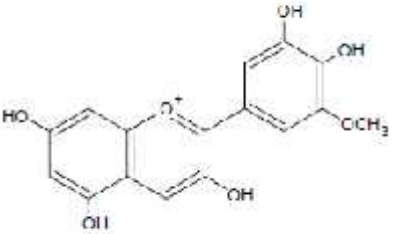
პეონიდინი



დელფინიდინი



მალვიდინი



პეტუნიდინი

სურათი 1.1.3.3. მნიშვნელოვანი ბუნებრივი ანტოციანიდინები

ყველაზე მეტად ანტოციანებს აგროვებენ მცენარეები, რომლებიც ხარობენ მკაცრ კლიმატურ პირობებში (არქტიკა, ალპური მდელოები), ასევე ადრე გაზაფხულის ფლორა. ანტოციანები შთანთქავენ სინათლეს სპექტრის ულტრაიისფერ და მწვანე უბნებში. შთანთქმული ენერგია ნაწილობრივ გარდაიქმნება სითბური ენერგიით, რის გამოც ფოთლის, ბუტკოს, მტვრიანას ტემპერატურა იზრდება 1-4°C-ით. ეს ქმნის უფრო ხელსაყრელ პირობებს, როგორც ფოტოსინთეზისათვის, ასევე განაყოფიერებისა და ყვავილის მტვერის აღმოცენებისათვის დაბალი ტემპერატურის პირობებშიც. ალპური მცენარეების ანტოციანები, შთანთქავენ მზის ჭარბ რადიაციას, იცავენ ქლოროფილს და უჯრედის მემკვიდრულ აპარატს დაზიანებისაგან. ნათელი ფერის ყვავილები და ნაყოფები თამაშობენ დიდ როლს დამმტვერავი მწერების მიზიდვაში და ნაყოფების გავრცელებაში. საინტერესოა, რომ მცენარეები, რომლებიც შეიცავენ დიდი რაოდენობით ანტოციანებს ამჟღავნებენ მაღალ გამძლეობას სამრეწველო საწარმოს გამონაბოლქვ მჟავური ოქსიდებით დაბინძურებული ჰაერის მიმართ.

ანტოციანები აღწევენ რა ადამიანის ორგანიზმში ხილისა და ბოსტნეულის საშუალებით, ხელს უწყობენ ორგანიზმს შეინარჩუნოს სისხლის წნევისა და სისხლძარღვების ნორმალური მდგომარეობა ახდენენ შინაგანი სისხლდენის

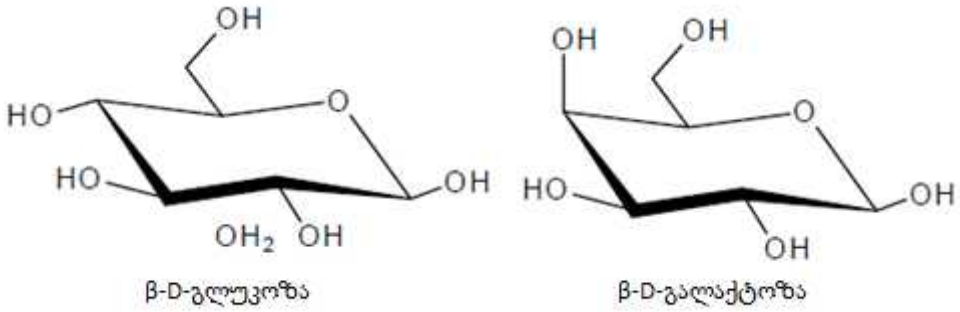
პრევენციას. წარმოქმნიან რა, კომპლექსებს რადიოაქტიურ ელემენტებთან, ანტოციანები ხელს უწყობენ ორგანიზმიდან მათ სწრაფად გამოსვლას. ამას გარდა, ამ პიგმენტებს შუძლიათ გააუმჯობესონ მხედველობა.

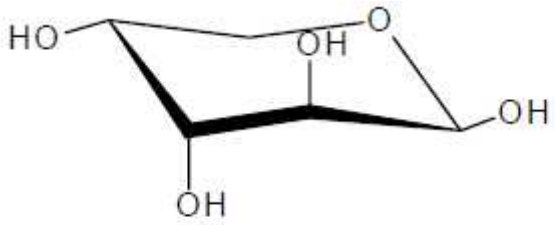
ანტოციანების ქიმიური აღნაგობა

ანტოციანები – გლიკოზიდებია, რომლებიც ჰიდროლიზის დროს იხლიჩებიან სხვადასხვა გლიკოზიდური კავშირებით შესაბამის აგლიკონებად – ანტოციანიდინებად და ნახშირწყლად.

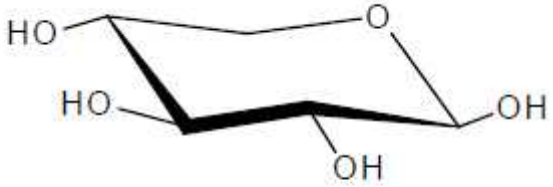
ანტოციანებისა და ანტოციანიდინების მარილებს აქვთ წითელი შეფერილობა. მათ აქვთ, ასევე ინდიკატორული თვისებები: ნეიტრალურ გარემოში აქვთ მეწამული შეფერილობა, ტუტე გარემოში კი ცისფერი.

როგორც მონოსაქარიდები ანტოციანებში გვხვდება გლუკოზა, გალაქტოზა, რამნოზა, ქსილოზა, ნაკლებად არაბინოზა, ხოლო ასევე დისაქარიდებიდან ხშირად რუტინოზა, სოფოროზა. ხანდახან ანტოციანები შეიცავს ტრისაქარიდებსაც, ჩვეულებრივ განშტოებულს (სურათი 1.1.3.4). ყველაზე უფრო გავრცელებულ ანტოციანს წარმოადგენს ციანიდინ-3-გლუკოზიდი. გარდა C-3 პოზიციისა, სხვა შაქრები შეიძლება დაუკავშირდეს ნებისმიერ ჰიდროქსილურ ჯგუფს C-5, C-7, C-3', C-5', და C-4' მდგომარეობაშიც კი (Mazza... 1993).

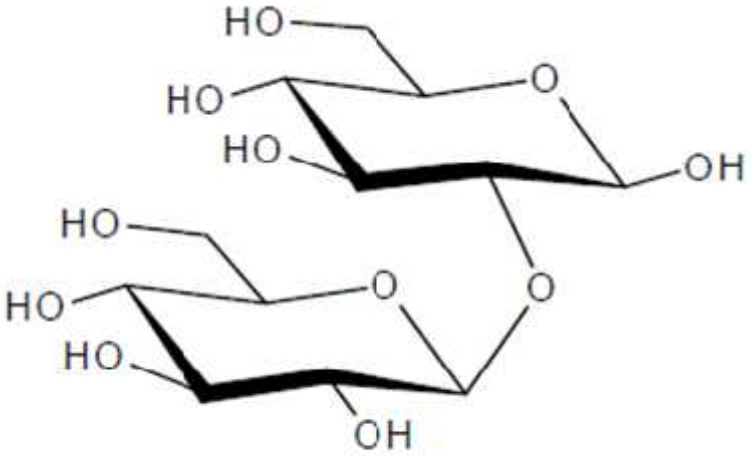




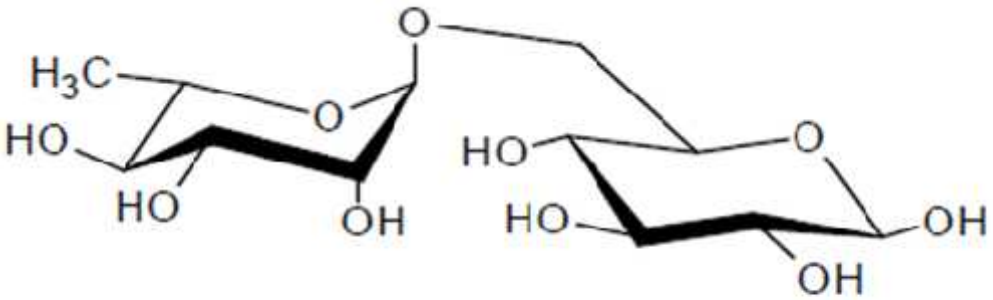
β-D-არაბინოზა



β-D-ქსილოზა



სოფოროზა
(2-O-β-D-გლუკოზილ-D-გლუკოზიდი)



რუტინოზა
(6-C-L-რამნოზილ-D-გლუკოზიდი)

სურათი 1.1.3.4 . ტიპიური გლიკოზილირება ანტოციანებში

დღემდე ბუნებაში იდენტიფიცირებულია 635-ზე მეტი ანტოციანი, რომელიც გამოსახულია ექვსი საერთო აგლიკონით და სხვადასხვა ტიპის გლიკოზილირებული

და აცილირებული აგლიკონებით. ანტოციანების გამოყენება დიდია სხვა ფლავონოიდებთან შედარებით, მცენარეულ ნედლეულში მათი ფართო გავრცელების გამო (He… 2010).

ანტოციანების გავრცელება ბუნებაში

ანტოციანების თვისობრივი შემცველობა, როგორც წესი, კონკრეტული სახეობის მცენარისათვის სპეციფიურია და საკმაოდ მდგრადია. თუმცა, ეს დამოკიდებულია სახეობრივ თავისებურებებსა და მცენარის გავრცელების არეალზე.

ანტოციანები შედიან მცენარის სხვადასხვა ნაწილის თითქმის ყველა ქსოვილში: ყვავილის გვირგვინში, გვირგვინის ფურცლებში, მტვრიანებში, ფესვებში, ღეროებში და ა. შ. ხილსა და ბოსტნეულში ანტოციანები არის, პირველ რიგში, ეპიდერმალურ ფენაში. ყველაზე უკეთ გამოკვლეულია ანტოციანების გავრცელება ყვავილებში, ფოთლებსა და ნაყოფებში. ხშირად, ფოთლებში ანტოციანიდინის შეფერილობა შენიღბულია ქლოროფილით. ზოგიერთი სახეობის ალუბალში, ბალში, ყურძენში არის მხოლოდ ეპიდერმისში, სხვებში - რბილობშიც, ამასთანავე ეპიდერმისში ისინი უფრო მეტი რაოდენობითაა.

ჩვეულებრივ მცენარის ყვავილის გვირგვინი შეიცავს ანტოციანებს, ფლავონებს, და ფლავონოლებს. ფლავონები და ფლავონოლები ინტენსიურად შთანთქავენ ულტრაიისფერ შუქს. ამიტომ, ამ პიგმენტებით განსაკუთრებით მდიდარია ტროპიკული და ალპური მცენარის ყვავილები და ფოთლები. დადგენილია, რომ შთანთქავენ რა უ.ი. შუქს, ფლავონები, ფლავონოლები და ანტოციანები იცავენ უჯრედის ქლოროფილს და ციტოპლაზმას განადგურებისაგან.

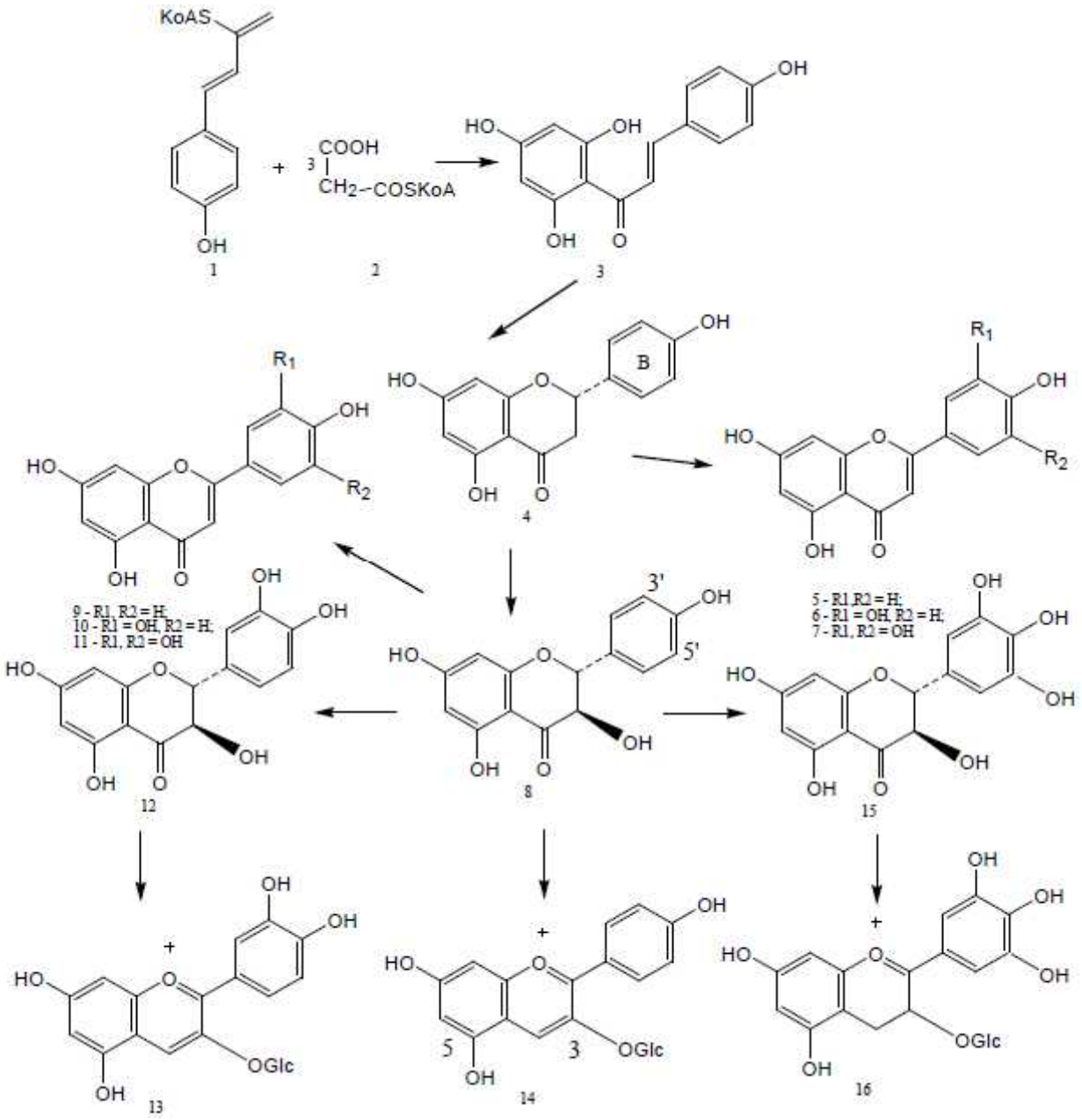
ანტოციანებით განსაკუთრებით მდიდარია მაყვალი, მოცვი, ჟოლო, შავი მოცხარი (Wang ... 1996; Kahkonen ... 1999).

ანტოციანების ბიოსინთეზი

ანტოციანები - შეფერილი ფლავონოიდების კლასია. სინთეზირდება თავისი აგლიკონიდან, ანტოციანიდინებიდან (პელარგონიდინი, ციანიდინი და დელფინიდინი) გლიკოზილურ, აცილურ და მეთილურ ჯგუფებთან სხვადასხვა

კომბინაციით შერწყმის შედეგად. ანტოციანების ასეთი მოდიფიკაციის სტრუქტურული მრავალფეროვნება საშუალებას გვაძლევს ავხსნათ ყვავილების, ნაყოფების და ა.შ. მრავალფეროვანი შეფერილობა. ჰიდროქსილის ჯგუფების რიცხვის გაზრდა ანტოციანების B რგოლში, არომატული აცილური ჯგუფების რაოდენობის ზრდა, მომატებული pH უჯრედის ვაკუოლში, სხვა პიგმენტების არსებობა (ჩვეულებრივ ფლავონების და ფლავონოლების) და ზოგჯერ მეტალის იონები, ხელს უწყობენ მცენარის ნაწილების შეფერილობის ცვლილებას ცისფერ ფერამდე. (სქემა 1.1.3.1.) წარმოდგენილია სქემა ყველაზე გავრცელებული შეფერილი ანტოციანების წარმოქმნისა - ანტოციანიდინ (ციანიდინი, პელარგონიდინი, დელფინიდინი) 3-გლუკოზიდებისა. ანტოციანიდინ 3-გლუკოზიდი განსაზღვრულ პირობებში შეიძლება შემდგომში მოდიფიცირებულ იქნას გლიკოზილური, აცილური და მეთილური ჯგუფების დამატებით. ციანიდინ გლუკოზიდის მეთილირებას მივყავართ პეონიდინ (3’-O-მეთილ ციანიდინი) გლუკოზიდის მიღებამდე და ანალოგიურად დელფინიდინ გლუკოზიდიდან სითეზირდება პეტუნიდინ (3’-O-მეთილ დელფინიდინი) და მალვიდინ (3’,5’-O-დიმეთილ დელფინიდინი) გლუკოზიდები (Pascual-Teresa 2008).

ყველა ანტოციანის საერთო წინამორბედი არის 4, 2', 4', 6'-ტეტრაჰიდროქსი-ქალკონი (3). მალონილ-კოფერმენტ A (2) და კუმარილ-კოფერმენტ A (1) კონდენსაციის შედეგად წარმოიქმნა მაკატალიზებელი ფერმენტი ქალკონსინთაზა, რომელიც ქალკონიზომერაზის შემდგომი ზემოქმედებით გარდაიქმნება 5, 7, 4'-ტრიჰიდროქსიფლავანონად (ნარინგენინი),(4)). (4)-ზე ფლავონსინთაზის ზემოქმედებისას წარმოიქმნება შემდეგი ფლავონები: აპიგენინი(5), ლუტეოლინი (6), ტრიცეტინი (7). ფლავონონ 3-ჰიდროქსილაზა თავის მხრივ გარდაქმნის (4) დიჰიდროკემპფეროლამდე (8), რომლისგანაც ფლავონოლ სინთაზის ზემოქმედებით სინთეზირდება ფლავონოლები: კემპფეროლი (9), კვერცეტინი (10), მირიცეტინი (11). ორი ციტოქრომი P450 - ფლავონოიდ 3’- ჰიდროქსილაზისა და ფლავონოიდ 3’,5’-ჰიდროქსილაზის შემცველი, აკატალიზებს დიჰიდროფლავონოლების 3’ და 5’-ჰიდროქსილირებას და შედეგად განსაზღვრავს ანტოციანის B რგოლში ჰიდროქსილური ჯგუფის მდებარეობას (Tanaka 2006).



სქემა 1.1.3.1. ანტოციანების ბიოსინთეზის სქემა

ანტოციანები დიჰიდროფლავონოლებიდან სინთეზირდებიან დეჰიდრო-ფლავონოლ 4-რედუქტაზის ზემოქმედებით, დამოუკიდებლად იმისგან, რომელი დიჰიდროფლავონოლებიდანაა: დიჰიდროკემპფეროლი (8), დიჰიდროკვერცეტინი (12) ან დიჰიდრომირიცეტინი (15) წარმოქმნილი. ციანიდინ 3-გლუკოზიდის ბიოსინთეზისას (წითელიდან მეწამულამდე შეფერილობის მქონე) (13) და დელფინიდინ 3-გლუკოზიდი (შეფერილი იისფერ ფერად) (16), პელარგონიდინ 3-გლუკოზიდისგან განსხვავებით (აქვს ნარინჯისფერიდან წითელ ფერამდე

შეფერილობა) (14), B რგოლის ჰიდროქსილირების სტადიაზე აუცილებელია ფლავონოიდ 3'-ჰიდროქსილაზის და შესაბამისად ფლავონოიდ 3',5'-ჰიდროქსილაზის არსებობა.

მკვლევარებმა დაადგინეს, რომ ანტოციანების ფორმირებას ხელს უწყობს მცენარეულ ქსოვილებში შაქრების მაღალი შემცველობა, შედარებით დაბალი ტემპერატურა და ინტენსიური განათება. შემოდგომაზე ფოთლებში შაქრების შემცველობის გაზრდა ხდება სახამებლის ჰიდროლიზის ხარჯზე. ამას აქვს მნიშვნელობა ძვირფასი საკვები ნივთიერებების ტრანსპორტირებისათვის მკვდარი ფოთლებიდან მცენარის შიგა ნაწილებში. ყოველივე ამის შემდეგ, ხომ მცენარეში სახამებელი არატრანსპორტაბელურია. დაბალი ტემპერატურის პირობებში ფოთლებიდან წარმოქმნილი შაქრების ჰიდროლიზის სიჩქარე მცირეა, მცენარის სუნთქვა სუსტდება და შესაბამისად, მხოლოდ შაქრების უმნიშვნელო რაოდენობა იჟანგება. ყველა ეს ფაქტორი ხელს უწყობს შაქრების დაგროვებას მცენარეულ ქსოვილებში, რომლებიც შემდეგ გამოიყენებიან სხვა ნივთიერებების, კერძოდ ანტოციანების სინთეზში.

ანტოციანების ფუნქცია მცენარეში

ფოტოლაბილური ნაერთების დაცვა. ანტოციანები უჯრედის ვაკუოლში ჭარბი შუქისგან იცავენ ფოტოლაბილურ მოლეკულებს. მსგავსი მაგალითი აღწერილია მცენარე Ambrosia chamissonis-თვის, რომელიც რთულყვავილოვანთა ოჯახს მიეკუთვნება, ხარობს კალიფორნიის სანაპიროზე (Page… 2002). მცენარე შეიცავს დიდი რაოდენობით თიარუბრინ A-ს, რომელიც ტოკსიკურია მწერებისათვის, ბაქტერიებისა და სოკოებისათვის. თიარუბრინ A შუქგამძლეა. უჯრედები, რომლებიც შეიცავენ ციანიდინ 3-O-გლუკოზიდს და ციანიდინ-3-O-6'-O-მალონილ გლუკოზილს, იცავენ უჯრედებს. მცენარე A. chamissonis ანტოციანები შთანთქავენ სინათლის ჭარბ კვანტებს და ასეთი სახით, შეაქვთ მნიშვნელოვანი წვლილი მცენარის დამცველობითი ფუნქციის გაძლიერებაში.

ფოტოსინთეზური აპარატის დაცვა. ძალიან ძლიერი განათებისას ფოთლები ღებულობენ უფრო მეტ მზის შუქს, ვიდრე საჭიროა ფოტოსინთეზის

განხორციელებისათვის და ასეთ შემთხვევაში ფიქსირდება პროცესის ეფექტურობის შემცირება. ჭარბი განათების პირობებში მიმდინარეობს ჟანგბადის რადიკალური ფორმების წარმოქმნა, რომლებსაც შეუძლიათ მემბრანების ტილაკოიდების რღვევა, დნმ–ის დაზიანება და ფოტოსინთეზურ ელექტრონულ ტრანსპორტირებასთან დაკავშირებული ცილების დენატურაცია. ნაჩვენებია, რომ ანტოციანები მრავალი სახეობის მცენარეში ამცირებენ ფოტოინჰიბირების სიხშირეს, რითაც აჩქარებენ ფოტოსინთეზური აპარატის აღდგენას (Jaakola ... 2004; Field ... 2001). მცენარე Cornus stolonifera-ში, მაგალითად, თეთრი შუქით 30 წუთიანი ინტენსიური დასხივებით მცირდება ფოტოსინთეზის კვანტური ეფექტურობა 60 %-ით წითელ ფოთლებში, და თითქმის 100 %-ით მწვანე ფერის ფოთლებში (Field ... 2001). როცა მცენარე დააბრუნეს ბნელ ადგილას, წითელმა ფოთლებმა აღიდგინეს თავისი მაქსიმალური პოტენციალი უკვე 80 წუთის შემდეგ, ხოლო მწვანე ფერის ფოთლებმა ვერ მიაღწიეს პირვანდელ დონეს 6 საათის გასვლის შემდეგაც კი.

ანტოციანები იცავენ ფოთლებს ფოტოსინთეზისას ჭარბი ფოტონების აბსორბციის გზით, რომლებიც სხვანაირად შთანთქმული იქნებოდნენ ქლოროფილის მიერ. თუმცა მთლიანობაში წითელი ფოთლები შთანთქავენ უფრო მეტ შუქს, მათი ფოტოსინთეზური ქსოვილები იღებს ნაკლებ კვანტებს, ვიდრე მწვანე ფოთლები, ასე რომ ენერგია შთანთქმული ვაკუოლის მიერ შეუძლებელია გადაცემულ იქნას ქლოროპლასტებზე. შესაბამისად, გარემოს შეზღუდული განათებისას ფოტოსინთეზის ეფექტურობა წითელი ფოთლებისა ხშირად დაბალია, ვიდრე იმავე პირობებში მწვანე ფოთლების (Gould ... 2002). თუმცა ძლიერი განათებისას, ანტოციანები მცენარეს ემსახურებიან, როგორც ოპტიკური ფილტრები, იცავენ რა მაღალენერგეტიკული კვანტებისაგან უკვე გაჯერებულ ფოტოსინთეზურ ელექტრონულ-ტრანსპორტულ ჯაჭვს და ამაღლებენ მზის ენერგიის შთანთქმას ხილული უბნის საზღვარზე (380–700 ნმ) საშუალოდ 8–12 %-ით. ამიტომ ანტოციანებს მიაკუთვნებენ არაფოტოქიმიურ დამცავ მექანიზმებს და ქსანტოფილური ციკლის პიგმენტებს (Harvaux ... 2001).

ფოტოდაცვის მოცემული ჰიპოთეზა ხსნის მრავალი ფოთლოვანი ხეების ფოთლების გაწითლებას შემოდგომაზე. ფოთლების დაბერებისას, ქლოროპლასტებთან დაკავშირებული აზოტი რესორბირდება ტოტებში. ანტოციანები იცავენ დაშლილ ქლოროფილს სინათლის სხივის ზემოქმედებისაგან. ამგვარად, იზღუდება ჟანგბადის რადიკალების ფორმირება, რომლებმაც შეიძლება საფრთხე შეუქმნან რესორბციის პროცესს (Field ... 2001).

უ.ი. გამოსხივებისაგან დაცვა. ფლავონოიდების მიმართ ინტერესი უკანსკნელ წლებში გაიზარდა დაკვირვებების წყალობით, რომლებმაც აჩვენა მოცემული ნაერთების ეფექტურობა ფილტრის სახით მათი გამოყენებისა უ.ი. გამოსხივებაში. ნაჩვენებია, რომ მცენარის ქსოვილებში უ.ი. გამოსხივების საპასუხოდ სტიმულირდება ანტოციანების გამომუშავება (Alexieva ... 2001), რომელთაც უ.ი. უბანში მშთანთქავი აცილური ჯგუფი ახასიათებს და უჯრედულ სტრუქტურაში დნმ დაზიანების ხარისხის შემამცირებელი მოქმედება უ.ი.-β-გამოსხივებისას (Stapleton… 1994).

მიუხედავად ამ მონაცემებისა, არსებობს აზრი, რომ ფოთლის ანტოციანების ფუნქცია არ შეიძლება უ.ი სხივებისგან დაცვით მთავრდებოდეს. უფერო ფლავონოიდებისაგან განსხვავებით, ანტოციანები ჩვეულებრივ განლაგებული არიან შიდა მეზოფილურ ქსოვილებში და არა ეპიდერმაში (Lee ... 2001). ამას გარდა, ქსოვილებში ცვალებადობა უ.ი. შუქის მიმართ ხშირად შეიმჩნევა ანტოციანების ნორმალური შემცველობისას. მაგალითად, მცენარე Arabidops-ის მუტანტში (ამაღლებული მგრძნობიარობით უ.ი. რადიაციის მიმართ) იქნა აღმოჩენილი ერთერთი ფლავონოიდის შემცირებული შემცველობა, იმ დროს როცა ანტოციანების შემცველობა იყო ნორმალური (Lois ... 1994).

აღნიშნულ იქნა, რომ დნმ დაზიანება უ.ი. გამოსხივებით დამუშავების გაგრძელების შემდეგ დაფიქსირდა უფრო ხშირად იისფერად შეფერილ მცენარე ბრინჯის ნაწილებში, ვიდრე მწვანე ნაწილებში (Hada… 2003). უ.ი. გამოსხივება არღვევს კავშირს ჰეტეროციკლური აზოტოვანი ფუძის პირიმიდინულ მოლეკულებს შორის, რომლებიც წარმოადგენენ სუბსტრატებს ფოტოლიაზისათვის.

სპეციფიკური ფოტოლიაზა უკავშირდება დნმ-ის დეფექტურ ნაწილს და დასხივების შემდეგ ხლეჩს დიმერს ცალკეული ნუკლეოტიდური ფუძეების წარმოქმნით. დნმ-ფოტოლიაზები წარმოადგენენ ფერმენტების ჯგუფს, რომელიც აქტივირდება სინათლის გრძელი ტალღით 300 - 600 ნმ. ანტოციანების მიერ მოცემულ უბანში სინათლის ნაწილის შთანთქმის გამო, პიგმენტები წყვეტენ ფოთლებში ფოტოლიაზის ფოტოაქტივაციას. ამგვარად, მათი შესაძლებლობა მოახდინოს აბსორბცია ხილული შუქისა ზღუდავს დნმ აღდგენის დონეს.

ჟანგბადის აქტიური ფორმების დეზაქტივაცია. ანტოციანები ამცირებენ დამჟანგველ მოქმედებას მცენარეზე, მოქმედებს როგორც ფილტრი სინათლის სპექტრის მოყვითალო-მწვანე უბანში, რადგან დიდი ნაწილი თავისუფალი რადიკალებისა წარმოიქმნება ქლოროფილის აღგზნების შედეგად. ანტოციანების ხსნარები ანეიტრალებენ თითქმის ყველა სახის ჟანგბადისა და აზოტის რადიკალურ ფორმებს ოთხჯერ უფრო ეფექტურად, ვიდრე ასკორბინის მჟავა და α-ტოკოფეროლი. ბოლო ექსპერიმენტულმა მონაცემებმა აჩვენა, რომ ეს ანტიდამჟანგავი პოტენციალი ნამდვილად გამოიყენება მცენარის უჯრედების მიერ. მაგალითად, ძლიერი სინათლის გამოსხივებამ და დაბალმა ტემპერატურამ მცენარის Arabidopsis მუტანტებში, რომლებიც არ შეიცავდნენ ანტოციანებს, გამოიწვია ლიპიდების უფრო ძლიერი ზეჟანგური დაჟანგვა, ვიდრე მცენარის ველურ (მშობლიურ) ფორმებში (Harvaux… 2001). მცენარე Arabidopsis, რომელიც შეიცავდა, როგორც ანტოციანებს ისე ასკორბინის მჟავას, მხოლოდ γ-გამოსხივების ზემოქმედებისას შეინარჩუნა ზრდისა და ყვავილობის ნორმალური უნარი (Hada… 2003).

დაზიანებული ფოთლის კანის მწვანე უჯრედების მიკროსკოპიულმა გამოკვლევამ, აჩვენა რომ მოწითალო-პიგმენტირებული უჯრედები ახდენენ წყალბადის ზეჟანგის მნიშვნელოვნად სწრაფად დეზაქტივაციას (Gould… 2002). თუმცა, კვლავ გაურკვევლად რჩება ანტოციანების ტაუტომერული ფორმები, რომელსაც შეიცავს ციტოზოლი. ორივე ფორმას აქვს შთამბეჭდავი ანტიოქსიდანტური პოტენციალი (Neill… a2002; Neill… b2002). in vitro-ს სისტემაში ციანიდინ 3-(6-მალონილ)-გლუკოზიდის უფერო ტაუტომერმა აჩვენა უნარი ამ ნაერთის დეზაქტივაციისა 17%-მდე, ვიდრე სუპეროქსიდ-რადიკალებმა, რომლებიც სინთეზირებული იყვნენ

განათებული ქლოროპლასტებით (Neill… 2003). თუ გავითვალისწინებთ უჯრედში სუპეროქსიდანიონის რადიკალის სინთეზის წყაროსთან მათ სიახლოვეს შესაძლოა, რომ სწორედ ციტოზოლური ანტოციანები, და არა ვაკუოლში განლაგებულნი, უზრუნველყოფენ დიდ წვლილს მცენარის ანტიოქსიდანტურ დაცვაში.

ანტოციანების მცენარის ანტიოქსიდანტურ სისტემაში წვლილის ხარისხი, მათ შორის დაბალმოლეკულური ანტიოქსიდანტებისაც მცენარეთა სხვადასხვა სახეობებში განსხვავებულია. მაგალითად, ნორჩი მცენარის Elatostema rugosum წითელ ფოთლებში ანტოციანები არის ჭარბი ფენოლური ნაერთების სახით (Neill… a2002). ამის საპირიპიროდ, წითელ და მწვანედ შეფერილი მცენარე Quintinia serrata გვირგვინის ფურცლები შეიცავენ დაბალმოლეკულური ანტიოქსიდანტის სახით ჰიდროქსიდარიჩინ მჟავებს (Neill… b2002). ასე რომ, ხშირ შემთხვევაში ანტოციანების ბიოსინთეზის მაღალი დონე სასურველია, მაგრამ არ წარმოადგენს აუცილებელ წინაპირობას გარემოს დამჟანგავი ზემოქმედების დაცვისათვის.

ანტოციანების დამცველობითი ფუნქცია. მწვანე პიგმენტის ქლოროფილის დახმარებით მცენარეებში ხორციელდება ფოტოსინთეზი. მზის სპექტრის შემადგენლობაში არის უხილავი უ.ი. სხივები. ისინი მნიშვნელოვნად ახდენენ გავლენას ყველა ცოცხალ ორგანიზმზე. მავნე უ.ი. გამოსხივებისაგან ადამიანს და ცხოველს - მელანინები იცავს, ხოლო მცენარეს - ანტოციანები.

მთის მცენარეებს ევოლუციის პროცესში ჩამოუყალიბდათ დამცავი მექანიზმი ქლოროფილის თანმხლები პიგმენტების სახით, როგორიცაა ანტოციანები და კაროტინოიდები. ისინი შთანთქავენ გადაჭარბებულ მზის რადიაციას და გარდაქმნიან მას სითბოში. ეს ქმნის უფრო ხელსაყრელ პირობებს, როგორც ფოტოსინთეზისათვის, ისე განაყოფიერებისთვის და ყვავილის მტვერის აღმოცენებისათვის დაბალი ტემპერატურის პირობებში. შემთხვევითი არაა, რომ მთის მცენარეთა ფოთლები შეიცავენ მეტ ანტოციანებს, ვიდრე ბარის მცენარეებისა.

ანტოციანებს შეიცავს ასევე ყვავილის ფურცლები, ბუტკოები, მტვრიანები, უმწიფარი ნაყოფები და მრავალი მცენარის ფოთლები, აქვთ მწარე გემო და ამასთან, იცავენ მცენარეს ფიტოფაგების შემოტევისგან. კულტურული მცენარის ანტოციანური

ფორმებს ხშირად აქვთ მნიშვნელოვანი ეკონომიკურ-ბიოლოგიური ნიშნები: პროდუქციის ხარისხი, სწრაფად დამწიფების უნარი, გამძლეობა სტრესის, დაავადებების და მავნებლების მიმართ. ანტოციანები თამაშობენ მნიშვნელოვან როლს მცენარის დაავადებების მიმართ პასიურ და აქტიურ იმუნიტეტში.

ანტოციანების მიმზიდველი ეფექტი. ყვავილების ნათელი შეფერილობა ხელს უწყობს მწერების მიზიდვას. ანტოციანებით მდიდარია დელფინიუმის ყვავილები, მუქი წითელი ვარდები, ზამბახი. მცენარე ორფერას, (როგორც სხვა ლაშქარასებრნი) მჟავიანობა იცვლება თვით ყვავილში, რომელიც გამოიხატება გვირგვინის ფურცლების შეფერილობის ცვლილებაში: კოკრებს და ახლად გაშლილ ყვავილებს აქვს ღია-ვარდისფერი შეფერილობა, მაშინ როცა ზრდასთან ერთად ის ხდება იისფერი ან ცისფერი. ეს თვისება ეხმარება დამმტვერავ მწერებს მოძებნონ ჯერ კიდევ დაუმტვერავი ყვავილები. ორფერას ხანდაზმულ ყვავილებს ფუტკრები უკვე აღარ ეწვევიან: ისინი, როგორც წესი, დამტვერილია და ნექტარს აღარ შეიცავენ. ამ შემთხვევაში შეფერილობის შეცვლა არის სიგნალი მწერებისათვის. მრავალი ყვავილის შეფერილობა განისაზღვრება ცხიმში ხსნადი ნაერთების არსებობით (კაროტინი, მისი იზომერები და ნაწარმები). ხსნარში მათ აქვთ ღია-ყვითელი, ნარინჯისფერი ან ღია-წითელი შეფერილობა.

სტრესის მიმართ გაზრდილი სიმტკიცე. ფოთლის ანტოციანების სინთეზის სტიმულირება დაკავშირებულია გარემოს მრავალ განსხვავებულ სტრესულ ფაქტორებზე. ანტოციანები, მაგალითად, დაკავშირებულია გამძლეობის ამაღლებასთან სიცივისა და ყინვის, მძიმე მეტალებით დაბინძურების და გვალვების მიმართ. ჩალკერ-სკოტი (Chalker-Scott… 2002) ანტოციანებს ანიჭებს მცენარის უჯრედების ოსმორეგულატორის როლს, რამდენადაც უდიდესი ნაწილი გარემოს სუბოპტიმალური პირობებისა მოიცავს პირდაპირ და არაპირდაპირ წყლის სტრესს. სხვა მკვლევარები ვარაუდობენ, რომ ანტოციანების მნიშვნელოვანი ფოტოპროტექტორული ან ანტიოქსიდანტური თვისება არის მცენარის პასუხი სტრესზე.

განხილულიდან გამომდინარე, შეიძლება გავაკეთოთ დასკვნა, რომ ანტოციანების ფუნქციები, პირველ რიგში, მრავალმხრივია, მრავალფეროვანი და ეფექტურად იცავს მცენარეს სტრესულ სიტუაციებში.

ანტოციანების გამოყენება

ანტოციანებით მდიდარია ისეთი მცენარეები, როგორიცაა მოცვი, შტოში, მაყვალი, შავი მოცხარი, შავნაყოფა ცირცელი, ალუბალი, ბადრიჯანი, ჟოლო, შავი ბრინჯი, ყურძენი, წითელი ჭარხალი კომბოსტო და სხვა.

ანტოციანები ითვლებიან მეორად მეტაბოლიტებად. ისინი დასაშვებია, როგორც საკვები დანამატი (E-163). ასევე, ფართოდ გამოიყენება საკვებ, სამედიცინო, ფარმაკოლოგიურ წარმოებებში. ნაჩვენებია ანტოციანების გამოყენების უვნებლობა სხვადასხვა კენკრის შემთხვევაში (150–2000 მგ დღეში), შედეგები მიუთითებს ანტოციანების 0,005-0,1% აბსორბციაზე, მაქსიმალური კონცენტრაცია პლაზმაში შეიმჩნევა მიღებიდან 1,5-2 საათის შემდეგ.

ცნობილია, რომ ანტოციანების საკვებთან ერთად მიღებისას ისინი აღმოჩნდნენ სისხლის პლაზმაში და თვალის ქსოვილებში. ანტოციანების ზღვარმა პლაზმაში მაქსიმუმს მიაღწია 8 საათის შემდეგ (ადამიანებში). ცხოველებზე ჩატარებულ ექსპერიმენტებში ნაჩვენები იყო, რომ თვალის ქსოვილებში ანტოციანების კონცენტრაცია იყო მაღალი, ვიდრე პლაზმაში. ანტოციანები აღმოჩნდნენ თვალის ისეთ ქსოვილებში, როგორიცაა შიდათვალის სითხე, რქოვანა, თვალის სისხლძარღვთა გარსი და სხვა. მცირე რაოდენობით ანტოციანები აღმოაჩინეს მინისებურ სხეულში და ბროლში. ასეთი შედეგი ადასტურებს ვარაუდს, რომ ეს ნაერთები თვალის ქსოვილზე დადებითად მოქმედებენ. სწორედ ამ თვისებების საფუძველზე დამუშავებული იქნა ბიოლოგიურად აქტიური დანამატი „ანტოციან ფორტე“, „ცოცხალი უჯრედი VII“, „ფოკუსი“, „სტრიქსი“, „ოკულისტი“, „ჩერნიკა–ფორტე“ და სხვა.

ცნობილია, რომ ადამიანის ორგანიზმში ანტოციანების ექსტრაქტს აქვს მაღალი ანტიოქსიდანტური აქტივობა. ანტოციანების მაქსიმალური ანტიოქსიდანტური აქტივობა ვლინდება ნეიტრალური pH დროს. დელფინიდინს და მისი ანტოციანს

დელფინიდინ-3-რუტინოზიდს, ასევე დელფინიდინ-3-გლიკოზიდს, დელფინიდინ-3-რუტინოზიდს და ციანიდინ-3-გლიკოზიდს აქვს უდიდესი ანტიოქსიდანტური აქტივობა ანტოციანებსა და ანტოციანიდინებს შორის, რომლებიც მცენარეებში გვხვდებიან.

ბუნებრივი ანტოციანების შეფერილობის ხარისხი დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე: ქიმიური აღნაგობა, pH გარემო, შესაძლებლობა წარმოქმნას კომპლექსები მეტალებთან, ადსორბირება პოლისაქარიდებზე, ტემპერატურა, სინათლის ზემოქმედება. ანტოციანებს ყველაზე მუქი წითელი შეფერილობა აქვთ pH 1,5 — 2 დროს; pH 3,4 — 5 დროს შეფერილობა ხდება მოწითალო–მეწამული. ტუტე არეში pH 6,7 — 8 შეფერილობა ხდება ცისფერი, მოცისფრო–მწვანე, pH 9 — მწვანე. pH 10 მდე გაზრდისას შეფერილობა იცვლება ყვითლად (Vukosavljević… 2003). შეფერილობა იცვლება ასევე სხვადასხვა მეტალებთან კომპლექსის წარმოქმნისას: მაგნიუმის და კალციუმის მარილებს აქვთ ცისფერი შეფერილობა, კალიუმის — მოწითალო–მეწამული. ანტოციანების მოლეკულაში მეტალური ჯგუფების გაზრდა აძლევს წითელ ელფერს. საღებავების ამ ჯგუფის წარმომადგენლები ფაქტობრივად ანტოციანებია - ენოსაღებავი და შავი მოცხარის ექსტრაქტი.

იმის გამო, რომ ანტოციანები ფერავენ კენკრას და მცენარის ფოთლებს განსხვავებული ფერებით, მათი ეს თვისება გამოყენებულ იქნა ნატურალური საკვები საღებავის მისაღებად. გამოიყენება ანტოციანი, რომელსაც ღებულობენ ყურძნის, მოცვის, წითელი კომბოსტოს კანისაგან, ჩინური ვარდისგან და ა.შ.

ბუნებრივი პიგმენტები, ანტოციანიდინები და მათი გლიკოზიდები მეტი ეფექტურობით გამოიყენებიან თანამედროვე ბიოტექნოლოგიურ პროცესებში, როგორც მნიშვნელოვანი კომპონენტები საკვებ, კოსმეტიკურ და ფარმაკოლოგიურ პროდუქტებში. არსებობს მთელი რიგი პრობლემებისა, რომელიც არსებითად ზღუდავს ბუნებრივი ანტოციანების შემცველი დანამატებისა და კომპონენტების უფრო ფართო გავრცელებას. ერთ-ერთი პირობა ანტოციანების ეფექტური გამოყენებისა, როგორც ბიოლოგიურად აქტიური კომპონენტებისა საკვები და სამკურნალო-კოსმეტიკური საშუალებების შედგენილობაში არის მათი სისუფთავე

და ბიოლოგიური აქტიურობის შენარჩუნება წარმოების და შენახვის პროცესში. რამდენადაც ანტოციანური პიგმენტები წარმოადგენენ ლაბილურ ნაერთებს, ისინი ადვილად განიცდიან სტრუქტურულ დეფორმაციას და შედიან კომპლექსწარმომქმნელ იონებთან რეაქციაში, როგორიცაა K, Mg და Ca, ამასთან იცვლება ფერიც, მათი გამოყოფისას შესაძლოა მოხდეს ჟანგვითი კონდენსაცია (თვითნებურად, ფერმენტატიული, მიკრობიოლოგიური გზით) ქინონებისა და მათი პოლიმერების წარმოქმნით. სირთულეს წარმოადგენს სტანდარტიზაცია მცენარეული ანტოციანშემცველი ნედლეულისა და ფიტოპრეპარატებისა, რომლებსაც გააჩნიათ ფლავონოიდების მსგავსი სტრუქტურა. მნიშვნელოვან პარამეტრს წარმოადგენს მცენარეული ნედლეულიდან სხვადასხვა დანამატების წარმოების ეკონომიური ეფექტურობაც. ამიტომაც, აუცილებელია გაჯანსაღებული ბიოტექნოლოგიური მეთოდების გამოყენებით გამძლე და მაღალმოსავლიანი, ანტოციანური პიგმენტების მაღალი შემცველობის მქონე მცენარეთა ჯიშების გაშენებისათვის შეირჩეს უფრო პერსპექტიული სამრეწველო მასშტაბები.

1.2. აჭარაში გავრცელებულ ვარდისებრთა ოჯახის - Rubus caucasicus Focke, Rubus saxatilis L., Rubus anatolicus L., და Rubus hirtus et. K.W. წარმომადგენლების ბიოლოგიური დახასიათება

ვარდისებრნი (Rosaceae) — ორლებნიან ფურცლებგანცალკევებულ მცენარეთა ოჯახია. ხეები, ბუჩქები და ბალახებია. აქვთ თანაფოთლებიანი და მორიგეობით განლაგებული ფოთლები, ყვავილედებად შეკრებილი ან მარტოული ორსქესიანი, აქტინომორფიული ყვავილები, 5-5 ჯამის ფოთოლი და გვირგვინის ფურცელი. უმრავლესობას ჯამქვეშაც აქვს. ვარდისებრნი იმტვერება მწერებით, ზოგიერთი კი — ქარით. ნაყოფი კრებადი ფოთლურაა, კურკიანა, კენკრასებრი, თესლურა და სხვა. თესლი მეტწილად უენდოსპერმოა (Judd... 1999).

ვარდისებრნი სიდიდის მიხედვით მე-19 ადგილზეა მცენარეთა ოჯახებს შორის (AWP 2007). ისინი გვხდება მთელს მსოფლიოში, ძირითადად ევროპასა და ჩრდილოეთ ნახევარსფეროს ზომიერ რეგიონებში. ისინი მონაწილეობენ ტყეში მეორე იარუსისა და ქვეტყის წარმოქმნაში, ასევე ქმნიან ბუჩქოვან რაყებს.

საქართველოში ველურად 35 გვარის 232 სახეობა იზრდება. ოჯახი მოიცავს რამდენიმე ქვეოჯახს: გრაკლოვანნი (Spiraeoideae), ვაშლოვანნი (Maloideae ანუ Pyroideae, Pomoideae), ვარდოვანნი (Rosoideae), ტყემლოვანნი (Prunoideae). ზოგ მათგანს გამოყოფენ ცალკე ოჯახად (Malaceae). ვარდისებრთა შორის ბევრია ხეხილი (ვაშლი, მსხალი, კომში, ალუბალი, ბალი და სხვა), კენკროვანი (ჟოლო, მარწყვი, ხენდრო, მაყვალი და სხვა) და დეკორატიული (ვარდი, კუნელი, გრაკლა, ჩიტაკომშა და სხვა) მცენარე (Janick 2005). მათი ყვავილები თეთრი, ვარდისფერი, ნათელი წითელი, მოწითალო, ნაკლებად ყვითელი, საკმაოდ ერთნაირი სტრუქტურისაა, სამაგიეროდ ნაყოფი უჩვეულოდ მრავალფეროვანია და სხვადასხვა ადგილას ადაპტირებისა და გავრცელების უნარი აქვს (Folta 2008).

ვარდისებრთა ოჯახის არსებობაში დიდ როლს თამაშობს მათი ვეგეტატიური გამრავლების უნარი. მაგ, ჟოლოს მიწისზედა ყლორტები აღწევენ ნებისმიერ დაბრკოლებას. მაყვალის მცოცავ ყლორტებს კი უნარი აქვთ დაფესვიანდეს ღია ადგილებში, სადაც ხშირად ქმნის გაუვალ რაყებს. ეკოლოგიური თვალსაზრისით ამ

გვარის სახეობებს აქვთ ნიადაგ გამამაგრებელი მოქმედების უნარი. ვარდისებრთა ოჯახის წარმომადგენლებს შორის დიდი რაოდენობით სასარგებლო მცენარეა. უძველესი დროიდან საკვებად გამოიყენებოდა გვარი Rubus-ის მცენარეთა ნაყოფები: ჟოლო, მაყვალი, მარწყვი და სხვა. ვარდისებთა ოჯახის მრავალი წარმომადგენელი ფართოდ გამოიყენება კვების მრეწველობაში, ასევე ფარმაცევტულ წარმოებაში, დიდი რაოდენობით ვიტამინების, მთრიმლავი ნივთიერებების, ფლავონოიდების, პექტინური ნივთიერებების, ასევე შაქრებისა და მჟავების შემცველობის გამო (Трошина… 2010).

ვარდისებრთა ოჯახი აერთიანებს 115 გვარის 3200-მდე სახეობას (Judd ... 1999; Mabberley 1987).

გვარის ლათინური სახელწოდება წარმოსდგება სიტყვა "ruber"-დან და ეტიმოლოგიურად დაკავშირებულია ამ გვარის წარმომადგენელთა ნაყოფის წითელი ფერის სახელწოდებასთან (ლათ. rūfus „კაშკაშა-წითელი“) (Walde ... 1938).

Rubus-ების განსაზღვრა რთულია, რადგან ისინი ადვილად ჰიბრიდიზირდებიან ერთმანეთთან და წარმოქმნიან გამძლე ჰიბრიდებს, მრავლდებიან, როგორც სქესობრივი, ისე უსქესო გზით. სახეობები არის ღია და დარღვეული ჰაბიტატები. ნაყოფებს ძუძუმწოვრები და ფრინველებიც მიირთმევენ, რაც თესლის ფართოდ გავრცელების საშუალებას იძლევა (Turcek 1961). მცენარეებს თავადაც შეუძლიათ გავრცელდნენ ვეგეტატიურად, გაისროლონ რა ყლორტები და დაფესვიანდნენ იქ, სადაც ნიადაგია. ტოტები ეკლიანია, რაც უზრუნველყოფს მცენარის დაცვას ბალახისმჭამელი ძუძუმწოვრებისგან. გვარი Rubus-ის მრავალფეროვნების მიზეზი, ველურ სახეობებს შორის შეჯვარებაა. გარდა ამისა, ახალი ჯიშები გამოყვანილ იქნა შიდა სახეობების შეჯვარების გზითაც. კომერციული სახეობები და ჯიშები წარმოიშვა ძირითადად ევრაზიასა და ჩრდილოეთ ამერიკაში (ჩრდილოეთ ამერიკაში დაახლოებით 1800-იან წლებში).

კულტურული ჯიშების შერჩევას ხანმოკლე ისტორია აქვს. დაახლოებით 150 წელია ინტენსიური სამუშაოები ტარდება ჟოლოს კულტურაზე. მისი კულტურული ჯიშები წარმოიქმნება ველური, ჩვეულებრივი ჟოლოსგან (Rubus idaeus) ან მასთან

ახლოს მყოფი სახეობებისგან. ასევე მიმდინარეობს მაყვალის სელექციაც (Трошина… 2010).

გამოყენება: ნაყოფები წარმოადგენს საკვებ ნედლეულს ნედლი ან გადამუშავებული სახით. გამოიყენება წვენის, ჟელეს, სიროფის, ღვინისა და ლიქიორის დასამზადებლად. ისინი მდიდარია: ვიტამინებით (A, B_1 და C), ორგანული მჟავებით, ფენოლური ნაერთებით, შაქრებით და სხვა. ფესვები და ფოთლები შეიცავენ ტანინებსა და ფლავონოიდებს. გამშრალი ფოთლებისგან ამზადებენ ჩაის და გამოიყენება ბალახოვან ჩაის ნარევებში.

მაყვალის 200-მდე სახეობა არსებობს. იზრდება ქვეტყეში წიწვოვან, შერეულ და ფართოფოთლოვან ტყეებში, ტყის პირებზე და გაჩეხილ ტყეებში. შუქის მოყვარული მეზოფიტია, მიკროტერმი, დომინანტია ქვეტყეში და ქმნის ბუჩქოვან რაყებს. გავრცელებულია კავკასიაში, წინა აზიასა და ჩრდილოეთამერიკაში. საქართველოში მაყვალის 37 სახეობა გვხვდება, მათგან 27 საქართველოს ენდემია. გამოყვანილია მაყვალის 500 - მდე კულტურული ჯიში (ხინთიბიძე 1983).

კავკასიური მაყვალის (Rubus caucasicus Focke) ბიოლოგიური დახასიათება

მორფოლოგია და ბიოლოგია: კავკასიური მაყვალი ბუჩქოვანი (ან ნახევარბუჩქოვანი) მცენარეა, რკალისებურად მოხრილი ეკლიანი ყლორტებით, სიმაღლე 2მ-მდე აღწევს. ყლორტები ერთწლიანი - ნაცრისფერი ნაფიფქით, თითქმის შიშველი, უფრო დიდი მოყვითალო ეკლებით მუქი ფერის ბუსუსებით, ზემოდან თითქმის მბზინავი, ქვემოდან მოთეთრო ელფერი აქვს. ფოთლები უფრო ღრმა გულისებური ფორმისაა. ყვავილედი მცირე ყვავილიანია, ზემოდან პრიალა. ყვავილებს ჯამის 5 მწვანე ფოთოლი, გვირგვინის 5 თეთრი ფურცელი, მრავალრიცხოვანი მტვრიანა და ზედანასკვიანი ბუტკოები აქვს. ფურცლები ცოტათი მომცროა (სურათი 1.2.1). შავი ფერის ნაყოფი, დიდი ზომისაა და შედგენილია მრავალკურკიანი ცალკეული მარცვლებისაგან, რომლებიც ერთმანეთთან და ყვავილსაჯდომზე ძირებითაა მიხორცებული, (სურათი 1.2.1).

გავრცელება: საქართველოში გავრცელებულია ტყის პირებზე, მდელოებზე, ბუჩქნარებში, გზის, მდინარეებისა და ნაკადულების ნაპირებზე, მთის შუა ზოლში.

მაყვალის მრავალი სახეობიდან ყველა მათგანი საკვებად ვარგისია.ზრდის ტემპი მაღალია. ყვავილობს მაისიდან აგვისტომდე, ნაყოფი მწიფდება ივლის-ოქტომბერში. ზამთარგამძლეა (Дмитриева 1990).

სურათი. 1.2.1. Rubus caucasicus Focke - ყვავილი და ნაყოფი

ქიმიური შედგენილობა: მაყვალის კენკრა შეიცავს სრულ, ბუნებრივ „ვიტამინურ კომპლექს“: ვიტამინი C, კაროტინი (პროვიტამინ A), B ჯგუფის ვიტამინები (ნიკოტინის მჟავას შემცველობით, მაყვალი წარმოადგენს „ჩემპიონს“ ყველა კენკრას შორის), ვიტამინი E, მცირერაოდენობით – ვიტამინები P, PP და K. მის შემადგენლობაში შედის ასევე: ნახშირწყლები (გლუკოზა და ფრუქტოზა - 6-7%–მდე), დაახლოებით 1% შეადგენს ორგანული მჟავები: ვაშლისა და ლიმონის (მცირე რაოდენობით ღვინისა და სალიცილის), პექტინური ნივთიერებები (1%–მდე), მნიშვნელოვანი რაოდენობით ფენოლური ნაერთები, რომელთაც ახასიათებთ ანტიოქსიდანტური აქტივობა. მაყვალის ნაყოფი ასევე მდიდარია მინერალური ნივთიერებებით: ნატრიუმი, კალიუმი, კალციუმი და სხვა. მაყვალის ფოთლები მდიდარია ფენოლური ნაერთებით, C ვიტამინით, ამინომჟავებითა და მინერალური ნივთიერებებით.

მაყვალის ნაყოფი აძლიერებს რა იმუნიტეტს და აუმჯობესებს ნივთიერებათა ცვლას, სასურველია ხშირად იქნეს გამოყენებული კვების რაციონში. მას, ისევე, როგორც ჟოლოს ნაყოფს, აქვს სიცხის დამწევი მოქმედება. ის არის ბუნებრივი

„შემცვლელი“ პრეპარატ ასპირინისა, კერძოდ მაყვალის ნაყოფის სიცხის დამწევი თვისება განპირობებულია მის შემადგენლობაში შემავალი ბიოფლავონოიდებით, რომლებიც მოქმედებენ, როგორც ანტიოქსიდანტები (Shiow... 2000).

მაყვალის ფოთლებს აგროვებენ ყვავილობის დასაწყისში და იყენებენ, როგორც საფაღარათო საშუალებას, ასევე გამოიყენება დიზენტერიის, კუჭისა და თორმეტგოჯანაწლავის წყლულოვანი დაავადებისას. განსაკუთრებით სასიამოვნოა მაყვალის ფოთლების მთრიმლავი გემო ჩაის სხვადასხვა ნარევში. მაყვალის ფესვს იყენებენ, როგორც შარდმდენ საშუალებას წყალმანკის დროს (ამბიონი 2011).

Rubus hirtus W. et K. ბიოლოგიური დახასიათება

Rubus hirtus W. et K. - 1-დან 2 მ-მდე სიმაღლის ბუჩქია. ტოტები დაფარულია მოყვითალო ეკლებითა და მოკლე ბუსუსებით. ბუსუსიანი, ფრთისებრი ფოთლები ხშირად სამი ან ხუთნაკვთიანია, კვერცხისებური ან დაკბილული. ყვავილები თეთრი ან ვარდისფერ - თეთრია (სურათი 1.2.2). მცენარე ყვავილობს ივნისიდან ივლისამდე. მრგვალი ნაყოფი შედგება ბევრი ერთად შეკრებილი პატარა ხორციანი კურკიანასგან. ნაყოფი თითქმის შავია (სურათი 1.2.2). გავრცელებულია ზღვისპირა ტერასაზე და მიმდებარე ტყიან ბორცვებზე, ქმნის მცირე რაყებს. (Domac 1984), (Дмитриева 1990).

სურ. 1.2.2. Rubus hirtus W. et K.- ყვავილი და ნაყოფი

Rubus anatolicus Focke ბიოლოგიური დახასიათება

Rubus anatolicus Focke - მცენარე სიმაღლით 2-4 მ. ერთწლოვანი ყლორტები დაფარულია თხელი თეთრი ელფერის მქონე ბუსუსებით. ეკლები მაგარი, მაგრამ უფრო თხელი. ფოთლები მომრგვალო-კვერცხისებურია, ხუთნაკვთიანი ან სამნაკვთიანია, ორივე მხრიდან დაფარულია ბუსუსებით. ყვავილები ვარდისფერი შეფერილობისაა ნაყოფები შავია (სურათი 1.2.3).

სურ. 1.2.3. Rubus anatolicus Focke- ყვავილი და ნაყოფი

სახეობა გავრცელებულია ყირიმსა და კავკასიაში. იზრდება კლდოვან ფერდობებზე, ბუჩქნარებს შორის, ტყის პირებზე, მდინარის, ზღვის ნაპირებზე, ვაკეზე, მთისწინებზე, მთების ქვედა და შუა ზოლში, აჭარისწყლის ხეობაში (Дмитриева 1990).

Rubus saxatilis L. ბიოლოგიური დახასიათება

Rubus saxatilis L. ველურად მზარდი ან კულტივირებული ბუჩქია, სიმაღლით 30 სმ-მდე, მრავალწლიანი ფესვებითა და ორწლიანი მიწის ზედა ღეროთი. ყვავილები თეთრი არომატული, 9 მმ დიამეტრის (სურათი 1.2.4). გვირგვინის ფურცლები ჯამის ფოთოლაკებზე მცირე ზომისაა, მტვრიანა მრავალი. მასიურად ყვავილობს მაისის ბოლოს ან ივნისის დასაწყისში, ყვავილობა გრძელდება 2-3 კვირა. ნაყოფის კურკიანას წითელი ფერი აქვს (სურათი1.2.4), როცა მწიფდება დიამეტრი 10 მმ მეტს აღწევს. ნაყოფი მწიფდება სხვადასხვა დროს ამინდის მიხედვით. ხშირად შეიძლება ბუჩქზე შევნიშნოთ მწიფე, უმწიფარი მწვანე ნაყოფები და ყვავილები. ნაყოფის მასიური შეგროვება ხდება აგვისტოში (Domac 1984), (Дмитриева 1990).

სურათი 1.2.4. Rubus saxatilis L. - ყვავილი და ნაყოფი

გავრცელება: ჟოლო იზრდება ნათელ ტყეებსა და ბუჩქოვნებში, მეჩხერ ადგილებში, მისი გავრცელების ეკოლოგიური დიაპაზონი ზღვის დონიდან 2500 მ-სიმაღლემდეა. ბუნებაში გვხვდება როგორც ჯგუფებად, ასევე გაბნეული ფორმითაც. საქართველოში გავრცელებულია რაჭა-ლეჩხუმში, სვანეთში, იმერეთში, გურიაში, კახეთში, ჯავახეთში, ქართლში, აჭარაში, კერძოდ ბათუმში, ბათუმის ბოტანიკურ ბაღში, ჩაქვში, ჩაქვისთავში, მახუნცეთში, შუახევში და სხვა. ხშირია კულტურაში: აშენებენ ბაღებში (დიაოხი 2011).

ქიმიური შემცველობა: ჟოლოს ნაყოფი შეიცავს: შაქრებს (გლუკოზა, ფრუქტოზა, საქაროზა), ორგანულ მჟავებს (ლიმონის, ვაშლის, სალიცილის), მთრიმლავ ნივთიერებებს, პექტინს, ვიტამინებს _ A, B, C, ფენოლურ ნაერთებს, მინერალურ ნივთიერებებს და მიკროელემენტებს.

გამოყენება: ჟოლოს ნაყოფის ნახარში ხასიათდება ოფლმდენი და სიცხისდამწევი მოქმედებით, რის გამოც მას იყენებენ გაცივების დროს, ამავე მიზნით გამოიყენება "ჟოლოს ჩაი", რომელიც მზადდება ჟოლოს იმ ყლორტების ნახარშისაგან, რომელზედაც არის ფოთლები, ყვავილები და ნაყოფი. ხალხურ მედიცინაში ჟოლოს ყვავილები, ნაყოფი, ფოთლები და ყლორტების ზედა ნაწილის ნაყენი გამოიყენება, როგორც ოფლმდენი, ანტისეპტიკური, სიცხის დამწევი და კუჭ-ნაწლავის ფუნქციის გასაუმჯობესებელი საშუალება. ჟოლო, როგორც ეფექტური საშუალება ფართოდ გამოიყენება ათეროსკლეროზის, ჰიპერტონიის, გასტრიტის, კოლიტის,

სისხლნაკლულობისა და ცინგის სამკურნალოდ. გრიპის, ანგინის და გაცივების დროს ღებულობენ ჟოლოს გამხმარი ნაყოფებისაგან დამზადებულ ნაყენს. დამწვრობის ან კანზე გამონაყარის დროს იყენებენ ჟოლოს ფოთლებისაგან დამზადებულ მალამოს. კოლიტის, ხველებისა და კანზე გამონაყარის დროს სვამენ ჟოლოს გამხმარი ფოთლებისაგან დამზადებულ ნაყენს. ჟოლოს ნაყოფი ხალხურ მედიცინაში გამოიყენება საჭმლის მონელების გასაუმჯობესებლად, კუჭის ტკივილის, მადის მომატების, კუჭის აშლილობის სამკურნალოდ. ჟოლოს ფოთლები ხასიათდება ანთების საწინააღმდეგო და ჭრილობის შეხორცების მოქმედების უნარით. პექტინის შემცველობის გამო ჟოლოს ნაყოფს აქვს უნარი ორგანიზმიდან გამოდევნოს მეტაბოლიზმის პროდუქტები. ფესვების ნახარში გამოიყენება როგორც დამამშვიდებელი საშუალება ნევროზის დროს (ვარშანიძე ... 2009).

2. ექსპერიმენტული ნაწილი

2.1. კვლევის ობიექტები და მეთოდები

კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა საქართველოში, კერძოდ აჭარის რეგიონში გავრცელებული გვარი Rubus-ის ოთხი სახეობის: Rubus Caucasicus Focke, Rubus hirtus et W.K., Rubus Anatolicus L. და Rubus saxatilis L მცენარე (ნაყოფი და ფოთოლი). საანალიზო ნიმუშები აღებულ იქნა, რეგიონის სხვადასხვა ტერიტორიაზე - ბათუმი, ქობულეთი, ხელვაჩაური, შუახევი მცენარის (ნაყოფის) ვეგეტაციის შესაბამისად.

მშრალი ნივთიერების განსაზღვრა – წვენში რეფრაქტომეტრით.

წყლისა და მშრალი ნივთიერების განსაზღვრა – სტანდარტული, თერმოგრავიმეტრიული მეთოდით (გოსტი 28561- 90). მეთოდი ემყარება იმ გარემოებას, რომ ყოველი ტენის შემცველი მასალა, რომელსაც ვათავსებთ გარკვეული წნევისა (ატმოსფერული ან დაბალი) და ტემპერატურის (100 - 105^0 C) პირობებში კარგავს ტენს.

ტიტრული მჟავიანობის (საერთო მჟავიანობის) განსაზღვრა - სტანდარტული, პოტენციომეტრული გატიტვრის მეთოდით (გოსტი რ 51434-99). მეთოდი დაფუძნებულია პოტენციომეტრულ გატიტვრაზე, ნატრიუმის ტუტის სტანდარტული ხსნარით pH-8,1- მდე.

ანტოციანების რაოდენობრივი განსაზღვრა სპექტრალური მეთოდით - ევროფარმაკოპეის (Ph Eur 1602) მიხედვით. საანალიზოდ აღებული 1,00 გ ნიმუშის ექსტრაქცია ხორციელდებოდა მეთანოლით დაბალი ტემპერატურის პირობებში (-20^{0}C). ექსტრაგირების შემდეგ ექსტრაქტის მოცულობა მიჰყავთ 100 მლ-მდე. საერთო მოცულობიდან აღებული ნიმუშის 0,1%-იანი მარილმჟავა მეთანოლით 50 ჯერადი განზავების შემდეგ საზღვრავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს ხილულ შუქფილტრზე (528 ნმ). მიღებული შედეგების გადაანგარიშება ხორციელდებოდა ციანიდინ-3-გლუკოზიდზე.

ანტოციანების შემცველობა გამოითვლება ფორმულით:

$$X = A \times 5000 / 718 \times m \qquad (2.1.1)$$

სადაც, X - ანტოციანებისშემცველობა, %;

718 - ციანიდინ-3-გლუკოზიდის ადსორბცია 528 ნმ-ზე,

A- საკვლევი ნიმუშის ადსორბცია 528 ნმ ;

m - საექსტრაქციოდ აღებული ნიმუშის მასა, გ.

ლეიკოანტოციანების რაოდენობრივი განსაზღვრა - სპექტრალური მეთოდით. საანალიზოდ აღებული ნიმუშის ექსტრაქცია მიმდინარეობდა 80%-იანი ეთილის სპირტით, 70 –75^{0}C ტემპერატურის პირობებში. ექსტრაქტის საერთო მოცულობიდან აღებულ 1მლ სპირტიან ხსნარს ემატება 1მლ წყალი, რათა საანალიზო ნიმუშში სპირტის კონცენტრაცია არ აღემატებოდეს 50 %-ს. შემდგომ ემატება ლეიკოანტოციანიდინის რეაქტივის 8 მლ (25 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავა და 475 მლ ბუთანოლი). ნარევს კარგად აურევენ და აცხელებენ მადუღარ წყლიან აბაზანაზე 3 წთ-ის განმავლობაში, შემდგომ ჭურჭელს მჭიდროდ ახურავენ თავს და კვლავ აცხელებენ 40 წთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ ხსნარს აცივენ წყლის ჭავლის ქვეშ. მიღებულ მუქ ვარდისფერ ხსნარს ავსებენ 10 მლ-მდე ლეიკოანტოციანიდინის რეაქტივით და 550 ნმ-ზე საზღვრავენ ნიმუშის ოპტიკურ სიმკვრივეს (Дурмишидзе… 1981). კონტროლს წარმოადგენს საანალიზო ნიმუშის ექსტრაქტი და ლეიკოანტოციანიდინის რეაქტივი გაცხელების გარეშე. განსაზღვრის შედეგად მიღებული შედეგების გადაანგარიშება ხორციელდებოდა ციანიდინის საკალიბრო მრუდზე.

ლეიკოანტოციანების შემცველობა გამოითვლება ფორმულით:

$$X = (D\ K\ V\ F)*1000 / m \qquad (2.1.2)$$

სადაც, X -ლეიკოანტოციანების შემცველობა, მგ/კგ-ში;

D - ოპტიკური სიმკრივე;

K – 0,85 (ციანიდინზე გადაანგარიშების კოეფიციენტი);

F – განზავების ფაქტორი;

V – ექსტრაქტის საერთო მოცულობა, მლ;

m - საექსტრაქციოდ აღებული ნედლეულის მასა, გ.

კატეხინების რაოდენობრივი განსაზღვრა - სპექტრალური მეთოდით. საანალიზოდ აღებული ნიმუშის ექსტრაქცია მიმდინარეობდა 80%-იანი ეთილის სპირტით, 70 – 75^{0}C ტემპერატურის პირობებში. ექსტრაქტის საერთო მოცულობიდან აღებულ 1 მლ-ს ემატება 3 მლ ვანილინის რეაქტივი და 3 წუთის შემდეგ, ისაზღვრება წითლად შეფერილი ნიმუშის ოპტიკური სიმკვრივე 500 ნმ-ზე (Дурмишидзе… 1981). კონტროლად იღებენ შესაბამისი ექსტრაგენტის 1 მლ-ს და 3 მლ ვანილინის რეაქტივს. განსაზღვრის შედეგად მიღებული მონაცემების გადაანგარიშება ხორციელდება (+)კატექინის საკალიბრო მრუდზე:

კატექინების შემცველობა გამოითვლება ფორმულით:

$$X = (D K V F)*1000 /m \quad (2.1.3)$$

სადაც, X - კატექინების შემცველობა, მგ/კგ-ში;

D - ოპტიკური სიმკრივე;

K – 35,0 ((+) კატექინზე (გადაანგარიშების კოეფიციენტი);

F - განზავების ფაქტორი;

V – ექსტრაქტის საერთო მოცულობა, მლ;

m - საექსტრაქციოდ აღებული ნედლეულის მასა, გ.

ფლავონოლების რაოდენობრივი განსაზღვრა - $AlCl_3$- თან ფერადი რეაქციის მეთოდით (Rosch ... 2003:4233-4239). საანალიზოდ აღებული, დაქუცმაცებული ნაყოფს უმატებენ გამხსნელს 80 %-იან ეთილის სპირტს (80-100 მლ) და უკეთებენ მრავალჯერად ექსტრაქციას 50^{0}C ტემპერატურის პირობებში. ექსტრაქტის მოცილების შემდეგ ისაზღვრება მისი ოპტიკური სიმკვრივე: 25 მლ-იან მზომ კოლბაში საანალიზოდ იღებენ შესაბამის ნიმუშს 1 მლ-ის რაოდენობით, რომელსაც უმატებენ 4 მლ 5%-იან $AlCl_3$ და კოლბას ავსებენ 60 %-იანი სპირტით ნიშანხაზამდე,

კონტროლად - 25 მლ-იან მზომ კოლბაში იღებენ ექსტრაგენტად 80 %-იანი სპირტის 1 მლ-ს და უმატებენ 4 მლ 5%-იან $AlCl_3$ და კოლბას ავსებენ 60 %-იანი სპირტით ნიშანხაზამდე, 30 წუთის დაყოვნების შემდეგ საზღვრავენ ოპტიკურ სიმკვრივეს სპექტროფოტომეტრზე (440 ნმ) (Сарафанов 1999; Барабай 1984). განსაზღვრის შედეგად მიღებული მონაცემები გადაანგარიშებულ იქნა რუთინის საკალიბრო მრუდზე.

ფლავონოლების შემცველობა გამოითვლება ფორმულით:

$$X = (D K V F)*100 /m \quad (2.1.4)$$

სადაც, X - ფლავონოლების შემცველობა, მგ/100გ-ში;

D - ოპტიკური სიმკვრივე;

K – 0.85 (ფლავონოლების რუთინზე გადაანგარიშების კოეფიციენტი);

F - განზავების ფაქტორი;

V – ექსტრაქტის საერთო მოცულობა, მლ;

m - საექრსტრაციოდ აღებული ნედლეულის მასა, გ.

ანტიოქსიდანტური აქტიობის განსაზღვრის ელექტროპოტენციომეტრული მეთოდი - ანტიოქსიდანტობის შეფასებისათვის გამოვიყენეთ ვ.ი. პრილუცკის მეთოდი (Харборна 1968; Сарафанов 1999), რომელიც დაფუძნებულია ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის

სხვაობაზე არააქტიურ არაორგანულ გამხსნელებსა და რთულ ბიოქიმიურ არეში. მეთოდი საშუალებას იძლევა შეფასდეს საერთო ანტიოქსიდანტური აქტიურობა სხვადასხვა სასმელებში. აქტიური მჟავიანობისა და ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის მიღებული მნიშვნელობების სხვაობით განისაზღვრება საკვლევი პროდუქტის ელექტრო-აღდგენითი ძალა.

$$ОВПmin = 660 - 60pH \quad (2.1.5)$$

$$ЭВ = ОВПmin – ОВП \quad (2.1.6)$$

ОВП – ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი, მილივოლტმეტრი;

ЭВ – ელექტრო-აღდგენითი ძალა;

pH – წყალბად-იონების კონცენტრაცია;

pH-სა და ОВП-ს მაჩვენებელი განისაზღვრა pH-მეტრ-მილივოლტმეტრ pH-121-ზე. pH - განსაზღვრისათვის გამოყენებულ იქნა მინის ელექტროდი, ОВП - განსაზღვრისათვის კი პლატინის ელექტროდი.

ЭВ – ОВПmin-სა და ОВП–ს მნიშვნელობების სხვაობა წარმოადგენს საანალიზო ნიმუშის ელექტრო-აღდგენით ძალას.

სტატისტიკური ანალიზი

მიღებული მონაცემების დამუშავება ხდებოდა სტატისტიკურად, სარწმუნოობის კოეფიციენტი $p \leq 0.05$.

ანტოციანების, ფლავონოლების, ფენოლკარბონმჟავებისა და რესვერატროლის თვისობრივი კვლევა - მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების მეთოდით:

ქრომატოგრაფი- Waters (USA), Waters HPLC system equipped with a model 525pump;

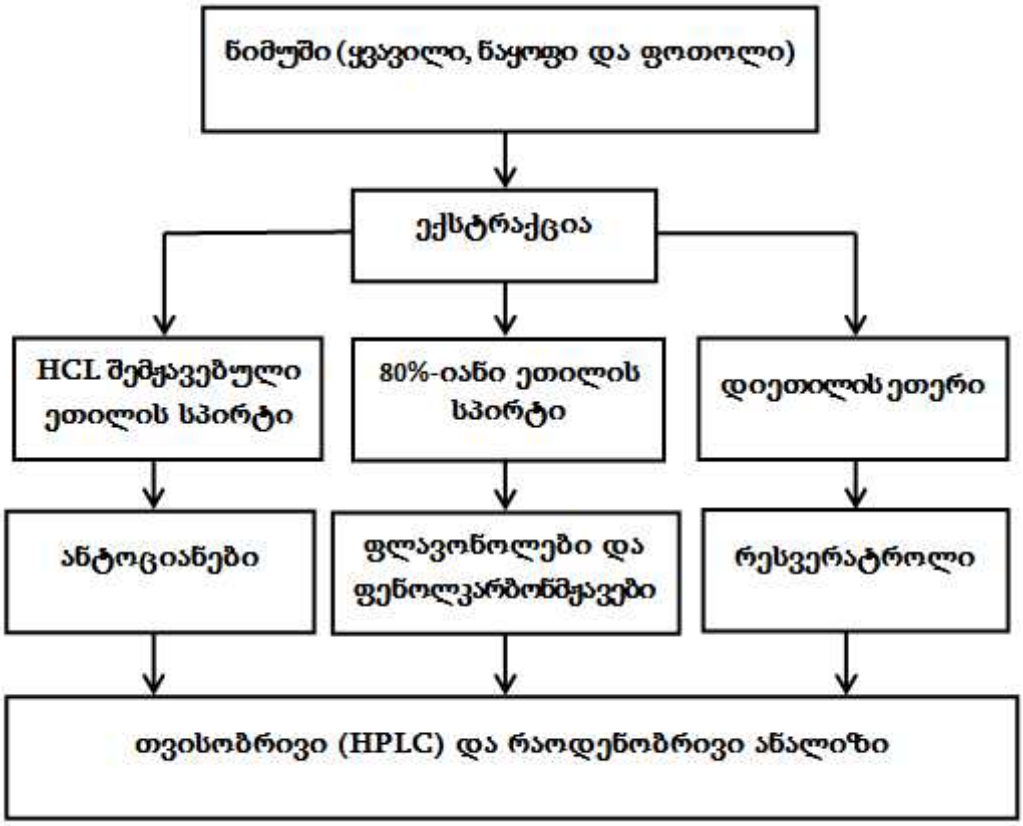
ქრომატოგრაფიული სვეტი - C_{18}- 4,6x150 Symmetry;

დეტექტირება - ანტოციანები - 510 ნმ, ფლავონოლები - 360 და 370 ნმ-ზე, ფენოლკარბონმჟავები - 280 ნმ-ზე, რესვერატროლი - 285 ნმ-ზე.

მიზნის მისაღწევად დასახული ამოცანების კვლევას ვახდენდით შემდეგი სქემა 2.1.1-ის მიხედვით.

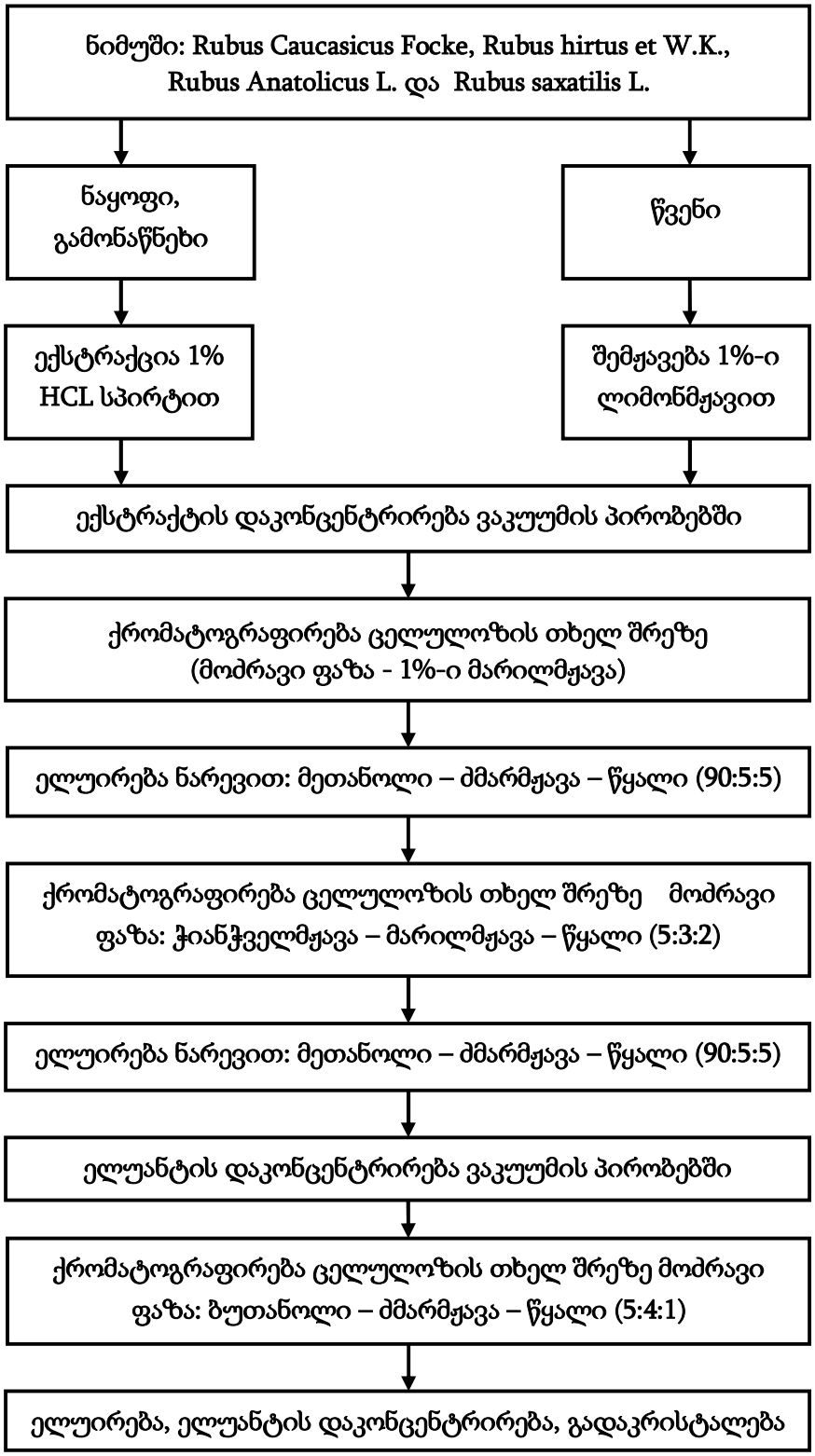
ანტოციანების კვლევა - ანტოციანური კომპლექსის თვისობრივი კვლევისათვის საანალიზო ნიმუშის ექსტრაქცია ხორციელდებოდა მარილმჟავით შემჟავებული ეთილის სპირტით (-18)–(-20)^{0}C ტემპერატურაზე. ექსტრაგირების შემდეგ ექსტრაქტებს ვაერთიანებდით, ვფილტრავდით და ვაკონცენტრირებდით ვაკუუმის პირობებში 45^{0}C ტემპერატურაზე. ვახდენდით მიღებული ხსნარის აღმავალ ქრომატოგრაფირებას 1%-ანი მარილმჟავით, წყალში ხსნადი კომპონენტების

მოსაცილებლად. სტარტზე დარჩენილი შეფერილი ზოლის ელუირება მიმდინარეობდა ნარევით:



სქემა 2.1.1. გვარი Rubus-ის ნაერთთა კვლევის სქემა

მეთანოლი – ძმარმჟავა – წყალი (90:5:5), ელუატს ვაკონცენტრირებდით და ანტოციანების დასაყოფად ვახდენდით აღმავალ ქრომატოგრაფირებას გამხსნელში ჭიანჭველმჟავა – მარილმჟავა – წყალი (5:2:3). მუქად შეფერილი ზოლების ელუირება ხორციელდებოდა ნარევებით: ჭიანჭველმჟავა – მარილმჟავა – წყალი. მიღებული ელუატის დაკონცენტრირების შემდეგ ვახდენდით საკონტროლო, აღმავალ ქრომატოგრაფირებას გამხსნელში ბუთანოლი – ძმარმჟავა – წყალი (5:4:1).



სქემა 2.1.2. ნაყოფის, წვენისა და გამონაწნეხის ანტოციანების კვლევის სქემა

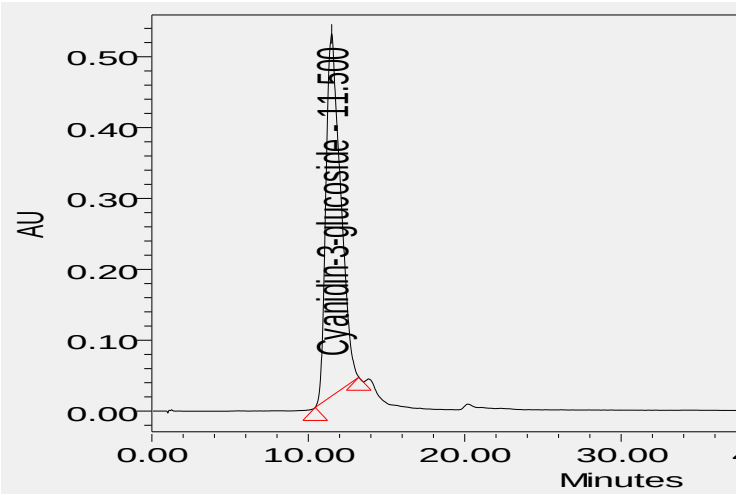
ფლავონოიდების კვლევა - ფლავონოიდური ნაერთების გამოყოფას და ფრაქციონირებას ვახდენდით პოლიამიდის, სილიკაგელის და სეფადექს LH – ის

სვეტებზე, სილიკაგელისა და ცელულოზას თხელ ფენაზე. სვეტისათვის ვიყენებდით პოლიამიდს, ჩეხური წარმოების სილიკაგელს და ცელულოზა ЛК- ს (chemapol). პოლიამიდის ხსნარის სუსპენზირებას ვახდენდით წყალში. სუსპენზია შეგვქონდა მინის სვეტში და ვრეცხავდით წყლით. ფლავონოიდების შემცველ წყლიან ხსნარს ვამატებდით მშრალ პოლიამიდს და დაგვქონდა სვეტზე. ფლავონოიდების დასაყოფად ვიყენებდით პოლიამიდის სვეტს, ელუაციისათვის წყლისა და მეთანოლის ნარევს, რომელშიც მეთანოლის კონცენტრაციას თანდათანობით ვზრდიდით (Дурмишидзе… 1981).

ელუატის ფრაქციების თვისობრივ ანალიზს ვახდენდით ქრომატოგრაფიულ ქაღალდებზე, სილიკაგელის თხელფენოვან ფირფიტებზე Силуфол – 254 (ЧР).

3. მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფის ანტოციანების კვლევა

ანტოციანური პიგმენტების თვისობრივი და რაოდენობრივი კვლევისათვის საანალიზოდ აღებული მაყვლისა და ჟოლოს ნიმუშის - ნაყოფის ექსტრაქციას ვახდენდით 1% მარილმჟავა სპირტით დაბალ ტემპერატურაზე (-18)-(-20^{0}C). მიღებულ ექსტრაქტში ანტოციანების კვლევისთვის ადაპტირებული იქნა მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების (მწსქ) მეთოდი. კვლევის ხანგრძლიობა 45 წთ-ია. ანტოციანების დეტექტირება ხდებობდა 510 ნმ, მოძრავ ფაზას წარმოადგენდა - 5%-იანი ჭიანჭველმჟავა (A) და მეთანოლი (B), ხაზობრივი გრადიენტი. გამხსნელის სიჩქარე - 0,7 მლ/წთ-ში, საკვლევი ნიმუშის რაოდენობა 20 µl (დიასამიძე... 2011ა; დიასამიძე... 2011ბ).



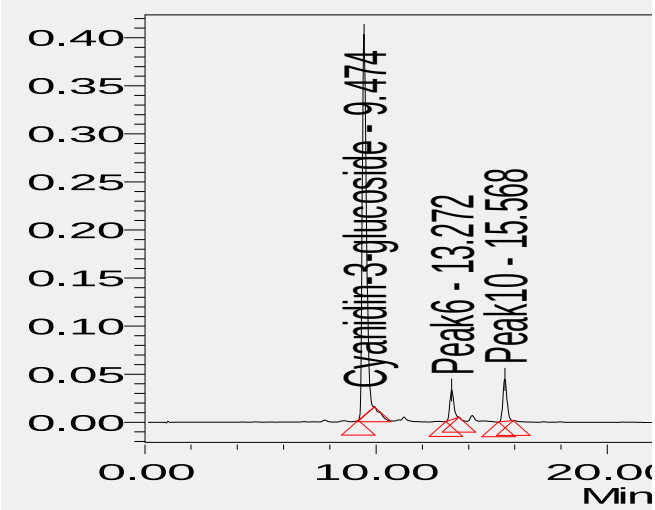
სურათი 3.1. სტანდარტული ციანიდინ-3-გლუკოზიდის ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.1. ციანიდინ-3-გლუკოზიდის ქრომატოგრაფიული დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1	Cyanidin-3-glucoside	9.474	4958509	94.52

კვლევის ამ ეტაპზე ჩვენს მიერ იდენტიფიცირებული იქნა მხოლოდ ერთი - ციანიდინ-3-გლუკოზიდი, დომინანტი ნაერთი - ანტოციანების მთლიანი შემცველობის 94 % (სხვა ავთენტური ნაერთების არ ქონის გამო) (სურათი 3.1, ცხრილი 3.1).

Rubus-ის ყველა სახეობა ანტოციანებს შეიცავს 3-5 პიკის რაოდენობით. განსხვავებაა სახეობებს შორის - Rubus hirtus W. et K.-სა (სურათი 3.4, ცხრილი 3.4) და Rubus anatolicus L.- ში (სურათი 3.5, ცხრილი 3.5) 5 ნაერთია, Rubus caucasicus focke-სა (სურათი 3.2, ცხრილი 3.2) და Rubus saxatilis L. - ის (სურათი 3.7 და ცხრილი 3.7) ნაყოფში სამია და დომინირებს - ციანიდინ-3-გლუკოზიდი. სამწუხაროდ დანარჩენი მინორული ნაერთების იდენტიფიკაცია ვერ მოხერხდა ავთენტური ნაერთების არ ქონის გამო.

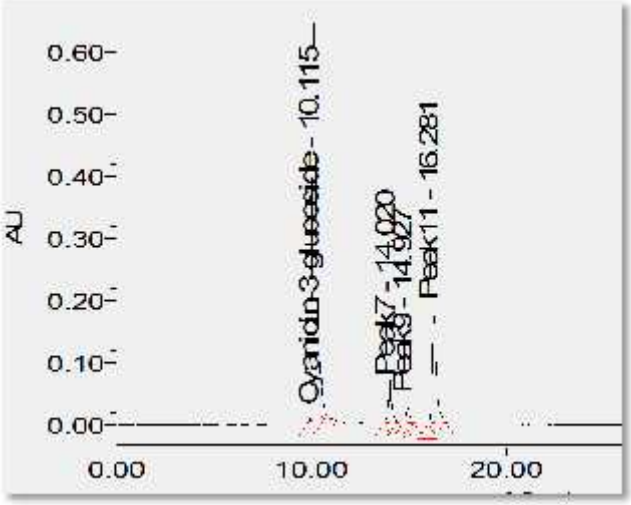


სურათი 3.2. Rubus caucasicus focke მწიფე ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.2. Rubus caucasicus focke მწიფე ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
2	Cyanidin-3-glucoside	9.474	4958509	84.52
6	Peak6	13.272	370880	6.32
10	Peak10	15.568	537616	9.16

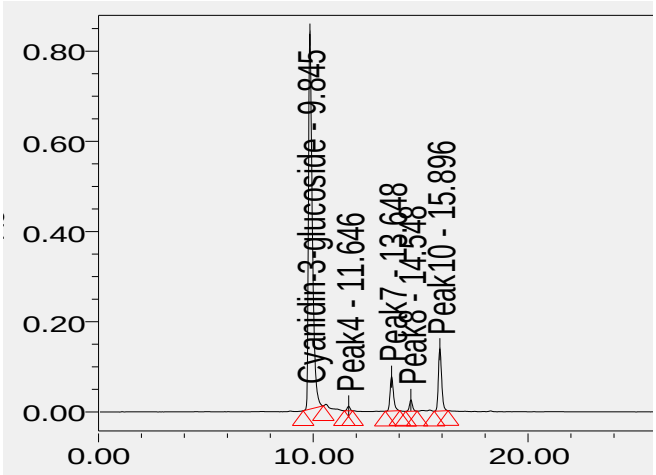
ნაყოფის დამწიფების პარალელურად, ანტოციანების როგორც თვისობრივი, ასევე რაოდენობრივი კვლევისას, დადგენილ იქნა, რომ პიგმენტების რაოდენობა მატულობს დამწიფებისას (სურათი 3.3, 3.5, 3.7, 3.8 და ცხრილი 3.3, 3.5, 3.7, 3.8), მაგრამ თვისობრივი შემადგენლობა უცვლელი რჩება. მსგავსი სურათია ოთხივე სახეობის შემთხვევაში (სურათი 3.2, 3.4, 3.6, 3.9 და ცხრილი 3.2, 3.4, 3.6, 3.9).



სურათი 3.3. Rubus hirtus W. et K. უმწიფარი ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.3. Rubus hirtus W. et K. უმწიფარი ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

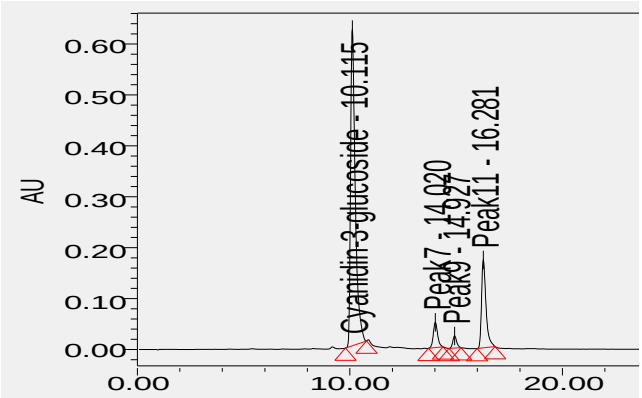
	Name	Retention Time	Area	% Area
2	**Cyanidin-3-glucoside**	10.115	9636260	73.18
11	Peak11	16.281	2530703	19.22



სურათი 3.4. Rubus hirtus W. et K. მწიფე ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.4. Rubus hirtus W. et K. მწიფე ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

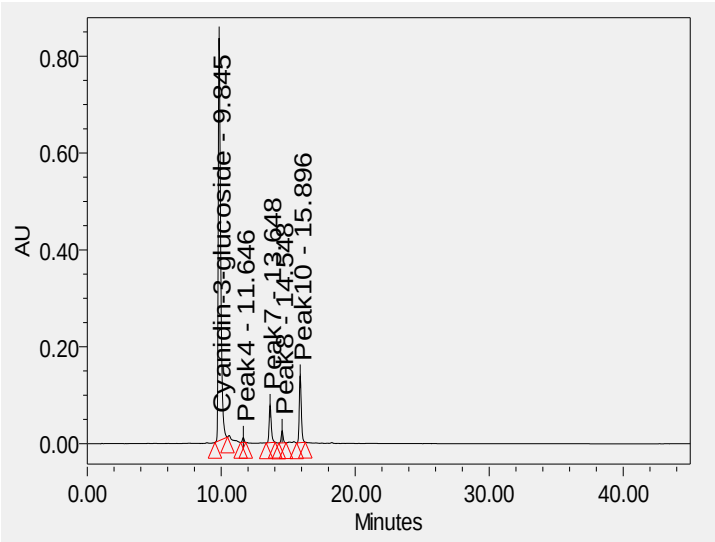
	Name	Retention Time	Area	% Area
2	**Cyanidin-3-glucoside**	9.845	10442198	79.69
7	Peak7	13.648	848073	6.47
10	Peak10	15.896	1473171	11.24



სურათი 3.5. Rubus anatolicus L. უმწიფარი წითელი ფერის ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.5. Rubus anatolicus L. უმწიფარი წითელი ფერის ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1.	**Cyanidin-3-glucoside**	9.996	6756091	**91.60**

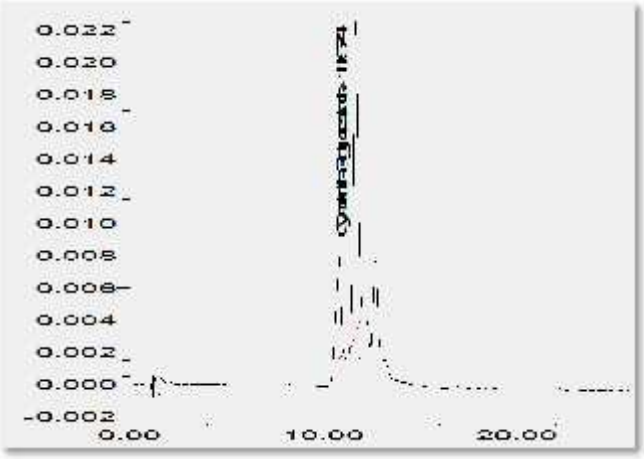


სურათი 3.6. Rubus anatolicus L. მწიფე ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.6. Rubus anatolicus L. მწიფე ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1.	**Cyanidin-3-glucoside**	9.876	6674959	**90.50**

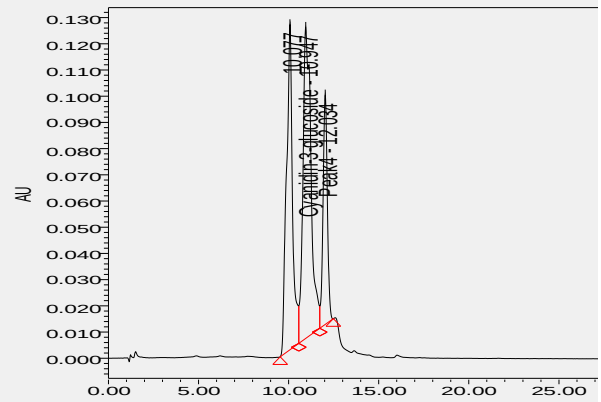
მსგავსი სურათია ჟოლოს ნაყოფშიც. ნაყოფი ძირითადად 2-3 ანტოციანს შეიცავს. ტექნოლოგიური პროცესები მაყვლის ნაყოფის მსგავსია. დომინანტი ანტოციანი აქაც ციანიდინ-3-გლუკოზიდია.



სურათი 3.7. Rubus saxatilis L. უმწიფარი, ვარდისფერი-მწვანე ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.7. Rubus saxatilis L. უმწიფარი, ვარდისფერი-მწვანე ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

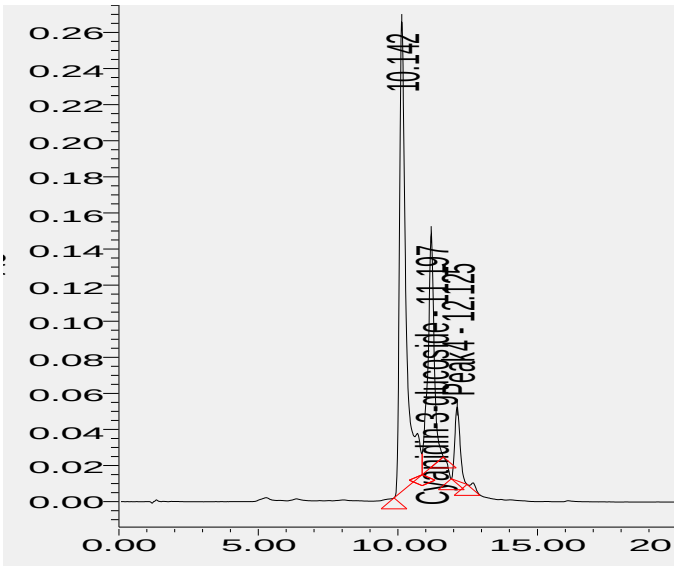
	Name	Retention Time	Area	% Area
1	**Cyanidin-3-glucoside**	11.674	343613	**100.00**



სურათი 3.8. Rubus saxatilis L. უმწიფარი, ვარდისფერი ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.8. Rubus saxatilis L. უმწიფარი, ვარდისფერი ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1	**Cyanidin-3-glucoside**	11.342	985217	**48.12**
2	Peak5	12.433	351068	17.15



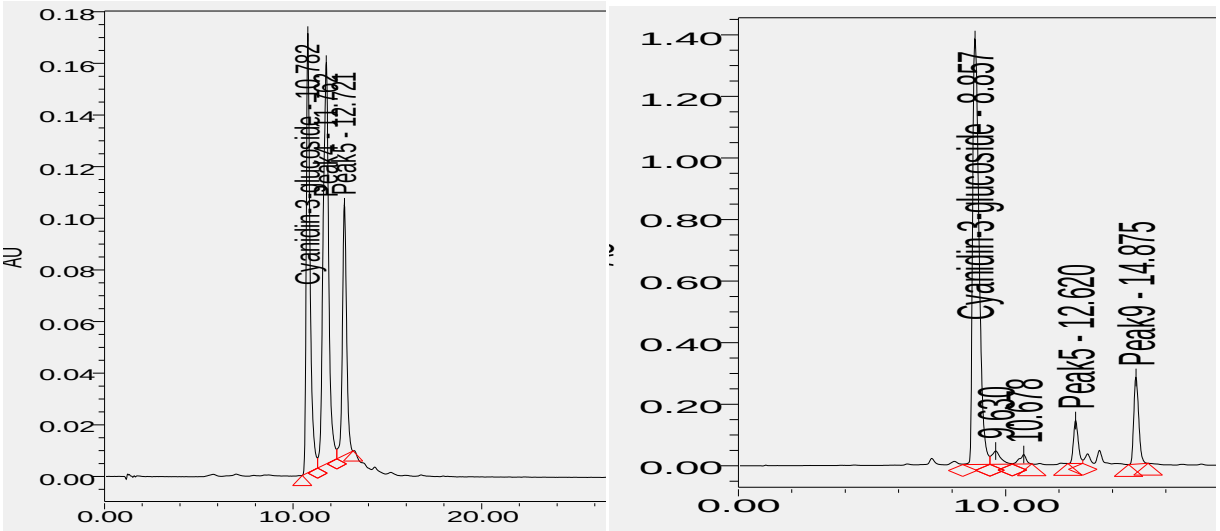
სურათი 3.9. Rubus saxatilis L. მწიფე ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.9. Rubus saxatilis L. ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
3		10.077	2910881	35.91
4	**Cyanidin-3-glucoside**	10.947	3717241	**45.86**
5	Peak4	12.034	1477427	18.23

ანტოციანების შემცველობა ნაყოფის გაყინვის შემთხვევაში პრაქტიკულად უცვლელი რჩება. ნაყოფის გაყინვამ შესაძლებელი გახადა ანტოციანების ქრომატოგრაფირება მოგვეხდინა უფრო მეტი რაოდენობის ნაერთების სეპარირებით (სურათი 3.10, ცხრილი 3.10, 3.11).

ნაყოფის გაყინვისას ანტოციანების შემცველობა 10%-მდე მატულობს. ლიტერატურაში ამის მიზეზად ამ კლასის ნაერთების შებოჭილ მდგომარეობაში არსებობა სახელდება.



სურათი 3.10. Rubus caucasicus focke და Rubus saxatilis L. გაყინული ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

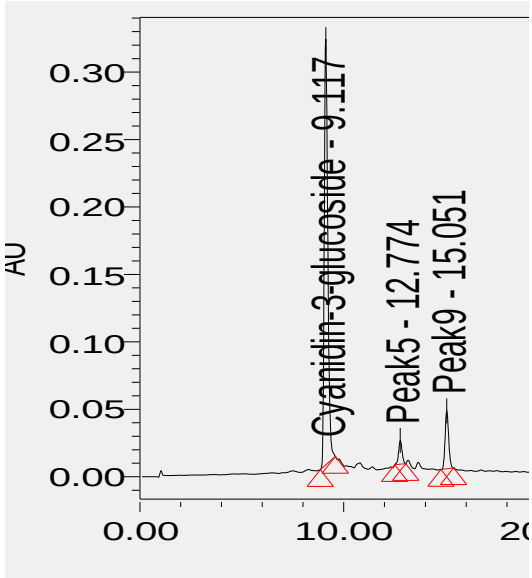
ცხრილი 3.10. Rubus caucasicus focke გაყინული ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

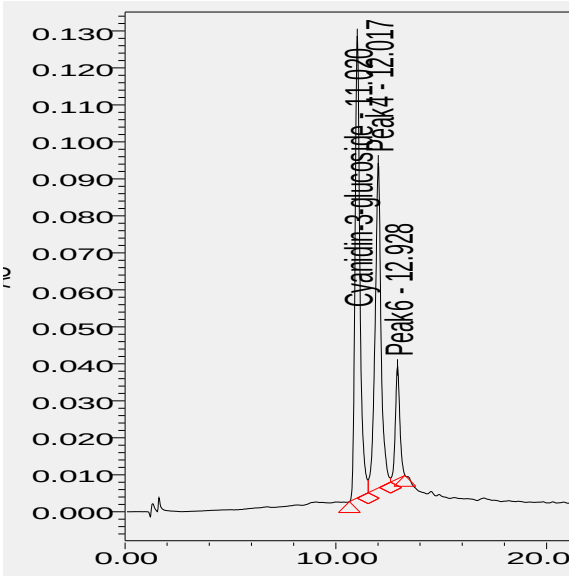
	Name	Retention Time	Area	% Area
3	**Cyanidin-3-glucoside**	8.857	23384071	**77.31**
7	Peak5	12.620	1716983	5.68
11	Peak9	14.875	3618432	11.96

ცხრილი 3.11. Rubus saxatilis გაყინული ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
3	**Cyanidin-3-glucoside**	10.782	2398931	**33.83**
4	Peak4	11.762	3201843	45.16
5	Peak5	12.721	1489490	21.01

ნაყოფის თერმული გაშრობა კი უარყოფითად მოქმედებს ანტოციანებზე (სამწუხაროდ ჩვენ ვერ მოვახერხეთ შრობა კრიოგენული ტექნოლოგიების გამოყენებით), მცირდება როგორც თვისობრივი, ასევე რაოდენობრივი შემცველობა (სურათი 3.11, ცხრილი 3.12, 3.13).





სურათი 3.11. Rubus caucasicus focke და Rubus saxatilis L. გამშრალი ნაყოფის ანტოციანების ქრომატოგრამა

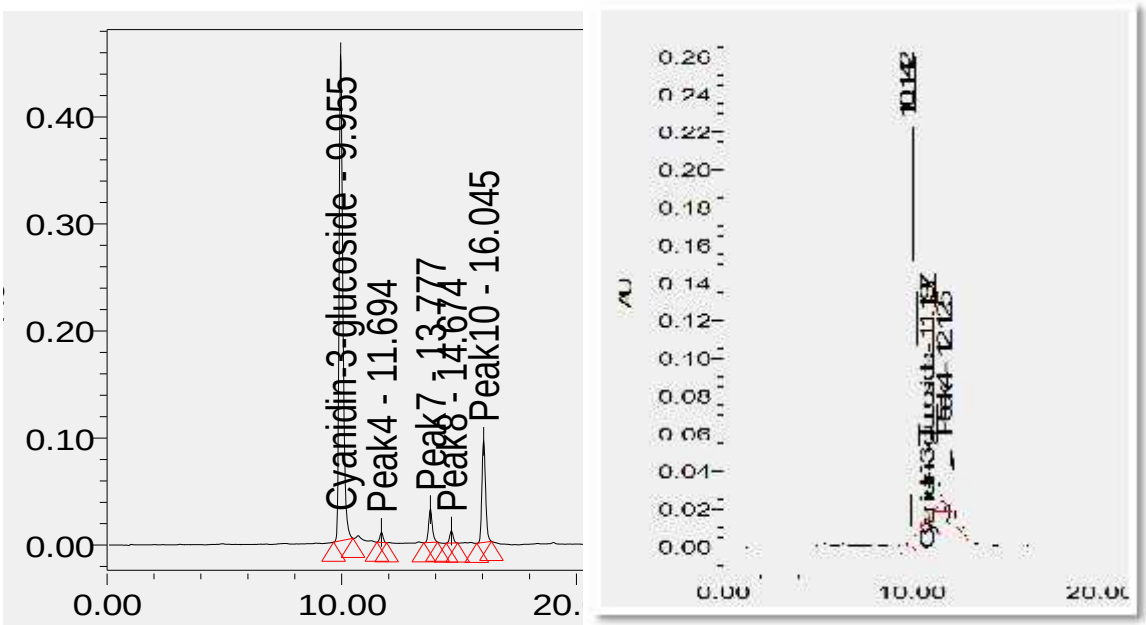
ცხრილი 3.12. Rubus caucasicus focke გამშრალი ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
2	**Cyanidin-3-glucoside**	9.117	3817059	**84.01**
9	Peak9	15.051	520045	11.45

ცხრილი 3.13. Rubus saxatilis L. გამშრალი ნაყოფის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
3	**Cyanidin-3-glucoside**	11.020	2033623	**48.18**
4	Peak4	12.017	1737962	41.17

ნაყოფიდან წვენის მიღებისას წვენში ანტოციანების დაახლოებით 25 - 30% გადადის. წვენის დაკონცენტრირებით ანტოციანების შემცველობა პირდაპირპროპორციულად იზრდება. თვისობრივი ცვლილებები ანტოციანების შემცველობაში არ აღინიშნება (სურათი 3.14 და ცხრილი 3.18).



სურათი 3.12. Rubus caucasicus focke და Rubus saxatilis L. წვენის ანტოციანების ქრომატოგრამა

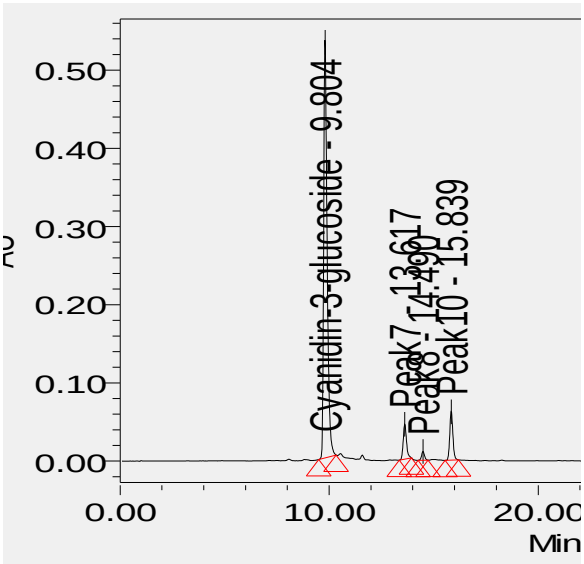
ცხრილი 3.14. Rubus caucasicus focke ნაყოფის წვენის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

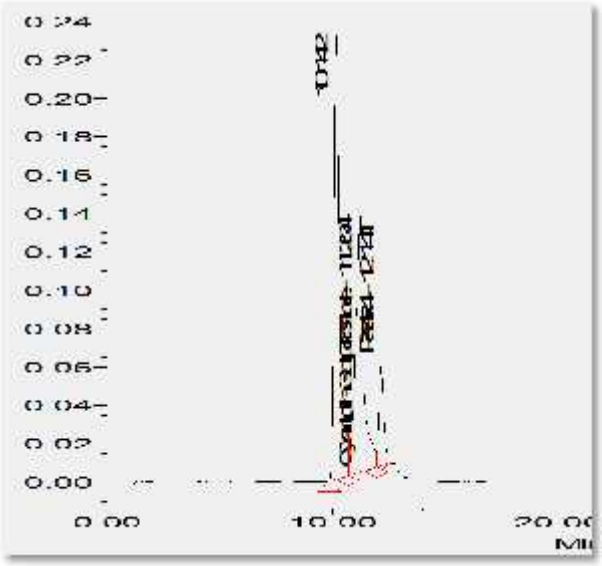
	Name	Retention Time	Area	% Area
2	**Cyanidin-3-glucoside**	9.955	5112739	**76.44**
7	Peak7	13.777	343364	5.13
10	Peak10	16.045	1026381	**15.35**

ცხრილი 3.15. Rubus saxatilis L. ნაყოფის წვენის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
3		10.142	4303198	62.62
4	**Cyanidin-3-glucoside**	11.197	2038647	**29.67**
5	Peak4	12.125	529823	7.71

ნაყოფის გამონაწნეხში (სურათი 3.13 და ცხრილი 3.16, 3.17) ანტოციანების ნარჩენი საკმაოდ მნიშვნელოვანი რაოდენობა საშუალებას იძლევა იგი გამოყენებული იქნას ბუნებრივი საღებავის მისაღებად. კონცენტრატიდან წარმოებული სტერილიზირებული წვენი ფაქტობრივად ინარჩუნებს ანტოციანებს უცვლელად (სურათი 3.12, 3.15, 3.16 და ცხრილი 3.14, 3.15, 3.19, 3.20).





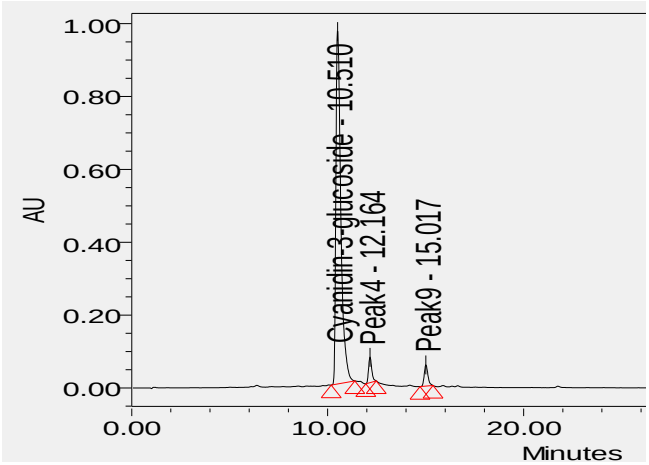
სურათი 3.13. Rubus caucasicus focke და Rubus saxatilis L. ნაყოფის გამონაწნეხის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.16. Rubus caucasicus focke ნაყოფის გამონაწნეხის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
2	**Cyanidin-3-glucoside**	9.804	6190833	**83.18**
7	Peak7	13.617	490491	6.59
10	Peak10	15.839	651507	8.75

ცხრილი 3.17. Rubus saxatilis L. ნაყოფის გამონაწნეხის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

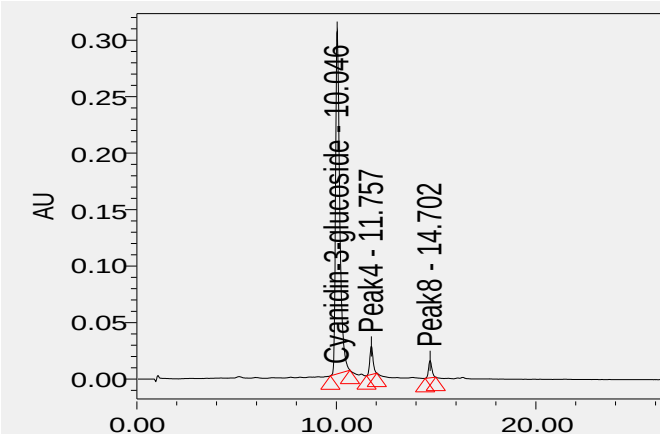
	Name	Retention Time	Area	% Area
3		10.142	3969070	48.27
4	**Cyanidin-3-glucoside**	11.204	3492164	**42.47**
5	Peak4	12.141	760891	9.25



სურათი 3.14. Rubus caucasicus focke ნაყოფის წვენის კონცენტრატის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.18. Rubus caucasicus focke ნაყოფის წვენის კონცენტრატის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

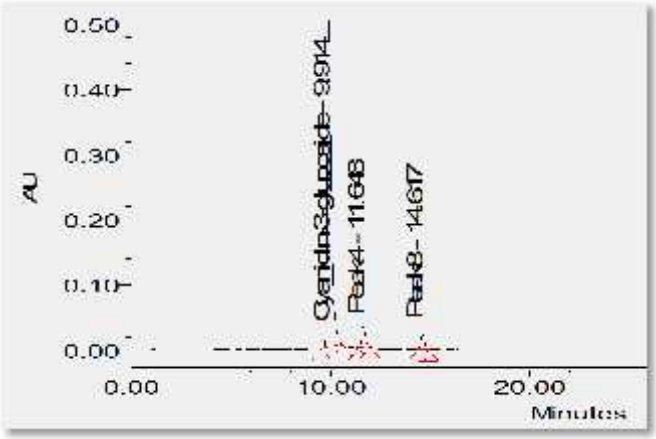
	Name	Retention Time	Area	% Area
3	**Cyanidin-3-glucoside**	10.510	17199870	**91.76**
4	Peak4	12.164	789523	4.21
9	Peak9	15.017	755985	4.03



სურათი 3.15. Rubus caucasicus focke წვენის საფუძველზე დამზადებული 25%-იანი ნატურალობის სასმელის ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.19. Rubus caucasicus focke წვენის საფუძველზე დამზადებული 25%-იანი ნატურალობის სასმელის ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
2	**Cyanidin-3-glucoside**	10.046	4475642	**90.72**
4	Peak4	11.757	282738	5.73
8	Peak8	14.702	175293	3.55



სურათი 3.16. Rubus caucasicus focke წვენის საფუძველზე დამზადებული 25%-იანი ნატურალობის სასმელის (გაცხელება 80-90^{0}C-ზე) ანტოციანების ქრომატოგრამა

ცხრილი 3.20. Rubus caucasicus focke წვენის საფუძველზე დამზადებული 25% -იანი ნატურალობის სასმელის (გაცხელება 80-90^{0}C-ზე) ანტოციანების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
2	**Cyanidin-3-glucoside**	9.914	6700774	**90.85**
4	Peak4	11.648	368239	4.99
8	Peak8	14.617	306482	4.16

Rubus - ის ოთხივე სახეობაში (Rubus caucasicus focke, Rubus hirtus W. et K., Rubus anatolicus L. და Rubus saxatilis L.) განსაზღვრულ იქნა ანტოციანური პიგმენტების რაოდენობრივი შემცველობა ნაყოფის დამწფების პარალელურად.

როგორც კვლევებმა აჩვენა, ანტოციანების რაოდენობა მატულობს და მაქსიმუმს აღწევს ნაყოფის სრული სამომხმარებლო სიმწიფის პერიოდში, კერძოდ უმწიფარ ვარდისფერი ფერის ნაყოფში შეადგინა - 173,15±5,19 — 246,18±7,39 მგ/კგ, უმწიფარი წითელი ფერის ნაყოფში - 987,66±29,63 — 1295,52±38,86 მგ/კგ და სრული სიმწიფის პერიოდში - 1493,54±44,81 — 1639,96±49,10 მგ/კგ, მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით (Diasamidze... 2012; Diasamidze... 2013).

ჟოლოს - Rubus saxatilis L. შემთხვევაში კი შედეგები ასეთია: უმწიფარ ღია ვარდისფერი ფერის ნაყოფში - 230,13±6,9 მგ/კგ, უმწიფარ ვარდისფერი ფერის ნაყოფში - 375,07±11,25 მგ/კგ და სრული სიმწიფის პერიოდში - 1248,92±37,47 მგ/კგ, მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით.

ანტოციანების შემცველობა Rubus-ის ნაყოფში ვეგეტაციის შესაბამისად

ცხრილი 3.21.

ნიმუშის აღების ადგილი	მაყვალის ნაყოფი	ანტოციანები მგ/კგ-ში 3% HCl 40% C_2H_5OH	
		ნედლ მასაზე	მშრალ მასაზე
Rubus caucasicus focke (შუახევის რაიონი)	უმწიფარი ვარდისფერი	41,9±1,26	246,18±7,39
	უმწიფარი წითელი	193,78±5,81	1295,52±38,86
	მწიფე შავი	278,9±8,37	1639,96±49,19
Rubus anatolicus L. (ხელვაჩაურის რაიონი)	უმწიფარი ვარდისფერი	38,3±1,15	173,15±5,19
	უმწიფარი წითელი	157,55±4,73	987,66±29,63
	მწიფე შავი	261,37±7,84	1588,26±47,65
Rubus caucasicus focke (ქობულეთის რაიონი)	უმწიფარი ვარდისფერი	31,48±0,94	231,84±6,96
	უმწიფარი წითელი	146,9±4,41	1213,07±36,39
	მწიფე შავი	241,55±7,25	1493,54±44,81
Rubus hirtus W. et K. (ქობულეთის რაიონი)	უმწიფარი ვარდისფერი	32,05 ±0,96	230,13±6,9
	უმწიფარი წითელი	147,93±4,44	1211,06±36,33
	მწიფე შავი	246,34±7,39	1606,58±48,20
Rubus saxatilis L. (ბათუმის ბოტანიკური ბაღი)	უმწიფარი ღია ვარდისფერი	21,15±0,63	142,11±4,26
	უმწიფარი ვარდისფერი	52,89±1,59	375,07±11,25
	მწიფე ჟოლოსფერი	150,08±4,5	1248,92±37,47

მაყვლის სახეობებს Rubus caucasicus focke, Rubus hirtus W. et K.,. და Rubus anatolicus L. შორის ანტოციანების რაოდენობის მიხედვით სხვაობა მცირეა, მაგრამ როგორც ჩანს ეკოლოგიური ფაქტორი გავლენას ახდენს პიგმენტების დაგროვებაზე. ანტოციანები შედარებით მეტი რაოდენობითაა შუახევის ტერიტორიაზე აღებულ ნიმუშში.

4. მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფისა და ფოთლის ფლავონოიდების კვლევა

4.1. მაყვლის ნაყოფიდან ფლავანოიდური ნაერთების ფრაქციონირება და გამოყოფა

ფლავონოიდების დასაყოფად ვიყენებდით პოლიამიდის სვეტს, ელუაციისათვის წყლისა და მეთანოლის ნარევს, რომელშიც მეთანოლის კონცენტრაციას თანდათანობით ვზრდიდით. ელუატის ფრაქციების თვისობრივ ანალიზს ვახდენდით ქრომატოგრაფიულ ქაღალდებზე, სილიკაგელის თხელფენოვან ფირფიტებზე Силуфол – 254 (ЧР).

სილიკაგელის ფირფიტას წინასწარ ვააქტიურებდით 110^{0}C 1 სთ – ის განმავლობაში. ქაღალდზე და თხელ შრეზე ქრომატოგრაფირების დროს ვიყენებდით გამხსნელთა შემდეგ სისტემებს:

1. ქლოროფორმი – მეთანოლი – წყალი 26:14:3
2. ეთილაცეტატი – მეთანოლი 9:1
3. ბუთანოლი – ძმარმჟავა – წყალი 40:12:28
4. ბუთანოლი – ძმარმჟავა – წყალი 4:1:5
5. 2 % -იანი ძმარმჟავა
6. 15% -იანი ძმარმჟავა
7. ფენოლი გაჯერებული წყლით
8. ძმარმჟავა – მარილმჟავა – წყალი 5:2:3
9. ჭიანჭველამჟავა – მარილმჟავა – წყალი 5:2:3
10. ბუთანოლი – პირიდინი – წყალი 6:4:3
11. ბუთანოლი – ბენზოლი – პირიდინი - წყალი 5:1:3:3

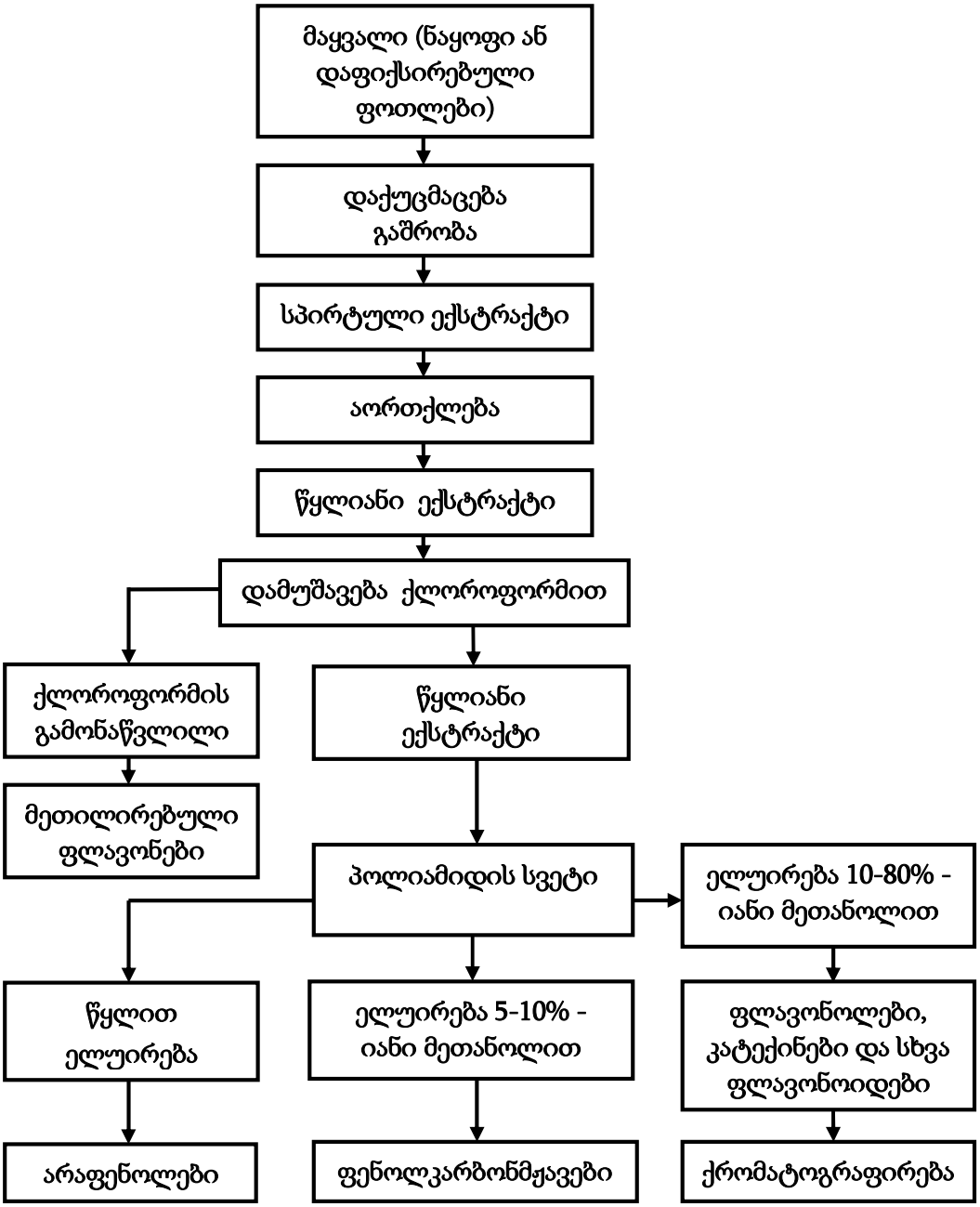
ფლავონოიდების აღმოჩენის მიზნით, ქრომატოგრამებს გაშრობის შემდეგ ვაკვირდებოდით ულტრაიისფერ შუქზე, ალუმინის ქლორიდის 1 % -იანი ხსნარით ეთანოლში დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ (ფლავონოიდები იძლევიან ყვითელ შეფერილობას). შემდგომში ქრომატოგრამას ვასხურებდით ვანილინის 1%-იან ხსნარს კონცენტრირებულ მარილმჟავაში (კატექინები და ლეიკოანტოციანები იძლევიან ნათელ წითელ შეფერვას). ერთნაირი

შემადგენლობის მქონე ფრაქციებს ვაერთიანებდით, ვაორთქლებდით ვაკუუმში 40-50^0 C, რის შემდეგ ვატარებდით დამატებდით ქრომატოგრაფირებას და ვახდენდით ქრომატოგრაფიულად ერთგვაროვანი ნაერთების გადაკრისტალებას. გამოყოფილი ნაერთების იდენტიფიკაციისათვის ვიყენებდით ანალიზის შემდეგ ფიზიკო – ქიმიურ მეთოდებს:

მჟავური ჰიდროლიზი. საკვლევი ნივთიერების 2 მგ – ს ვაცხელებდით 1 მლ 2N მარილმჟავასთან ერთად წყლის აბაზანაზე 1 სთ – ის განმავლობაში. ჰიდროლიზის შემდეგ გაცივებული ნარევიდან ვახდენდით აგლიკონის კრისტალების გამოფილტვრას. ფილტრატს ვაშრობდით და ვახდენდით ნახშირწყლების იდენტიფიცირებას ქაღალდის ქრომატოგრაფირების მეთოდით გამხსნელთა სისტემაში: ბუთანოლი – პირიდინი – წყალი (6:4:3) და ბუთანოლი – ბენზოლი – პირიდინი - წყალი (5:1:3:3). ქრომატოგრაფირების შემდეგ ქრომატოგრამებს ვაშრობდით და ვასხურებდით ანილინფტალატის რეაქტივს, შესხურების შემდეგ ქრომატოგრამებს ვათავსებდით 105^0 C 5 წთ – ის განმავლობაში. ამ დროს შაქრები მჟღავნდებიან ყავისფერ და ვარდისფერ ლაქებად.

აგლიკონის ქრომატოგრაფირებას ვახდენდით სილიკაგელის ფირფიტაზე გამხსნელთა სისტემაში: ბენზოლი – მეთანოლი (4:1), ეთილაცეტატი – მეთანოლი (9:1), ქლოროფორმი – მეთანოლი – მეთილეთილკეტონი (12:2:1) (Ермакова 1987).

შაქროვანი ნაშთის ფლავონოლ – აგლიკონის მოლეკულასთან მიერთება მე-3 მდგომარეობაში განვსაზღვრეთ აზოტმჟავა ცირკონილთან და ლიმონმჟავასთან რეაქციების მიხედვით.



სქემა 4.1.1. მაყვლის ფენოლური ნაერთების კვლევის სქემა

ფლავონოლ-3–გლიკოზიდს 1 მგ-ის რაოდენობით ვხსნიდით 10 მლ მეთანოლში, ვამატებდით 1 მლ აზოტმჟავა ცირკონილის და ლიმონმჟავას მეთანოლიან ხსნარებს. ხსნარს ვანზავებდით წყლით 50 მლ–მდე. უარყოფითი რეაქცია (ხსნარი რჩება გამჭირვალე) მიუთითებს იმაზე, რომ ხსნარში ფლავონოლია, რომელსაც მესამე მდგომარეობაში ჩანაცვლებული აქვს შაქროვანი

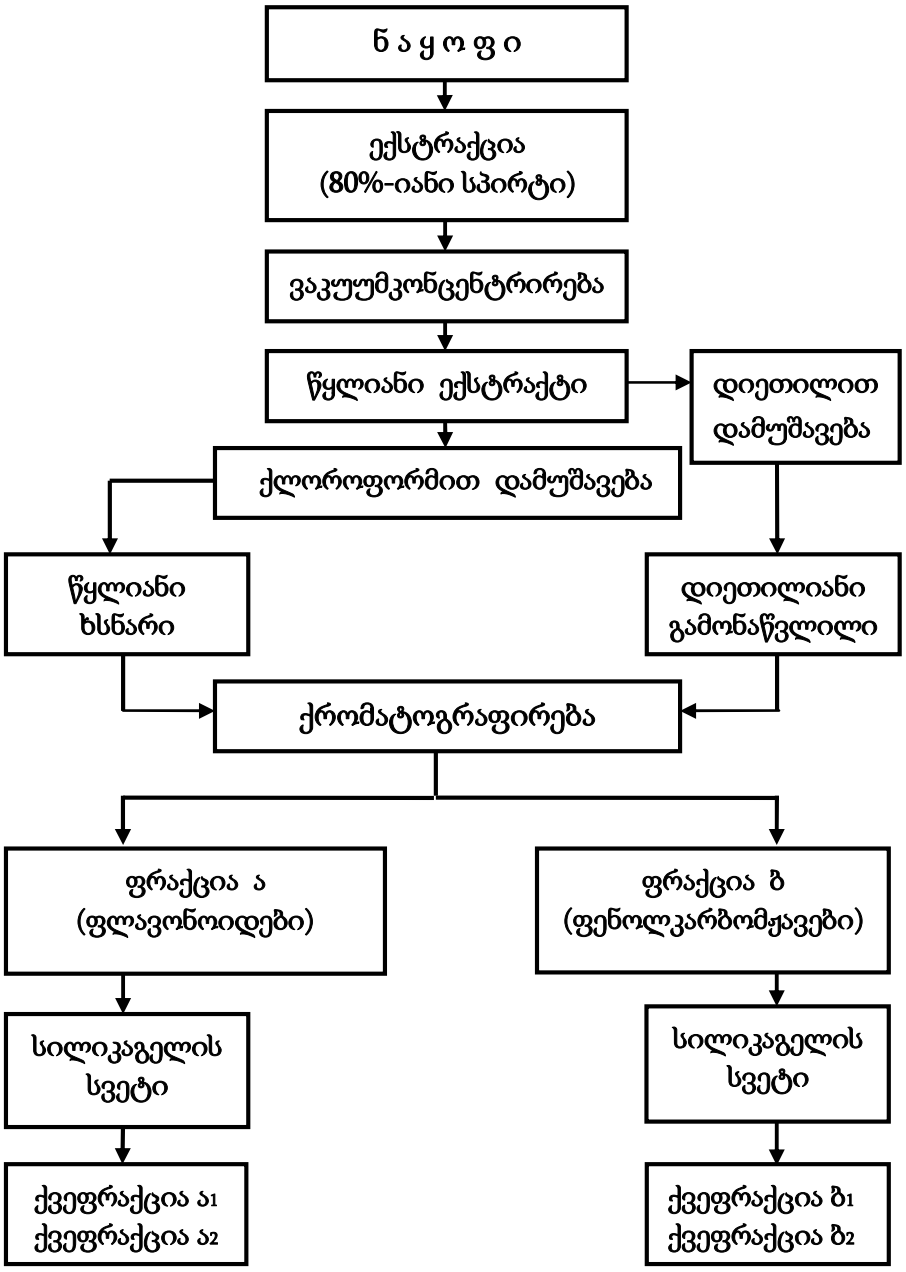
ნაშთი. დადებითი რეაქცია (ხსნარი იფერება ინტენსიურად ყვითლად) მიუთითებს იმაზე, რომ ფლავონოლს მე -3 მდგომარეობაში გააჩნია თავისუფალი ჰიდროქსილის ჯგუფი.

ფლავონოიდების სტრუქტურის დასადგენად ვიყენებდით უ.ი. სპექტროსკოპიას დიაგნოსტიკური დამატებებით, ფლავონოიდთა ძირითადი კლასების სპექტრები მეთანოლში იძლევა შთანთქმის ორ მაქსიმუმს: 240-285 ნმ-ზე, რომელიც დაკავშირებულია A ბირთვის შთანთქმასთან და 300-350 ნმ-ზე - B ბირთვის შთანთქმასთან.

ფლავონოიდების ყოველი კლასი ხასიათდება ძირითადი და დამატებითი მაქსიმუმებით. ლიტერატურაში მრავლადაა ცნობილი და ნაპოვნი ემპირიული დამოკიდებულება ფლავონოიდის სპექტრალურ მახასიათებლებსა და სტრუქტურას შორის.

დიაგნოსტიკური დამატებები („გადახრის რეაგენტები“), რომლებიც გავლენას ახდენენ ქრომოფორულ სისტემაზე, გვაძლევენ საშუალებას ფლავონოიდებში განვსაზღვროთ ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფების განლაგება A და B ბირთვებში. მაგალითად, ფლავონების და ფლავონოლების სპექტრებში, რომლებიც შეიცავენ ჰიდროქსილს ჯგუფს ნახშირბადის C-4 ატომთან, ნატრიუმის მეთილატთან იწვევს ბატოქრომულ გადახრას I ზოლთან 45-65 ნმ-ზე. ფლავონოიდების C-7 ატომთან ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობის აღმოჩენა ხდება ნატრიუმის აცეტატის დამატებისას II ზოლთან მცირე ბატოქრომული გადახრით (5-20 ნმ). ორთო-დიოქსიჯგუფების არსებობა ფლავონების და ფლავონოლების B ბირთვში შეიძლება დავადგინოთ 12-36 ნმ-ით ბატოქრომული გადახრით ბორის მჟავას (H_3BO_3) დამატებისას. ალუმინის ქლორიდის დამატებისას I ზოლში ბატოქრომული გადახრა 35 - 55 ნმ მიუთითებს ფლავონოლების და ფლავონოლ-3-გლიკოზიდების მოლეკულის მე-5 ატომთან თავისუფალი ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობაზე, ამასთან ეს გადახრა არ იცვლება მარილმჟავას დამატებით. ამით შეიძლება განვასხვავოთ 3-გლიკოზიდები აგლიკონებისაგან.

ულტრაიისფერ სპექტრს ვიღებდით სპექტროფოტომეტრზე Waters (USA). კომპლექსწარმომქმნელ და მაიონიზირებელ საშუალებად ვიყენებდით $AlCl_3$-ის 10 %-იან ხსნარს მეთანოლში (1 წვეთი 2,5 მლ–ში, სპექტრს ვიღებდით 5 წუთის შემდეგ), მარილმჟავას განზავებულ ხსნარს (50 მლ HCl 100 მლ წყალში, 3 წვეთი 2,5 მლ-ში) და გალღობილი ნატრიუმის აცეტატის გაჯერებულ ხსნარს მეთანოლში (13 წვეთი 2,5 მლ–ში სპექტრს ვიღებდით 10 წთ – ის შემდეგ).

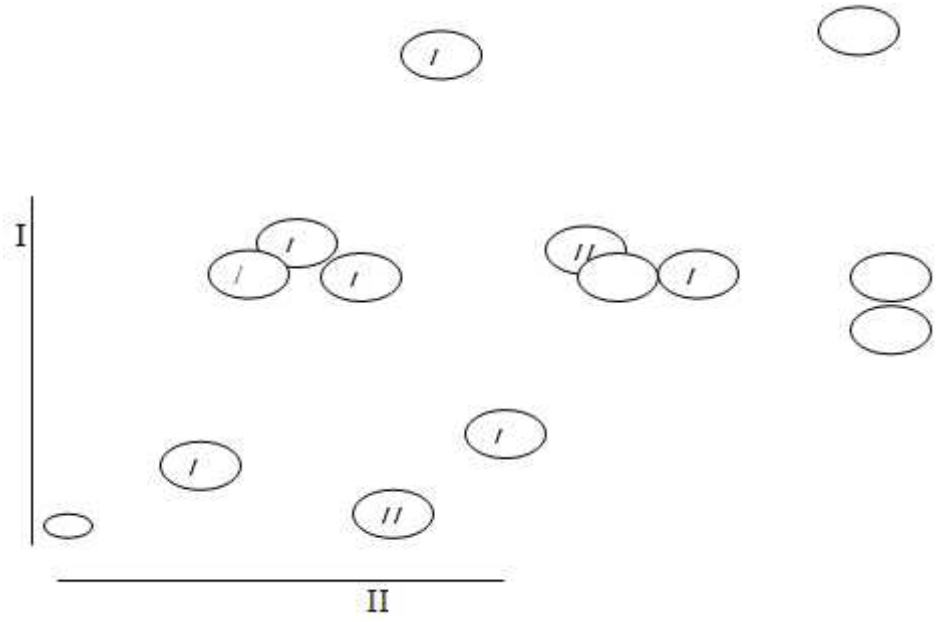


სქემა 4.1.2. მაყვლის ნაყოფიდან ფლავონოიდური ნაერთების ფრაქციონირებისა და გამოყოფის სქემა

აგრეთვე ფრაქციებს ვამოწმებდით ქრომატოგრაფიულად თხელფენოვანი ქრომატოგრაფირების საშუალებით (სილიკაგელი). ფლავონოიდების ელუაციისათვის ვიყენებდით ქლოროფორმს, შემდეგ კი ქლოროფორმში მეთანოლის მზარდ კოცენტრაციებს.

მივიღეთ 2 ქვეფრაქცია: ა1 და ა2. შესაბამისად ნივთიერება 1 და ნივთიერება 2. მიღებული ნაერთების გადაკრისტალების შემდგომ ხდებოდა ამ ნაერთების შემდგომი კვლევა.

ფრაქცია ბ-ს მეთანოლში გახსნის შემდეგ, ვამატებდით სილიკაგელს. ვახდენდით მის შრობას და მიღებულ მასას ვათავსებდით სილიკაგელის სვეტში. სვეტს ვრეცხავდით ეთილაცეტატით, ფლავონოიდების ელუირება მიმდინარეობდა მეთანოლის მზარდი კონცენტრაციით ეთილაცეტატში.



სურათი 4.1.1. მაყვლის ნაყოფის წყლიანი ექსტრაქტის ორმხრივი ქრომატოგრამა

I მიმართულება: ნ - ბუთანოლი - ძმარმჟავა - წყალი (4 : 1 :5);

II მიმართულება: 2% - იანი ძმარმჟავა.

/ ლაქა $AICI_3$ – თან შეიფერა ყვითლად;

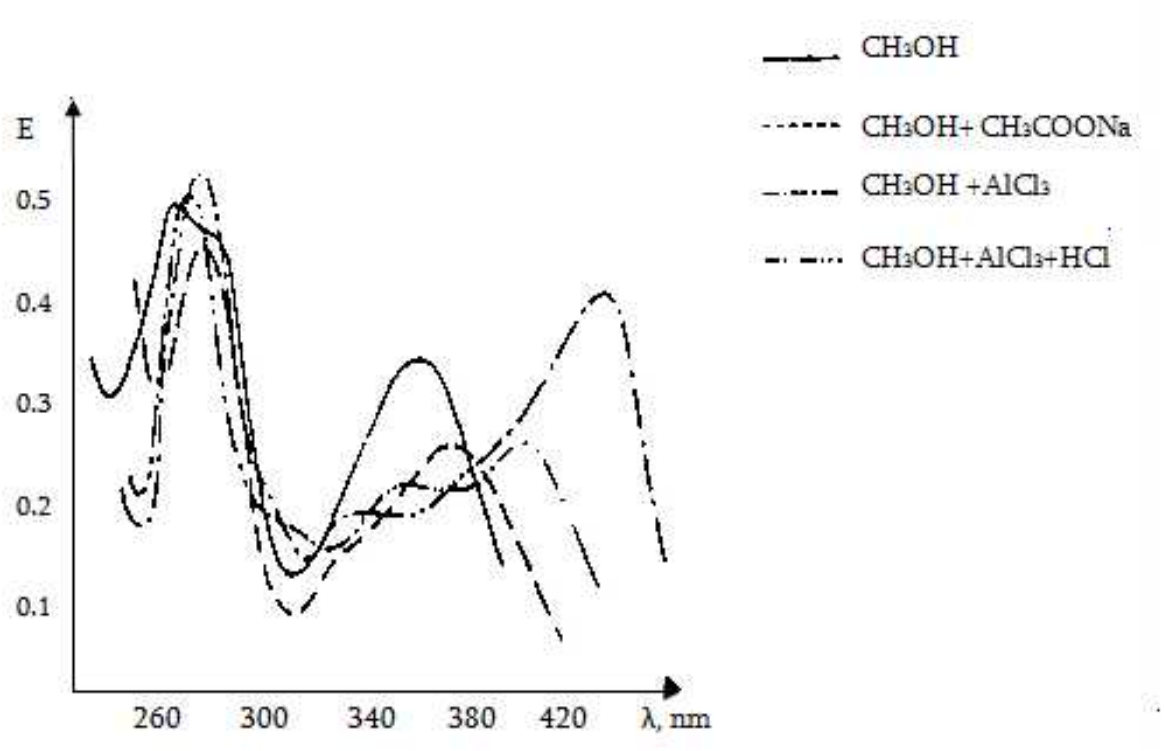
// ლაქა ვანილინის რეაქტივთან შეიფერა ვარდისფრად;

უ.ი. სხივის არეში იძლევა ფლუორესცენციას.

ქვეფრაქცია ბ1-ს ვღებულობდით 1-5%-იანი მეთანოლის ხსნარით ელუაციის შედეგად, იგი შეიცავს ნივთიერება 3-ს. 7-10%-იანი ხსნარი ელუირდება ქვეფრქცია ბ2, რომელიც შეიცავს ნივთიერება 4-ს.

მაყვლის ნაყოფის ექსტრაქტის მრავალჯერადი ქრომატოგრაფირების შედეგად ჩვენს მიერ პირველად იქნა გამოყოფილი: ნივთიერება 1, ნივთიერება 2, ნივთიერება 3, ნივთიერება 4.

ნივთიერება 1 - მჟავური ჰიდროლიზის დროს მიიღება კვერცეტინი და გლუკოზა. Rf - ის მნიშვნელობები,თვისობრივი რეაქციები, მოტანილია ცხრილში 4.1.1. მიღებული შედეგებისა და ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიის მონაცემების (სურათი 4.1.2), საფუძველზე ნივთიერება 1 იდენტიფიცირებულია როგორც კვერცეტინ-3-0-გლუკოზიდი (იზოკვერცეტინი).



სურათი 4.1.2. იზოკვერცეტინის სპექტრი ულტრაიისფერ არეში

ნივთიერება 1-სა და ნივთიერება 2-ის მჟავური ჰიდროლიზის პროდუქტთა იდენტიფიკაცია

ცხრილი 4.1.1.

ნივთიერება	Rf X 100					შეფერილობა ქრომატოგრამაზე			
	1	2	3	4	5	უ.ი.	უ.ი. + NH_4	u.i. + $AlCl_3$	ამონიუმის მოლიბდატი
ნივთიერება 1 აგლიკონი	66	44	38	-	-	ყვითელი	ყვითელი	მოყვითალო-მომწვანო	
შაქარი	-	-	-	22	43				ლურჯი
ნივთიერება 2 აგლიკონი	66	44	38	-	-	ყვითელი	ყვითელი	მოყვითალო-მომწვანო	
შაქარი	-	-	-	22	43				ლურჯი
შაქარი				37	59				ლურჯი
კვერცეტინი	66	44	38	-	-	ყვითელი	ყვითელი	მოყვითალო-მომწვანო	
რამნოზა				37	59				ლურჯი
გლუკოზა	-	-	-	22	43				ლურჯი

1. ბუთანოლი - ძმარმჟავა - წყალი (4:1:5)
2. ძმარმჟავა - მარილმჟავა - წყალი (30:3: 0)
3. ბენზოლი - ძმარმჟავა - წყალი (10:7:3)
4. ბუთანოლი - ბენზოლი - პირიდინი - წყალი (5:1:3:3)
5. წყლით გაჯერებული ფენოლი

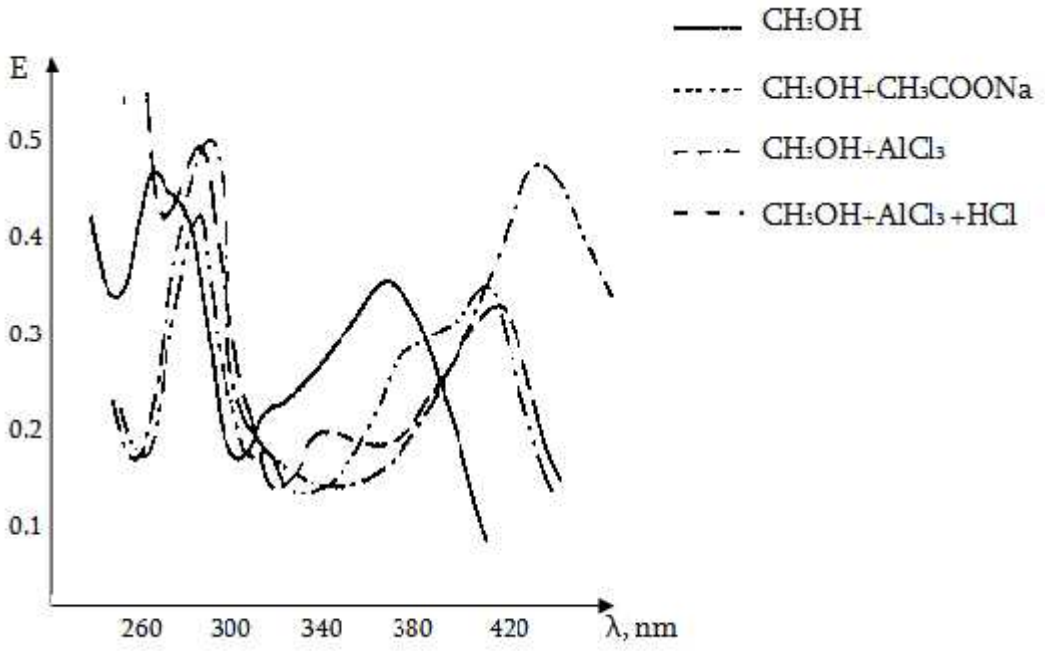
ნივთიერება 2 - მიიღება კრისტალების სახით, იგი კარგად იხსნება მეთანოლში და ეთანოლში. არ იხსნება ქლოროფორმში, დიეთილის ეთერში. ფერადი რეაქციები და ქრომატოგრაფიული მონაცემები მოცემულია ცხრილში 4.1.2.

ფლავონოიდების ფიზიკო-ქიმიური და ქრომატოგრაფიული დახასიათება

ცხრილი 4.1.2.

ნივთიერების დასახელება	ლღობის ტემპერატურა	ულტრაიისფერი სპექტოსკოპია						ქაღალდის ქრომატოგრამა					
		შთანთქმის ზონა	მაქს (ნმ)		(ნმ)	მაქს	(ნმ)	Rf * 100		შეფერილობა ქაღალდზე			
			მეთანოლი	მეთანოლი $AlCl_3$		მეთანოლი + CH_3COONa		ბ.წ.ძ.	2%-იანი ძმარმჟავა	უ.ი.	უ.ი. + NH_4	უ.ი. + $AlCl_3$	$FeCl_3$
ნივთიერება 1	189-190	I	360	437	+77	401	-36	44	50	ყავისფერი	ყვითელი	ყვითელი	მომწვანო-რუხი
		II	257	-	-	-	-						
ნივთიერება 2	178-181	I	348	400	+52	400	0	45	49	,,	,,	ნათ. ყვითელი	,,
		II	266	-	-	-	-						
აგლიკონი ნივთიერება 1	173-175	I	350	399	+49	399	0	56	39	,,	,,	,,	,,
		II	266	-	-	-	-						
აგლიკონი ნივთიერება 2	277-281	I	369	430	+61	400	-30	67	-	ყვითელი	ყვითელი	ნათ. ყვითელი	,,
		II	263	-	-	-	-						
კვერცეტინი	278-280	I	365	424	+59	424	-28	65	-	,,	,,	,,	,,
		II	268	-	-	-	-						

აგლიკონი და შაქაროვანი ნივთიერებები წარმოიქმნება ნივთიერებების მჟავური ჰიდროლიზის შედეგად. ავთენტურ ნიმუშთან მათი Rf-ის შედარებით და ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიის მონაცემები (სურათი 4.1.3) კომპლექსწარმომქმნელ და მაიონიზირებელ რეაგენტებთან რეაქციის მიხედვით აგლიკონი იდენტიფიცირებული იქნა როგორც 3, 3', 4', 5, 7-პენტაოქსიფლავონილი (კვერცეტინი), ხოლო ნახშირწყალი კი იგივე მეთოდით, როგორც - გლუკოზა და - რამნოზა. გლუკოზა და რამნოზა წარმოქმნიან ბიოზას, გლუკოფურანოზილ (1 – 6) - რამნოპირანოზა.



რუთინი

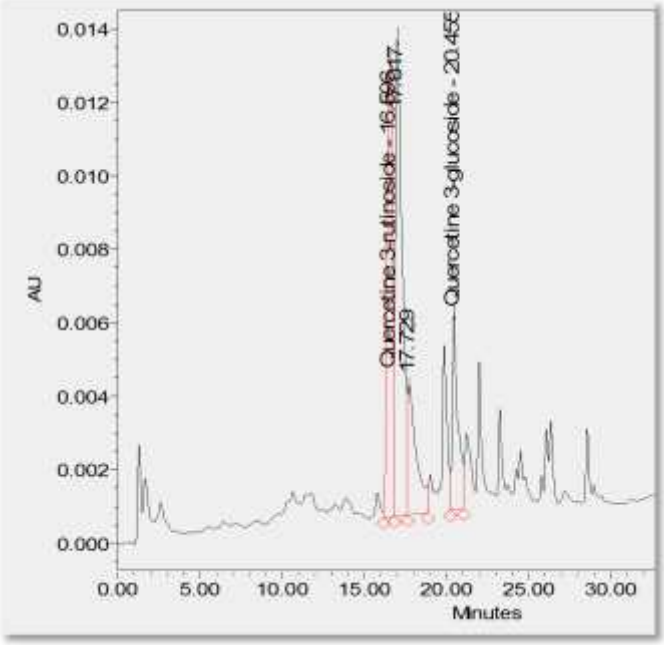
სურათი 4.1.3. რუთინის სპექტრი ულტრაიისფერ არეში

მიღებული მონაცემები გვიჩვენებს, რომ ნივთიერება 2 წარმოადგენს კვერცეტინ 3 – 0 - გლუკოზილ (1-6) - რამნოზიდს (რუთინი).

მიღებული შედეგებით შეიძლება დავასკვნათ რომ მაყვლის ნაყოფში ფლავონოლების ფრაქციონირებითა და გამოყოფით იდენტიფიცირებულ იქნა კვერცეტინ-3-0-გლუკოზიდი (იზოკვერცეტინი) და კვერცეტინ 3 – 0 - გლუკოზილ (1-6) - რამნოზიდი (რუთინი).

4.2. Rubus--ის ნაყოფსა და ფოთოლში ფლავონოიდების კვლევა მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირებით

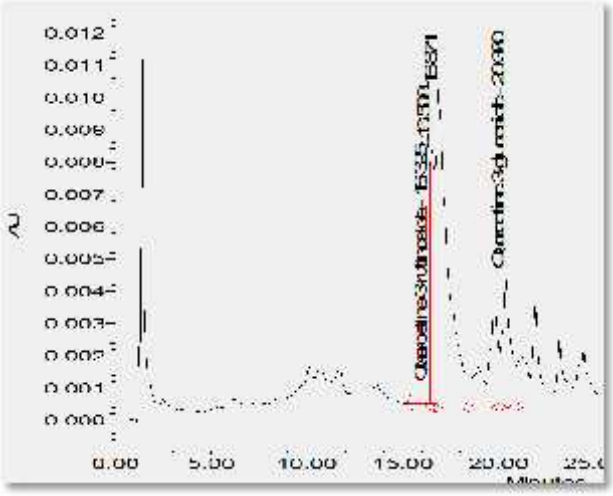
მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფები, სიმწიფის პერიოდში, არ გამოირჩევიან ფლავონოიდური გლიკოზიდების მაღალი შემცველობით, თუმცა თვისობრივი თვალსაზრისით საკმაოდ მრავალფეროვნად არიან წარმოდგენილი. Rubus saxatilis L.-ის ნაყოფში 370 ნმ-ზე სულ მცირე 8 ნაერთს აქვს შთანთქმა. მათ შორის შესაძლებელი გახდა ავთენტური ნაერთების გამოყენებით კვერცეტინ-3-გლუკოზიდის და კვერცეტინ-3-რუთინოზიდის იდენტიფიცირება (დიასამიძე... 2011ა). აღსანიშნავია, რომ ეს ნაერთები მნიშვნელოვან ცვლილებას განიცდიან მცენარის ზრდა-განვითარების დროს. უმწიფარ მწვანე ნაყოფში ფლავონოიდები მეტია, ვიდრე მწიფეში, ასევე იცვლება მათი თვისობრივი შედგენილობა.



სურათი 4.2.1. Rubus saxatilis L. მწვანე ნაყოფის ფლავონოლების ქრომატოგრამა

ცხრილი 4.2.1. Rubus saxatilis L. მწვანე ნაყოფის ფლავონოლების მწსქ დახასიათება

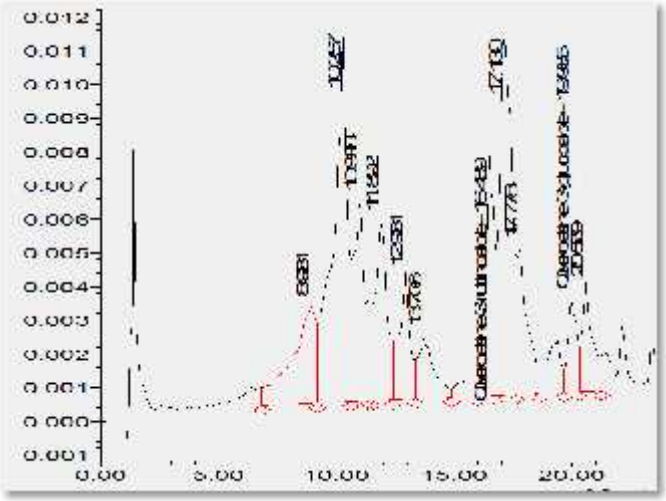
	Name	Retention Time	Area	% Area
1	**Quercetine 3-rutinoside**	16.596	289761	**31.61**
2		17.017	376079	41.03
3		17.729	128399	14.01
4	**Quercetine 3-glucoside**	20.455	122301	**13.34**



სურათი 4.2.2. Rubus saxatilis L. მწვანე-მოწითალო ნაყოფის ფლავონოლების ქრომატოგრამა

ცხრილი 4.2.2. Rubus saxatilis L. მწვანე-მოწითალო ნაყოფის ფლავონოიდების მწსქ დახასიათება

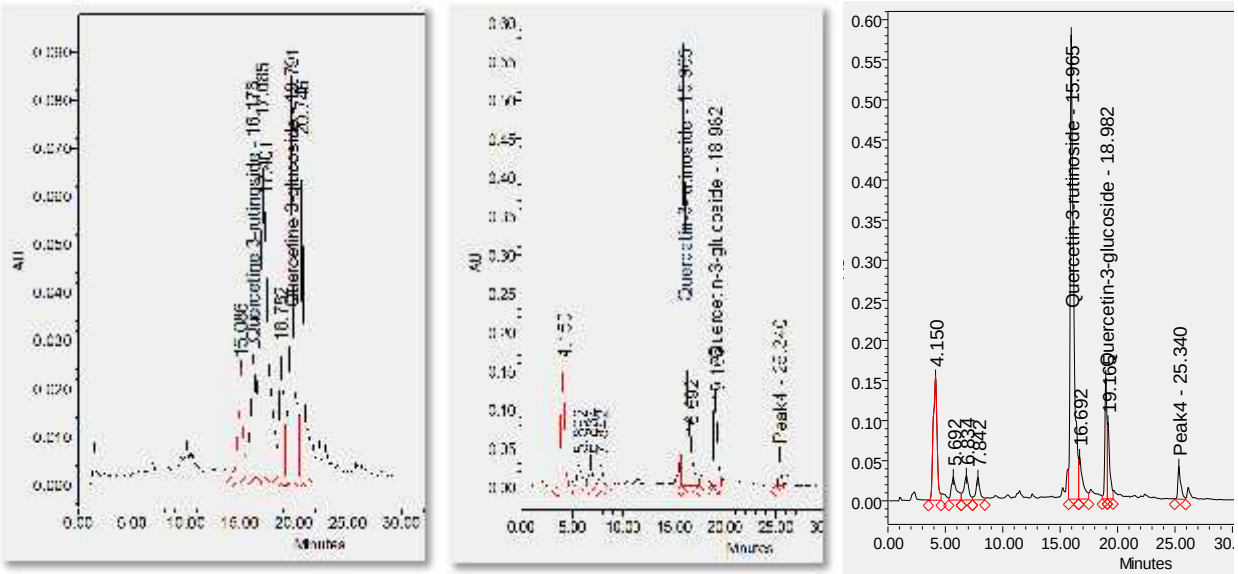
	Name	Retention Time	Area	% Area
1	**Quercetine 3-rutinoside**	16.325	188741	**22.49**
3		16.871	428092	51.01
4	**Quercetine 3-glucoside**	20.380	109644	**13.06**



სურათი 4.2.3. Rubus saxatilis L. მწიფე ნაყოფის ფლავონოლების ქრომატოგრამა

ცხრილი 4.2.4. Rubus saxatilis L. მწიფე ნაყოფის ფლავონოიდების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
2		10.267	440893	21.17
7	**Quercetine 3-rutinoside**	16.489	186675	**8.96**
10	**Quercetine 3-glucoside**	19.965	71881	**3.45**



სურათი 4.2.4. Rubus saxatilis L., Rubus hirtus W. et K., და Rubus anatolicus L. ფოთლის ფლავონოლების ქრომატოგრამები

ცხრილი 4.2.5. Rubus saxatilis L. ფოთლის ფლავონოიდების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
2	**Quercetine 3-rutinoside**	16.176	782085	**8.66**
3		17.085	1972450	21.84
4		17.401	1633268	18.09
6	**Quercetine 3-glucoside**	19.791	2268717	**25.13**
7		20.746	1193161	13.21

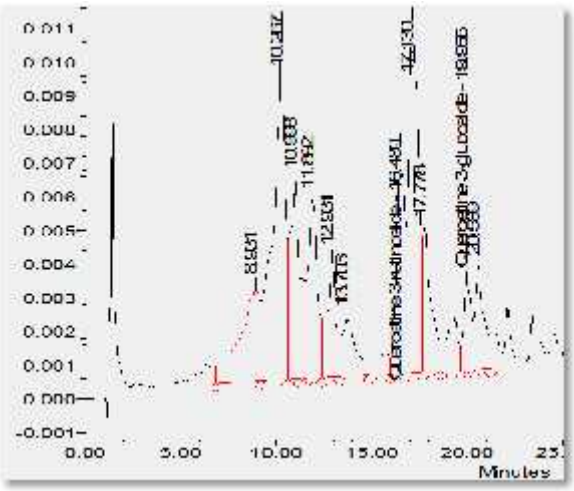
ცხრილი 4.2.6. Rubus hirtus W. et K. ფოთლის ფლავონოიდების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1	Peak	4.150	3571244	**15.59**
5	**Quercetin-3-rutinoside**	15.965	11787497	**51.44**
6	**Quercetin-3-glucoside**	16.692	1226026	**5.35**

ცხრილი 4.2.7. Rubus anatolicus L. ფოთლის ფლავონოიდების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1	Peak	4.150	3571244	**15.59**
5	**Quercetin-3-rutinoside**	15.965	11787497	**51.44**
7	**Quercetin-3-glucoside**	18.982	1867592	**8.15**

მწს ქრომატოგრაფიით Rubus ფოთოლში იდენტიფიცირებული იქნა კვერცეტინ–3–რუთინოზიდი და კვერცეტინ–3–გლუკოზიდი (სურათი 4.2.4). ჟოლოს Rubus saxatilis L.-ის (ცხრილი 4.2.5) ფოთოლში დომინირებს კვერცეტინ-3-გლუკოზიდი, ხოლო მაყვალში - Rubus hirtus W. et K.– სა (ცხრილი 4.2.6) და Rubus anatolicus L.-ის (ცხრილი 4.2.7) ფოთოლში კვერცეტინ-3-რუთინოზიდი (ვანიძე... 2013; Diasamidze... 2013).



სურათი 4.2.5. Rubus hirtus W. et K. მწიფე ნაყოფის ფლავონოლების ქრომატოგრამა

ცხრილი 4.2.8. Rubus hirtus W. et K. მწიფე ნაყოფის ფლავონოიდების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
2		10.267	440893	21.17
7	Quercetine 3-rutinoside	16.489	186675	8.96
8		17.130	387310	18.60
10	Quercetine 3-glucoside	19.965	71881	3.45

მაყვალი, როგორც საკვებად ვარგისი კენკრა ფასდება მასში ფენოლურ ნაერთთა მაღალი შემცველობის გამო, რაც ასევე ზრდის მის სამკურნალო ეფექტსაც. ნაყოფში ამ ნაერთთა შემცველობა დამოკიდებულია სიმწიფის ეტაპსა და გარემო პირობებზე, სადაც მცენარე ხარობს (Lin... 2000).

ფლავონოიდების შემცველობა სხვადასხვა ჯიშის მაყვალის ნაყოფში ვეგეტაციის შესაბამისად

ცხრილი 4.2.9.

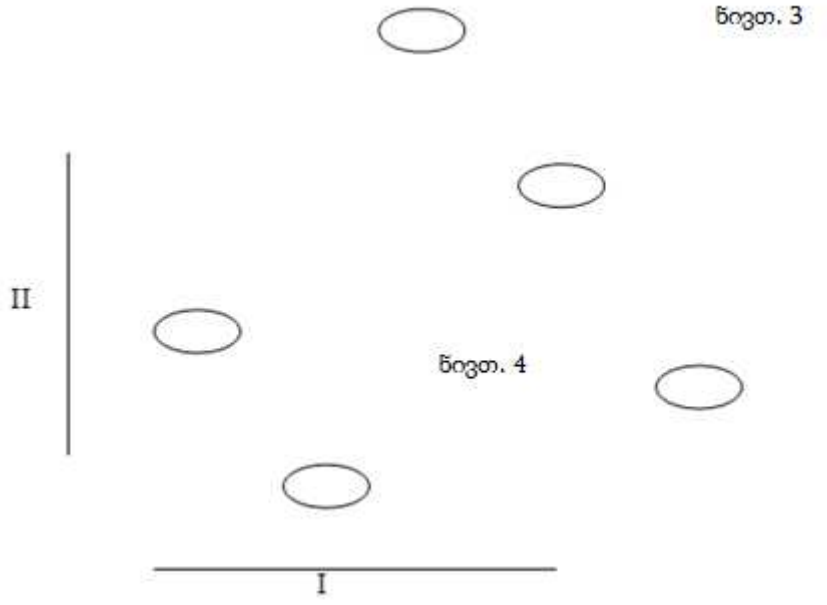
ნიმუშის აღების ადგილი	Rubus-ის ნაყოფი	ფლავონოლები მგ/კგ, 80% C_2H_5OH		კატექინები მგ/კგ, 80% C_2H_5OH		ლეიკოანტოციანები მგ/კგ, 80% C_2H_5OH	
		ნედლ მასაზე	მშრალ მასაზე	ნედლ მასაზე	მშრალ მასაზე	ნედლ მასაზე	მშრალ მასაზე
R. caucasicus focke (შუახევის რაიონი)	უმწიფარი მწვანე	493,85±14,82	1952,0±58,56	18,2±0,546	71,24±2,14	38,5±1,15	152,2±4,57
	უმწიფარი ვარდისფერი	296,67±8,9	1743,0±52,29	10,2±0,31	60,23±1,8	15,99±0,48	94,0±2,82
	უმწიფარი წითელი	159,5±4,79	1117,0±33,51	5,7±0,171	39,92±1,20	10,3±0,31	72,0±2,16
	მწიფე შავი	172,07±5,16	979,0±29,37	4,39±0,13	25,01±0,75	8,56±0,26	48,8±1,46
R. anatolicus L. (ხელვაჩაურის რაიონი)	უმწიფარი მწვანე	489,78±14,69	1901,32±57,0	17,2±0,52	66,78±2,0	37,2±1,12	144,5±4,34
	უმწიფარი ვარდისფერი	326,94±9,8	1478,05±44,3	13,12±0,39	59,33±1,78	17,87±0,54	80,8±2,42
	უმწიფარი წითელი	196,86±5,9	1003,4±30,1	7,0±0,21	35,71±1,07	13,56±0,41	69,0±2,07
	მწიფე შავი	154,84±4,65	884,8±26,54	3,71±0,11	21,2±0,64	9,12±0,27	52,1±1,56
R. caucasicus focke (ქობულეთის რაიონი)	უმწიფარი მწვანე	523,42±15,7	2086,2±62,59	17,76±0,53	70,8±2,12	40,75±1,22	162,4±4,87
	უმწიფარი ვარდისფერი	197,65±5,93	1632,1±48,96	6,95±0,21	57,4±1,72	15,29±0,46	89,4±2,7
	უმწიფარი წითელი	154,2±4,63	1098,9±32,97	5,32±0,16	39,2±1,18	9,53±0,29	70,2±2,11
	მწიფე შავი	142,42±4,27	964,9±28,95	3,53±0,11	23,9±0,72	7,36±0,22	49,9±1,50
R. hirtus W. et K. (ქობულეთის რაიონი)	უმწიფარი მწვანე	518,87±15,57	2008,05±6,24	18,02±0,5	70,6±2,12	39,87±1,19	158,94±4,76
	უმწიფარი ვარდისფერი	189,93±5,70	1631,22±48,94	6,9±0,21	56,7±1,7	20,06±0,6	89,86±2,69
	უმწიფარი წითელი	151,03±4,53	1089,57±32,69	5,2±0,16	39,1±1,17	9,4±0,3	70,07±2,1
	მწიფე შავი	1138,97±34,17	958,09±28,74	4,3±0,13	22,6±0,68	7,6±0,21	48,87±1,47
R. saxatilis L. (ბათუმის ბოტანიკური ბაღი)	უმწ. მწვ. ვარდ. ელფ.	701,04±21,03	3503,01±105,1	22,8±0,7	115,2±3,45	4,8±0,14	20,07±0,6
	უმწ. ღია ვარდისფერი	377,86±11,34	2671,31±80,14	11,7±0,4	80,05±2,4	5,0±0,15	40,3±1,2
	უმწიფარი ვარდისფერი	257,79±7,73	1987,88±59,64	12,9±0,38	94,87±2,85	6,94±0,2	72,7±2,18
	მწიფე ჟოლოსფერი	255,68±7,67	1998,68±29,96	13,8±0,41	112,0±3,36	19,05±0,6	15,7±0,5

ცხრილში 4.2.9 მოცემული მონაცემებიდან, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფში, როგორც ფლავონოლების, ასევე კატექინებისა და ლეიკოანტოციანების რაოდენობა ყველაზე მაღალია უმწიფარ ნაყოფში და ნაყოფის დამწიფებისას მცირდება. კერძოდ, კატექინებისა და ლეიკოანტოციანების რაოდენობა მწიფე ნაყოფში 30%-ით კლებულობს უმწიფართან შედარებით. ფლავონოლების შემთხვევაში: უმწიფარი მწვანე ფერის ნაყოფი - მაყვალი - 1952,0±58,56 – 2086±62,58 მგ/კგ, ჟოლო - 3503,01±105,1 მგ/კგ, მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით და ვეგეტაციის დასასრულს ფლავონოლების რაოდენობა თითქმის 50%-ით მცირდება.

5. მაყვლის ნაყოფისა და ფოთლის ფენოლკარბონმჟავები

ფენოლკარბონმჟავები ხშირად კონსერვანტები არიან და ხელს უწყობენ მცენარის ნაყოფების შენახვას. მაყვლის ნაყოფში მინიშნებულია გალის და ელაგის მჟავას არსებობა (Lovrić … 2011; Lee … 2012).

ფენოლკარბონმჟავების შესასწავლად მაყვლის ნაყოფისა და ფოთლის საკვლევ ნიმუშს ვაქუცმაცებდით და ვახდენდით 3-ჯერად ექსტრაქციას 80%-იან სპირტში, წყლიან აბაზანაზე 30 წუთის განმავლობაში. მიღებულ ექსტრაქტებს ვაერთიანებდით, ვაორთქლებდით ვაკუუმის პირობებში (40-45^{0}C), წყლიან ნაშთამდე, ვახდენდით წყლიანი ნაშთის რამდენჯერმე ქლოროფორმით დამუშავებას, პიგმენტებისა და სხვა ლიპოფილური ნაერთების მოსაცილებლად. პოლიამიდის სვეტზე ხდებოდა წყლიანი კონცენტრატის ფრაქციონირება, ელუირება წყლით და სპირტწყალხსნარით (სპირტის მზარდი კონცენტრაცია). ფენოლკარბონმჟავები ელუირდებიან, დაბალი კონცენტრაციის სპირტიან წყალხსნარში. ელუატის კონცენტრირება ხდებოდა ვაკუუმის პირობებში (40-45^0 C) სპირტის მოცილებამდე. წყლიანი ფრაქციის დამუშავება ხდებოდა დიეთილის ეთერით. თავისუფალი კარბონმჟავები, როგორც წესი იხსნება ეთერში. ბმული ნაერთების ჰიდროლიზს ვახდენდით 2N HCl-ით. 24 საათის შემდეგ ჰიდროლიზირებულ ხსნარს კვლავ ვამუშავებდით ეთერით. ჰიდროლიზის შემდეგ გამოთავისუფლებული ფენოლკარბონმჟავები გადადის ეთერში. ეთერის გამონაწვლილის დაკონცენტრირებას ვახორციელებდით ცალკ-ცალკე ვაკუუმის პირობებში (30^{0}C-ზე). მიღებული კონცენტრატების ქრომატოგრაფირებას ვახდენდით ქაღალდზე ორმხრივი ქრომატოგრაფირებით: I - ნ-ბუთანოლი-ძმარმჟავა-წყალი (4:1:5), II – 2%-იანი ძმარმჟავა (სურ. 5.1). მიღებულ ქრომატოგრამებს გაშრობის შემდეგ ვამჟღავნებდით დიაზოტირებული სულფანილის მჟავით და Na_2CO_3-ის ხსნარით (ცხრილი 5.1). გამჟღავნებამდე და გამჟღავნების შემდეგ ქრომატოგრამებს ვათვალიერებდით ულტრაიისფერი შუქის არეში, ამიაკის ორთქლში ან მის გარეშე.



სურათი 5.1. მაყვლის ფენოლკარბონმჟავათა ორმხრივი ქრომატოგრამა

I მიმართულება: ნ - ბუთანოლი-ძმარმჟავა-წყალი (4:1:5);

II მიმართულება: 2%-იანი ძმარმჟავა.

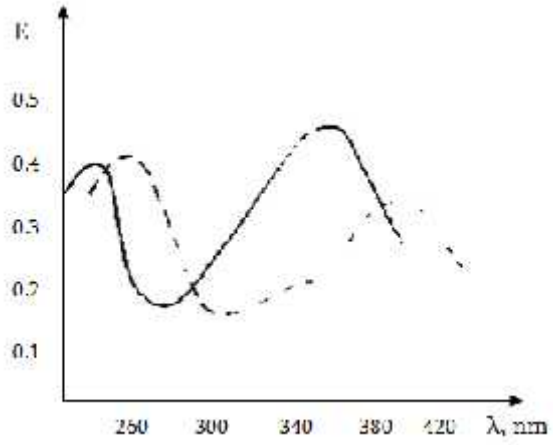
ნივთიერება 3 - ელაგის მჟავა; ნივთირება 4 - გალის მჟავა.

თითოეული ლაქისთვის ვსაზღვრავდით Rf-ის მნიშვნელობას. ქრომატოგრამაზე მიღებული იქნა ორი ლაქა: ნივთიერება 3 და 4. ნივთიერება 3 - სინათლის ულტრაიისფერ არეში გვაძლევს იისფერ შეფერილობას, ამიაკის ორთქლში კი შეფერილობა მოლურჯო - იისფერი ხდება. $FeCl_3$-ის შესხურებისას ლაქა იფერება ვარდისფერ ფერად, დიაზოტირებული სულფონილის მჟავის შესხურებისას კი იძლევა ნარინჯისფერ შეფერილობას (ცხრილი 5.1). ხოლო ნივთიერება 4 - სინათლის ულტრაიისფერ არეში გვაძლევს იისფერს, ამიაკის ორთქლში კი ლურჯ შეფერილობას. $FeCl_3$-ით დამუშავებისას ლაქა ღებულობს ვარდისფერს, ხოლო დიაზოტირებული სულფონილის მჟავის შესხურებით იძლევა იისფერს (ცხრილი 5.1).

ფენოლკარბონმჟავათა ქრომატოგრაფიული დახასიათება

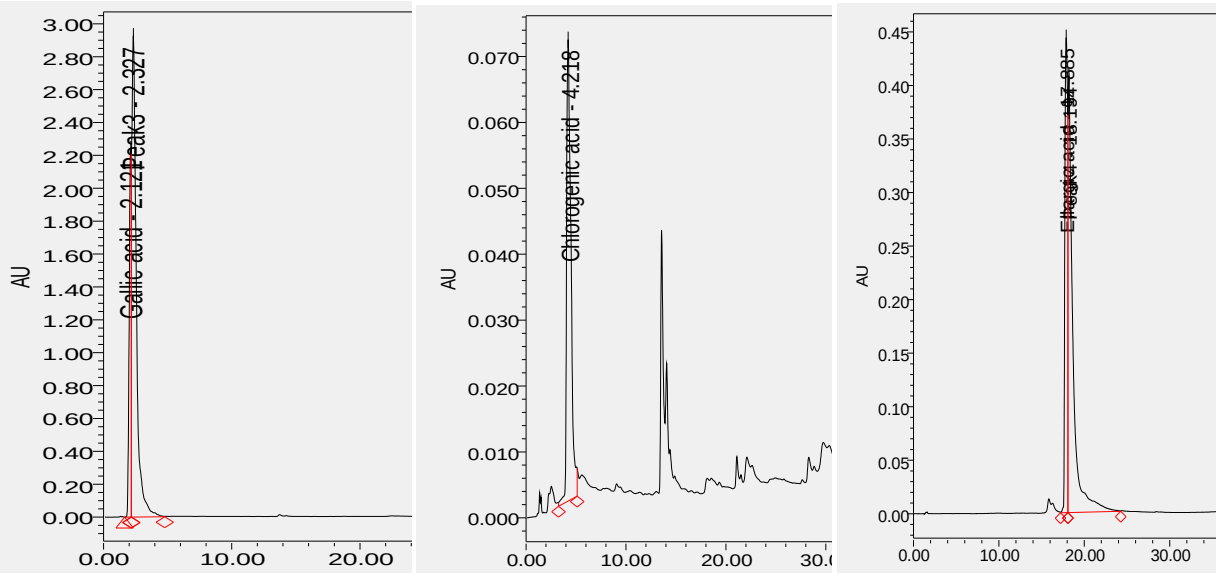
ცხრილი 5.1.

ნიმუში	ნივთიერება	Rf *100 მნიშვნელობა			შეფერილობა ქრომატოგრამაზე			
		ბუთანოლი ძმარმჟავა წყალი	2 % - ი ძმარ-მჟავა	ბენზოლი ძმარ-მჟავა წყალი	უ.ი. შუქი	უ.ი. შუქი + NH_4	$FeCl_3$	დიაზოტი-რებული სულფა-ნილის მჟავა
მაყვლის ნაყოფი	ნივთი-ერება 3	88	46	73	იის-ფერი	მოლურჯო იისფერი	ვარდის ფერი	ნარინჯის-ფერი
	ნივთი-ერება 4	59	78	14	„	ლურჯი	„	იისფერი
მაყვლის წვენი	ნივთი-ერება 3	89	47	72	„	მოლურჯო იისფერი	„	ნარინჯის-ფერი
	ნივთი-ერება 4	60	77	14	„	ლურჯი	„	იისფერი
მაყვლის ფოთოლი	ნივთი-ერება 3	89	47	72	„	მოლურჯო იისფერი	„	ნარინჯის-ფერი
	ნივთი-ერება 4	60	77	14	„	ლურჯი	„	იისფერი
ფოთლის ჰიდროლიზი	ნივთი-ერება 3	89	47	72	„	მოლურჯო იისფერი	„	ნარინჯის-ფერი
	ნივთი-ერება 4	60	77	14	„	ლურჯი	„	იისფერი
ელაგის მჟავა		89	47	72	„	მოლურჯო იისფერი	„	ნარინჯის-ფერი
გალის მჟავა		60	77	14	„	ლურჯი	„	იისფერი



სურათი 5.2. გალის მჟავას სპექტრი ულტრაიისფერ არეში

მიღებული მონაცემების შეჯამება და მათი შედარება ლიტერატურულ მონაცემებთან გვაძლევს საშუალებას ნივთიერება 3 მივიჩნიოთ ელაგის მჟავად, ხოლო ნივთიერება 4 გალის მჟავად (სურათი 5.2).



სურათი 5.3. ავთენტურ ფენოლკარბონმჟავათა გალის, ქლოროგენის და ელაგის მჟავების ქრომატოგრამები

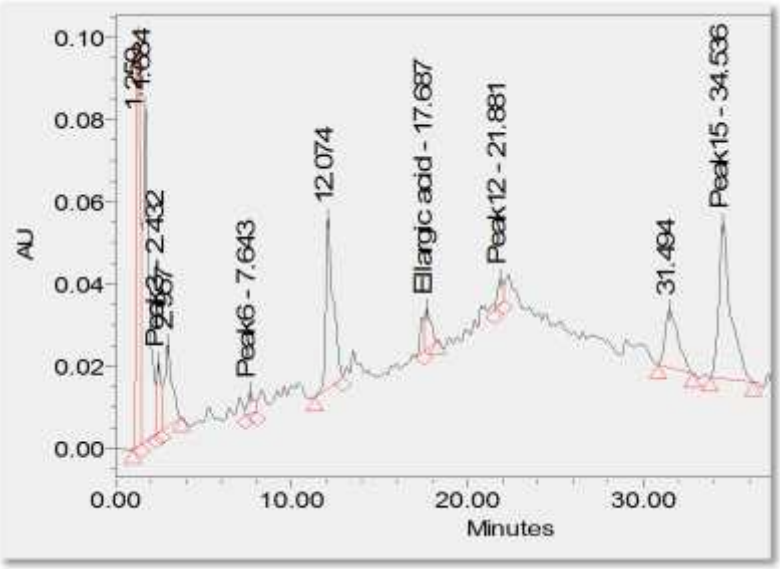
ცხრილი 5.2. ავთენტურ ფენოლკარბონმჟავათა მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1	**Gallic acid**	2.121	289284	23.48
2	**Chorogenic acid**	4,218	1178686	13.67
3	**Ellargic acid**	17.687	1770878	20.53

ქრომატოგრაფირებას ვახდენდით მაღალი წნევის სითხურ ქრომატოგრაფზე (Waters, USA) შებრუნებულ ფაზიანი ქრომატოგრაფიული სვეტით (Bondapac C_{18}) მოძრავი ფაზა 5 %-იანი ძმარმჟავა, დეტექტირება 254 ნმ-ზე.

ფენოლკარბონმჟავების იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებულ იყო ჩვენს ხელთ არსებული ავთენტური ნაერთები: ქლოროგენის, გალისა და ელაგის მჟავები (სურათი 5.3). ქრომატოგრაფიული სურათიდან ჩანს, რომ გალის მჟავისათვის შეკავების დრო არის დაახლოებით 2წთ, ქლოროგენის მჟავისათვის 4,2 წთ და ელაგის მჟავისათვის 17,6 წთ (ცხრილი 5.2).

ქრომატოგრაფირებისათვის ნიმუშის მოსამზადებლად ვიღებდით დაქუცმაცებული, დაცენტრიფუგირებული ნიმუშის 5 – 10 გრამს.



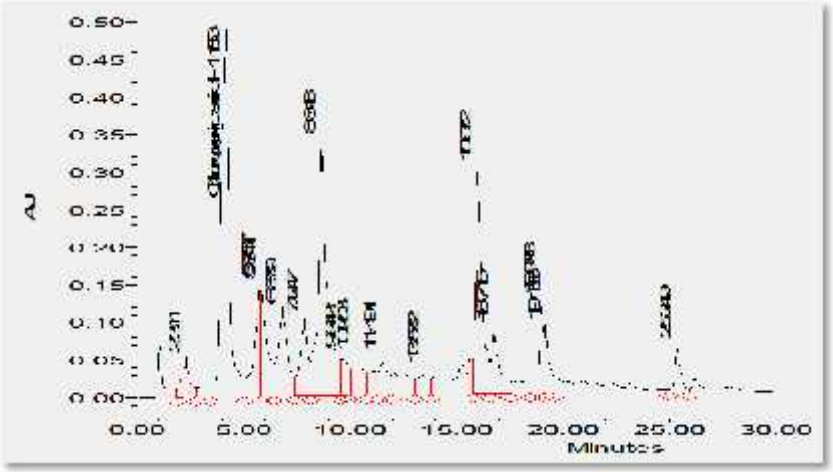
სურათი 5.4. Rubus hirtus W. et K. – ნაყოფის ფენოლკარბონმჟავების ქრომატოგრამა

ცხრილი 5.3. Rubus hirtus W. et K. – ნაყოფის ფენოლკარბონმჟავების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1		1.250	1538000	17.83
3		1.684	2025128	23.48
5	**Gallic acid**	2.432	289284	3.35
14	**Ellargic acid**	17.687	230765	2.68
20	Peak15	34.536	1770878	20.53

სრული გაუწყლოებისათვის ვამატებდით ნატრიუმის სულფატს და ვამუშავებდით 20-20 მლ დიეთილის ეთერით სამჯერადად. გამონაწვლილებს ვაერთიანებდით და ვაკონცენტრირებდით მშრალ ნაშთამდე და ვხსნიდით გამხსნელთა სისტემაში. ქრომატოგრაფირებამდე ნიმუში იფილტრებოდა 0,45 მკმ ფილტრებში.

ფენოლკარბონმჟავების ქრომატოგრაფიული სურათიდან ნათლად ჩანს, რომ Rubus hirtus W. et K. - ის ნაყოფში იდენტიფიცირებულ იქნა გალისა და ელაგის მჟავა(სურათი 5.4). ამ მჟავებთან ერთად არის უფრო მეტი კონცეტრაციის სხვა მჟავები, მაგრამ შესაბამისი ავთენტური ნაერთის არ ქონის გამო კვლევის ამ ეტაპზე მათი იდენტიფიცირება ვერ მოხერხდა (ცხრილი 5.3). ხოლო Rubus hirtus W. et K. - ის ფოთოლში იდენტიფიცერებულ იქნა გალის, ელაგისა და ქლოროგენის მჟავა(სურათი 5.5, ცხრილი 5.4).

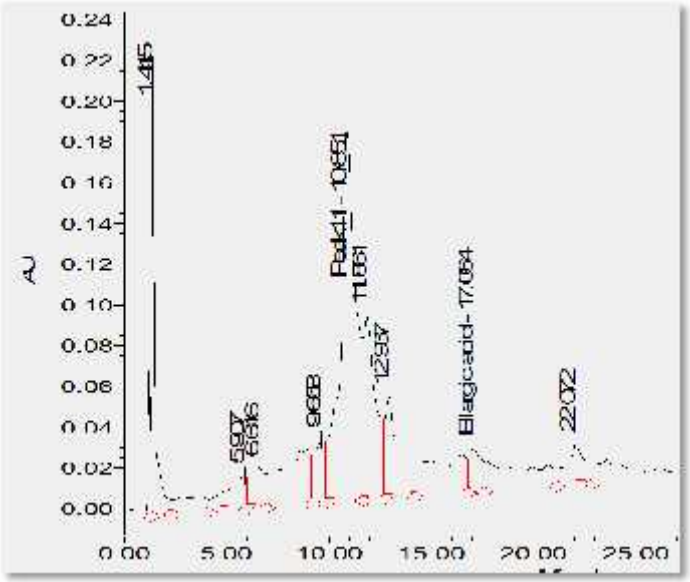


სურათი 5.5. Rubus hirtus W. et K. – ფოთლის ფენოლკარბონმჟავების ქრომატოგრამა

ცხრილი 5.4. Rubus hirtus W. et K. – ფოთლის ფენოლკარბონმჟავების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1	**Gallic acid**	2.311	1367306	2.48
4	**Chlorogenic acid**	4.158	12993645	23.60
9		8.648	10576976	19.21
14		15.972	6435875	11.69
15	**Ellargic acid**	16.745	2175012	3.95

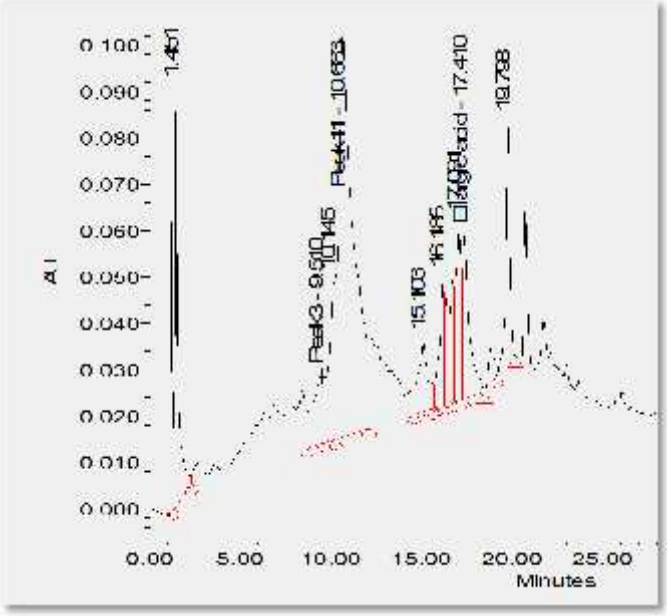
როგორც ფოთლის ფენოლკარბონმჟავების ქრომატოგრაფიული დახასიათების ცხრილიდან (ცხრილი 5.4.) ჩანს ქლოროგენის მჟავა დომინანტია, კერძოდ უჭირავს პიკის საერთო ფართობის 23,6 %. ხოლო Rubus saxatilis L.-ის მწიფე ნაყოფისა და ფოთლის ექსტრაქტის ქრომატოგრაფირებისას ფენოლკარბონმჟავებიდან იდენტიფიცირებულ იქნა მხოლოდ ელაგის მჟავა, რომელიც სხვა მჟავებთან შედარებით ნაკლები რაოდენობითაა წარმოდგენილი (სურათი 5.6, 5.7 და ცხრილი 5.5, 5.6).



სურათი 5.6. Rubus saxatilis L. მწიფე ნაყოფის ფენოლკარბონმჟავების ქრომატოგრამა

ცხრილი 5.5. Rubus saxatilis L. მწიფე ნაყოფის ფენოლკარბონმჟავების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
5		10.851	9668807	42.93
6		11.861	3638340	16.15
7		12.937	2499890	11.10
8	**Ellargic acid**	17.064	756213	**3.36**

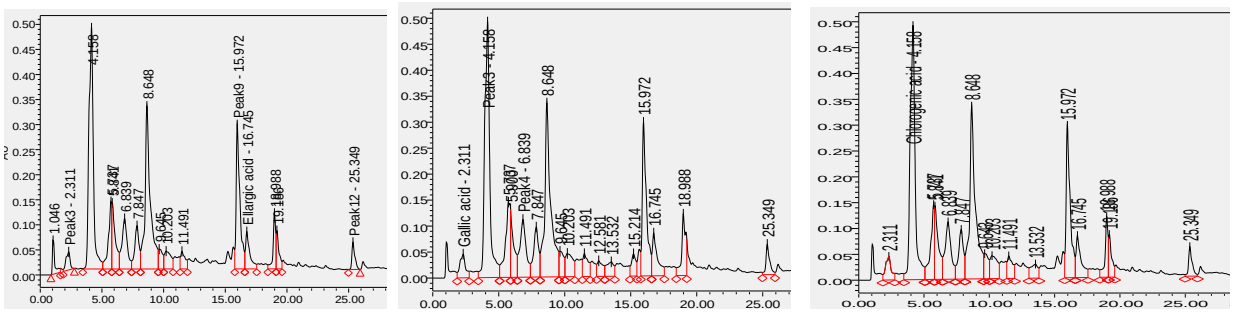


სურათი 5.7. Rubus saxatilis L. - ფოთლის ფენოლკარბონმჟავების ქრომატოგრამა

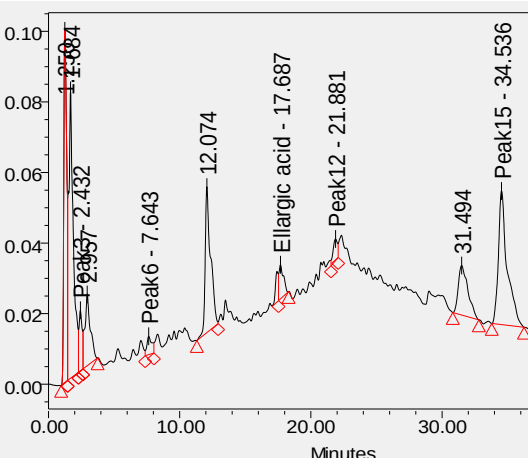
ცხრილი 5.6. Rubus saxatilis L.- ფოთლის ფენოლკარბონმჟავების მწსქ დახასიათება

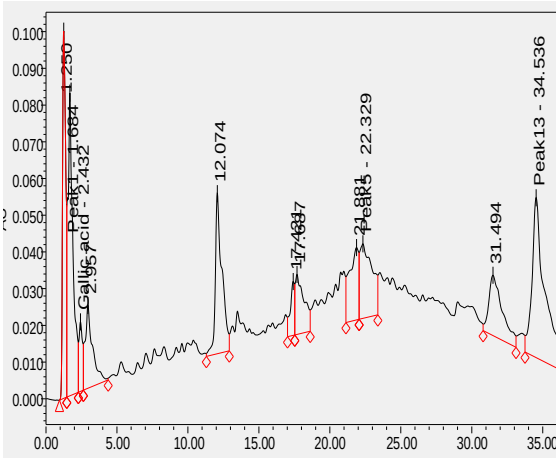
	Name	Retention Time	Area	% Area
1		1.451	1032397	9.35
4		10.663	5085630	46.05
7		17.091	845627	7.66
8	**Ellargic acid**	17.410	855363	**7.74**
9		19.798	838965	7.60

ასევე შესწავლილ იქნა ფენოლკარბონმჟავები მაყვლის Rubus anatolicus L. მწიფე ნაყოფსა და ფოთოლში. ქრომატოგრაფიული კვლევით დადგინდა, რომ ფოთოლში არის ელაგის, გალისა და ქლოროგენის მჟავები, ხოლო ნაყოფში მხოლოდ ელაგისა და გალის მჟავები (Diasamidze... 2013).



სურათი 5.8. Rubus anatolicus L. – ფოთლის ფენოლკარბონმჟავების (ელაგის, გალის, ქლოროგენის მჟავები) ქრომატოგრამები





სურათი 5.9. Rubus anatolicus L. – ნაყოფის ფენოლკარბონმჟავების (ელაგის, გალის, მჟავები) ქრომატოგრამები

ფენოლკარბონმჟავების შემცველობა სხვადასხვა ჯიშის Rubus-ის ნაყოფში ვეგეტაციის შესაბამისად

ცხრილი 5.7.

ნიმუშის აღების ადგილი	მაყვლის ნაყოფი	ფენოლკარბონმჟავები მგ/კგ-ში 80% C_2H_5OH	
		ნედლ მასაზე	მშრალ მასაზე
Rubus caucasicus focke (შუახევის რაიონი)	უმწიფარი ვარდისფერი	207,76±6,23	1220,7±36,62
	უმწიფარი წითელი	430,11±0,030	3012,0±90,36
	მწიფე შავი	752,88±22,59	4287,5±128,63
Rubus anatolicus L. (ხელვაჩაურის რაიონი)	უმწიფარი ვარდისფერი	222,3±6,67	1005,0±30,15
	უმწიფარი წითელი	466,54±13,99	2377,9±71,34
	მწიფე შავი	648,86±19,46	3707,8±111,23
Rubus caucasicus focke (ქობულეთის რაიონი)	უმწიფარი ვარდისფერი	357,29±10,72	1387,0±41,61
	უმწიფარი წითელი	439,48±13,18	2240,0±67,2
	მწიფე შავი	682,5±20,48	3900,1±117,0
Rubus hirtus W. et K. (ქობულეთის რაიონი)	უმწიფარი ვარდისფერი	358,9±10,767	1384,05±41,52
	უმწიფარი წითელი	438,7±13,61	2245,11±67,35
	მწიფე შავი	682,2±20,47	3897,91±116,94
Rubus saxatilis L. (ბათუმის ბოტანიკური ბაღი)	უმწიფარი ღია ვარდისფერი	209,67±6,29	1496,89±44,9
	უმწიფარი ვარდისფერი	457,89±13,74	3405,21±102,16
	მწიფე ჟოლოსფერი	578,94±17,37	4809,15±144,27

მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფში ფენოლკარბონმჟავათა თვისობრივ იდენტიფიკაციასთან ერთად განსაზღვრულ იქნა, მათი რაოდენობრივი შემცველობა ნაყოფის ვეგეტაციის შესაბამისად.

ფენოლკარბონმჟავების რაოდენობა მატულობს ნაყოფის დამწიფების პარალელურად (ცხრილი 5.7). კერძოდ, იგი შეადგენს: Rubus caucasicus focke: უმწიფარ ვარდისფერ ნაყოფში -1220,7±36,62 მგ/კგ, მწიფე შავ ნაყოფში - 4287,5±128,63 მგ/კგ, Rubus anatolicus L.: უმწიფარი ვარდისფერ ნაყოფში - 1005,0±30,15მგ/კგ, მწიფე შავ ნაყოფში - 3707,8±111,23 მგ/კგ, Rubus hirtus W. et K.: უმწიფარი ვარდისფერ ნაყოფში -1384,05±41,52 მგ/კგ, მწიფე შავ ნაყოფში - 3897,91±116,94 მგ/კგ, Rubus saxatilis L.: უმწიფარი ღია ვარდისფერ ნაყოფში - 1496,89±44,9 მგ/კგ, მწიფე ჟოლოსფერ ნაყოფში -4809,15±144,27 მგ/კგ ერთეულს, მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით. როგორც, მონაცემებიდან ჩანს, ჟოლოს ნაყოფში ფენოლკარბონმჟავათა რაოდენობა აღემატება მაყვლის ნაყოფის ფენოლკარბონმჟავათა რაოდენობას.

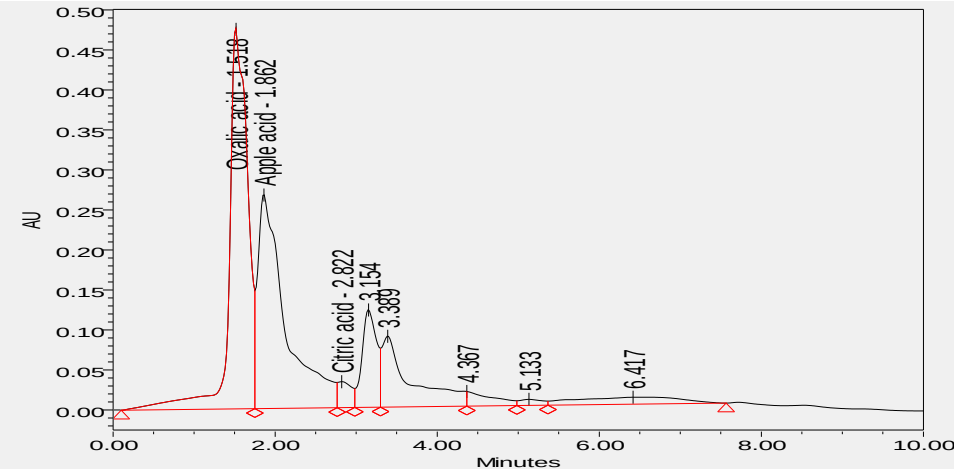
რაც შეეხება, ნიმუშის აღების ადგილს მაყვლის შემთხვევაში სახეობებს შორის ფენოლკარბონმჟავათა რაოდენობრივი შემცველობა ცოტათი განსხვავებულია, ყველაზე მეტი რაოდენობა დაფიქსირდა შუახევის ტერიტორიაზე აღებულ Rubus caucasicus focke-ს ნიმუშში.

6. მაყვლის ორგანულ მჟავათა თვისობრივი და რაოდენობრივი კვლევა

მაყვლის და ჟოლოს ნაყოფის გემოს განსაზღვრავს არა მარტო არომატული ნაერთები, არამედ ორგანული მჟავებიც. მჟავათა საერთო რაოდენობას გამოხატავენ ტიტრული მჟავიანობით. ტიტრულ მჟავებში შედის ყველა მჟავა და მათი მჟავე მარილები.

საერთო მჟავიანობის დასადგენად ვიღებდით საანალიზო ნიმუშის 10 გ-ს, ვაექსტრაგირებდით გამოხდილ წყალში და წყლიანი ხსნარის საერთო მოცულობის 100 მლ-დან 20 მლ-ს ვტიტრავდით ნატრიუმის ჰიდროქსიდის 0,1მოლი/დმ^3 ხსნარით ფენოფტალეინის თანაობისას.

სასიამოვნო გემოს შესაქმნელად ნაყოფში მჟავათა ჯამი არ უნდა აღემატებოდეს 1%-ს. ჩვენს მიერ შესწავლილ მწიფე ნაყოფებში მათი შემცველობა აღნიშნულის ფარგლებშია.



სურათი 6.1. მაყვლის (Rubus caucasicus focke) ორგანული მჟავების ქრომატოგრამა

ცხრილი 6.1. მაყვლის (Rubus caucasicus focke) ორგანული მჟავების მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1	**Oxalic acid**	1.518	7548376	**38.88**
2	**Malic acid**	1.862	6387585	**32.90**
3	**Citric acid**	2.822	381121	**1.96**

ორგანული მჟავების თვისობრივ ანალიზს ვახდენდით მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების მეთოდით. საანალიზოდ მომზადებული ნიმუშის დეტექტირება მიმდინარეობდა 220 ნმ-ზე. მოძრავ ფაზას წარმოადგენდა 100mM (მილი მოლი) H_3PO_4 ხაზობრივ გრადიენტში (სიჩქარე 0,5-დან 0,8 -მდე მლ/წთ).

ორგანული მჟავების იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებულ იყო ჩვენს ხელთ არსებული ავთენტური ნაერთები - მჟაუნმჟავა, ლიმონის, ვაშლის, ღვინის მჟავები.

მაყვლის (Rubus caucasicus focke) ნიმუშში იდენტიფიცირებული იქნა მჟაუნმჟავა (შეკავების დრო 1,518 წთ), ვაშლმჟავა (შეკავების დრო 1,862 წთ) და ლიმონმჟავა (შეკავების დრო 2,822 წთ). არსებული ქრომატოგრამის მიხედვით მჟაუნმჟავასა და ვაშლმჟავას პიკის ფართობი წარმოდგენილია 33-39%-ით, ხოლო ლიმონმჟავას პიკის ფართობი არ აღემატება 2%.

7. მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფში ვიტამინ C-ს განსაზღვრა

მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფის პოპულარობა გამოწვეულია მასში ბიოლიგიურად აქტიური ნივთიერებების შემცველობით, მათ შორის L–ასკორბინის მჟავას მაღალი კონცენტრაციით.

ვიტამინ C-ს განსაზღვრას ვაწარმოებდით მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების მეთოდით. ამ ნაერთების დეტექტირება მიმდინარეობდა 254 ნმ-ზე. მოძრავ ფაზად გამოყენებულ იქნა 5% MeOH 5M H_2SO_4-ით, გამხსნელის სიჩქარე შეადგენდა 0,7 მლ/წთ-ში, ხოლო საკვლევი ნიმუშის რაოდენობა 20μl -ს.

ქრომატოგრაფირებისათვის ნიმუშის მომზადება მიმდინარეობს სწრაფად, რადგანაც ადგილი არ ჰქონოდა საანალიზო ნიმუშში ვიტამინ C-ს დაჟანგვას. საერთო ვიტამინ C-ს განსაზღვრისათვის ქიმიურ ჭიქაში ვწონიდით საანალიზო ნიმუშის 1გ-ს, გადაგვქონდა ფაიფურის როდინში, სადაც ვამატებდით 2%-იანი მარილმჟავას 10 მლ-ს. ვსრესდით და ვაყოვნებდით 10-15 წუთით. ვიტამინ C-ს სტაბილიზაციისათვის ვამატებდით 2%-იან მეტაფოსფორმჟავას ან მჟაუნმჟავას. ფილტრატი გადაგვქონდა 25 მლ-იან მზომ კოლბაში და წყლით ვავსებდით ნიშანხაზამდე. ნიმუში მომზადების შემდეგ უმალვე ექვემდებარება ქრომატოგრაფირებას.

როგორც ცნობილია, ვიტამინი C მცენარეულ ნედლეულში არსებობს ბმული და თავისუფალი სახით. Rubus-ის ნაყოფში ამ თანაფარდობის დასადგენად ვაწარმოეთ მათი ცალკეულად ქრომატოგრაფირება. კერძოდ, თავისუფალი სახით მყოფი ვიტამინ C-ს განსაზღვრისათვის მოვამზადეთ საანალიზო ნიმუშის წყლიანი გამონაწვლილი (1:25), რომლის ფილტრატი იყო უკვე ნიმუში თავისუფალი ფორმის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის, ხოლო ბმულ მდგომარეობაში მყოფი ვიტამინ C-ს გამოწვლილვისათვის ფილტრის ქაღალდზე დარჩენილი ნიმუში გადაგვქონდა ფაიფურის როდინში, რომლის დამუშავებასაც ვაგრძელებდით ისე, როგორც საერთო ვიტამინ C-ს განსაზღვრისას. კერძოდ, ვამატებდით 2%-იანი მარილმჟავას 10 მლ-ს. ვსრესდით და ვაყოვნებდით 10-15 წუთით. სტაბილიზაციისათვის კი ვამატებდით 10 მლ 2%-იან მეტაფოსფორმჟავას ან მჟაუნმჟავას. ფილტრატი გადაგვქონდა 25 მლ-

იან მზომ კოლბაში და წყლით ვავსებდით ნიშანხაზამდე. შემდეგ ვახდენდით მიღებული ხსნარების ცენტრიფუგირებას 2-3 წთ-ის განმავლობაში 3000-5000 ბრ/წთ-ში. სუპერნატანტს ვუშვებდით მემბრანულ ფილტრში (Acrodisc LC PVDF-Waters Corporation), (0,45მკმ), რაც ხელს უწყობდა ქრომატოგრაფიული სვეტის ექსპლუატაციის დროის გახანგრძლივებას.

მწსქ დროს აღმოჩენილი იქნა კორელაცია ასკორბინის მჟავას რაოდენობრივ შემადგენლობასა და ქრომატოგრამაზე პიკის ფართობს შორის, რამაც საშუალება მოგვცა აგვეგო საკალიბრო მრუდი (სურათი 7.1.) და L-ასკორბინის მჟავას რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის გამოგვეყენებინა შემდეგი ფორმულა:

$$X = \frac{0.019\, fv}{a}$$

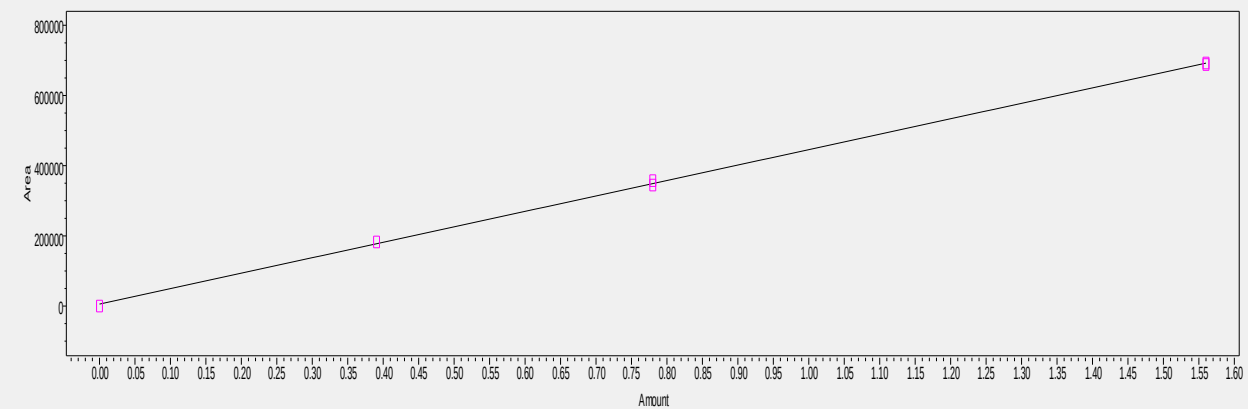
სადაც:X-L–ასკორბინის მჟავას შემცველობა მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით მგ/გ .

V- საანალიზო ექსტრაქტის საერთო მოცულობა მლ;

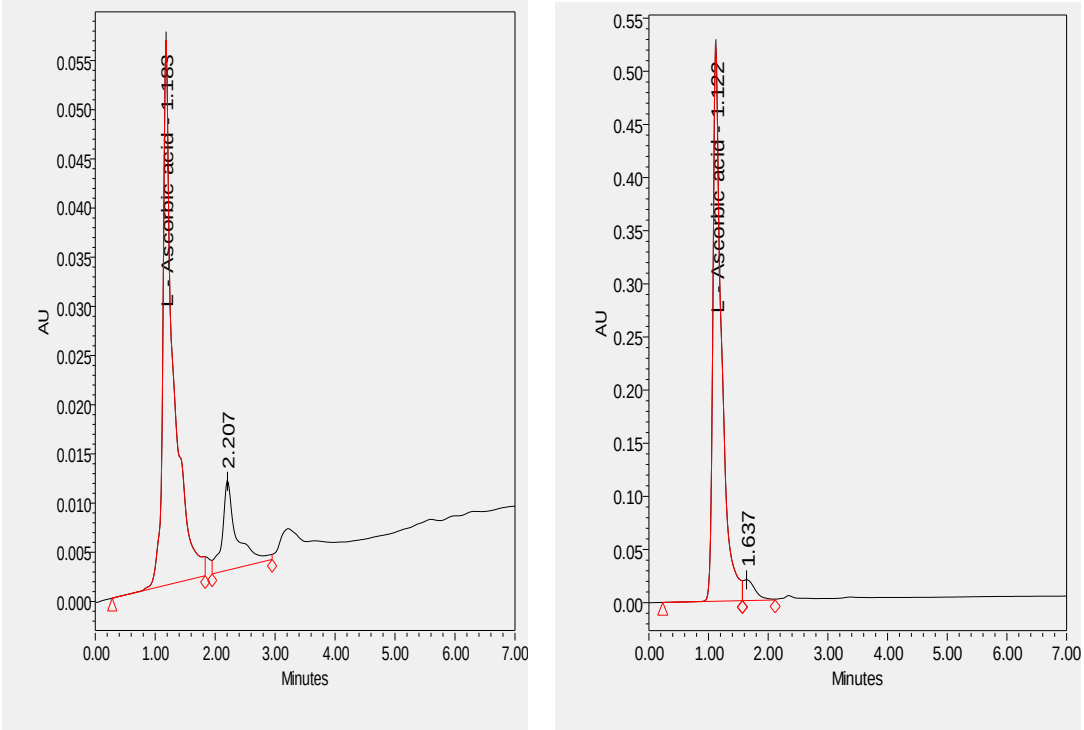
a – ნიმუშის მასა გ;

f – ქრომატოგრამაზე L –ასკორბინის მჟავას ფართობი სმ ^{2};

0,019 - კორელაციის კოეფიციენტი პიკის ფართობსა და L –ასკორბინის მჟავას კონცენტრაციას შორის.

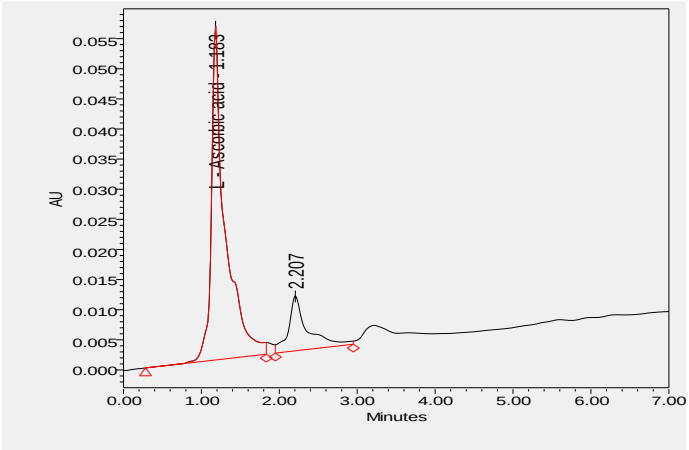


სურათი 7.1. L –ასკორბინის მჟავას საკალიბრო მრუდი



სურათი 7.2. ავთენთური თავისუფალი და ბმული L - ასკორბინის მჟავას ქრომატოგრამა

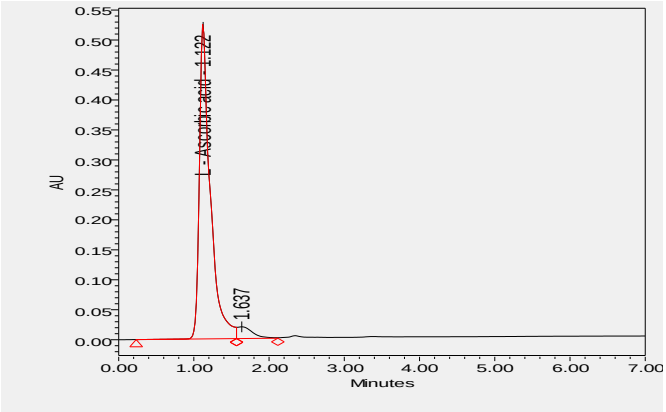
ვიტამინი C განსაზღვრულ იქნა ჟოლოს - Rubus saxatilis L., როგორც უმწიფარ, ასევე მწიფე ნაყოფში. უმწიფარ ნაყოფში ვიტამინ C-ს რაოდენობა მეტია (1,97 გ/კგ), ვიდრე სამომხმარებლო სიმწიფის პერიოდში აღებულ ნიმუშში (1,75 გ/კგ). ჟოლოს უმწიფარ ნაყოფში (ნიმუში განზავებული 1:2-თან თანაფარდობით) თავისუფალი და ბმული ვიტამინ C-ს ქრომატოგრაფიული სურათიდან ჩანს (სურათი 7.3, 7.4, ცხრილი 7.1, 7.2), რომ საერთო ვიტამინ C-სთან მიმართებაში, რომელიც წარმოდგენილია 1,97 გ/კგ-ით, კორელაციური თანაფარდობა დაცულია. ბმული ვიტამინი C უფრო მეტი თანაფარდობითაა წარმოდგენილი (1,78 გ/კგ ნედლ მასაზე გადაანგარიშებით), ვიდრე თავისუფალი (0,21 გ/კგ ნედლ მასაზე გადაანგარიშებით).



სურათი 7.3. Rubus saxatilis L.-ის უმწიფარი ნაყოფის თავისუფალი L - ასკორბინის მჟავას ქრომატოგრამა

ცხრილი 7.1. Rubus saxatilis L.-ის უმწიფარი ნაყოფის თავისუფალი L - ასკორბინის მჟავას მწსქ დახასიათება

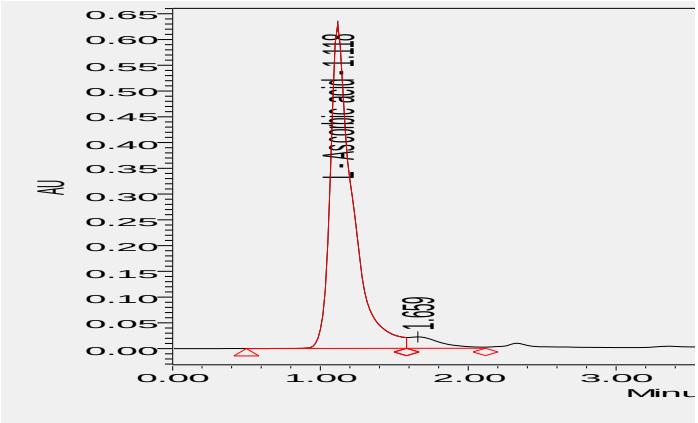
	Name	Retention Time	Area	% Area
1	L - Ascorbic acid	1.183	680719	81.39



სურათი 7.4. Rubus saxatilis L.-ის უმწიფარი ნაყოფის ბმული ასკორბინის მჟავას ქრომატოგრამა

ცხრილი 7.2. Rubus saxatilis L.-ის უმწიფარი ნაყოფის ბმული L - ასკორბინის მჟავას მწსქ დახასიათება

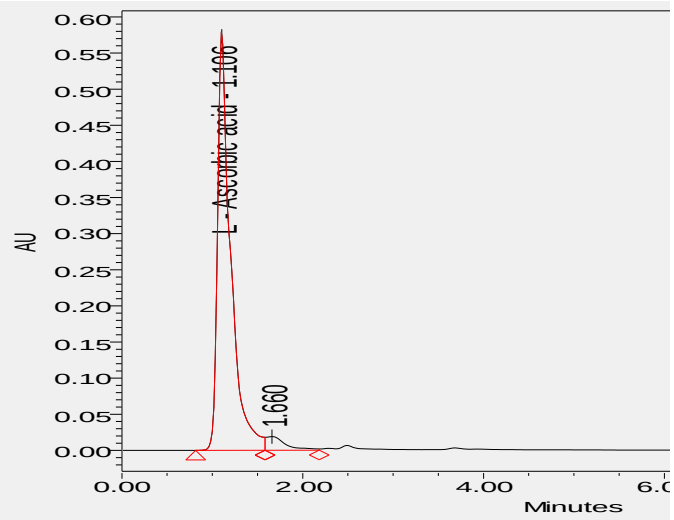
	Name	Retention Time	Area	% Area
1.	L - Ascorbic acid	1.122	5295075	94.94



სურათი 7.5. Rubus saxatilis L.-ის უმწიფარი ნაყოფის საერთო ასკორბინის მჟავას ქრომატოგრამა

ცხრილი 7.3. Rubus saxatilis L.-ის უმწიფარი ნაყოფის საერთო L - ასკორბინის მჟავას მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1.	L - Ascorbic acid	1.118	6578018	94.98

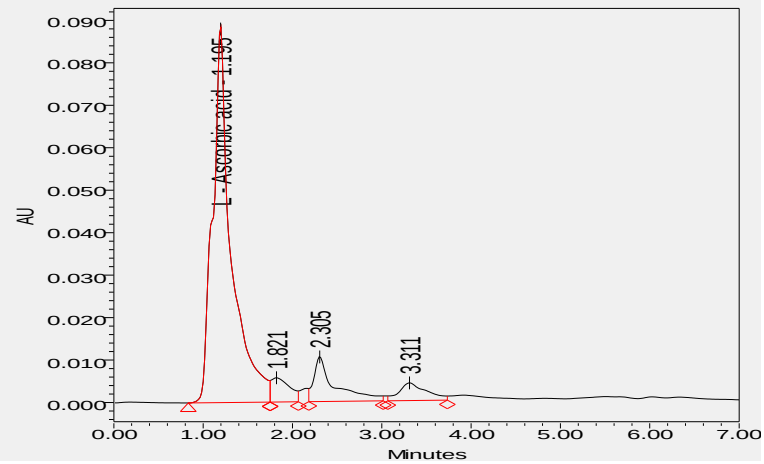


სურათი 7.6. Rubus saxatilis L.-ის მწიფე ნაყოფის საერთო ასკორბინის მჟავას ქრომატოგრამა

ცხრილი 7.4. Rubus saxatilis L.-ის მწიფე ნაყოფის საერთო L - ასკორბინის მჟავას მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1.	L - Ascorbic acid	1.106	5846662	95.27

როგორც ქრომატოგრაფიული სურათი 7.7 - დან ჩანს, ჟოლოს ნაყოფის დაწნეხით მიღებულ წვენში ვიტამინ C-ს რაოდენობამ შეადგინა საერთო მასის დაახლოებით 20 %, კერძოდ 0,38 გ/კგ (საერთო ვიტამინი C).



სურათი 7.7. Rubus saxatilis L.-ის წვენის საერთო ასკორბინის მჟავას ქრომატოგრამა

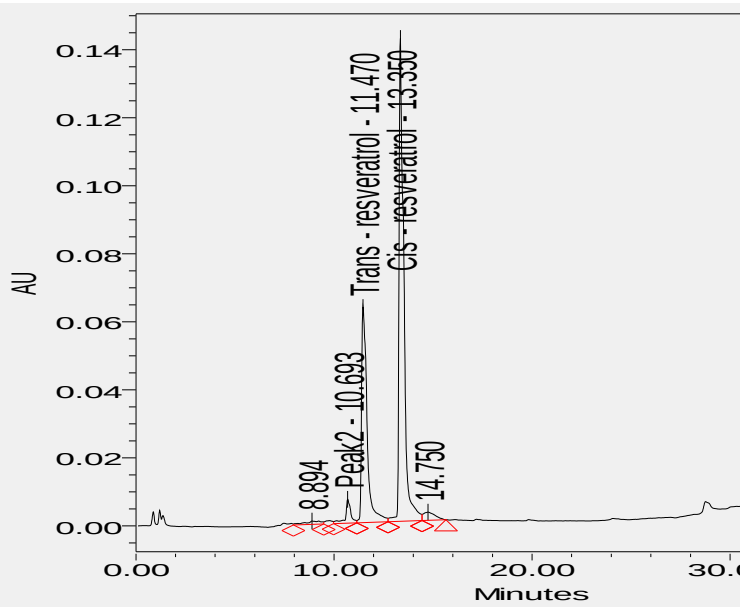
ცხრილი 7.5. Rubus saxatilis L.-ის წვენის საერთო L - ასკორბინის მჟავას მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area
1.	L - Ascorbic acid	1.195	1277410	78.82

ასკორბინის მჟავათი ასევე მდიდარია მაყვლის - Rubus caucasicus focke-ს ნაყოფი, მაგრამ ჟოლოსთან შედარებით მისი რაოდენობა ნაკლებია და შეადგენს 1,42 გ/კგ (საერთო ვიტამინი C). ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე შეიძლება დავასკვნათ, რომ მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფი ხასიათდება სასიამოვნო არომატით. ამასთან ერთად, აუცილებელია აღინიშნოს, რომ ჟოლოსა და მაყვლის ნაყოფი მდიდარია ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებით და ადამიანის დღიურ მოთხოვნას ნაწილობრივ უზრუნველყოფს.

8. მაყვლის ნაყოფში რესვერატროლის კვლევა

ბოლო დროს დიდი ყურადღება ეთმობა ხილსა და კვების პროდუქტებში ბიოაქტიური ნაერთის რესვერატროლის შემცველობას. კენკროვნები, მათ შორის Rubus წარმომადგენლებში ცნობილია ამ ნაერთის შემცველობის შესახებ. რესვერატროლის განსასაზღვრავად ნაყოფის წვენს ვამუშავებდით დიეთილის ეთერით. ეთერს გადავდენიდით, ხოლო ნარჩენი იხსნებოდა მოძრავ ფაზაში, იფილტრებოდა ქრომატოგრაფიულ ფილტრში და ახდენდნენ ინჟექტირებას.



სურათი 8.1. ავთენტური რესვერატროლის (ტრანს-. ცის-) ქრომატოგრამა

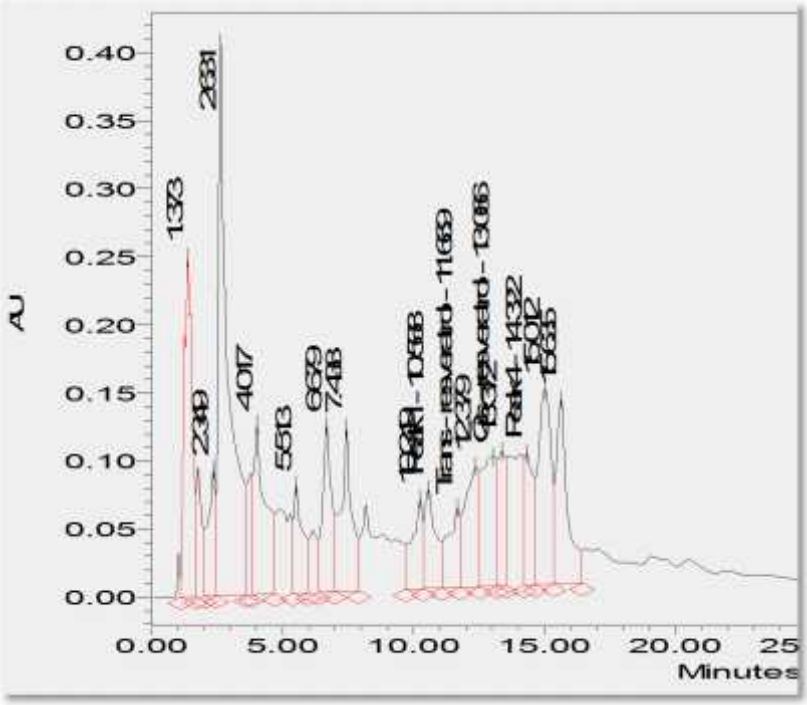
ცხრილი 8.1. ავთენტური რესვერატროლის (ტრანს-, ცის-) მწსქ დახასიათება

	Name	Retention Time	Area	% Area	Height	Amount	Units
4	**Trans - resveratrol**	11.470	1237590	31.67	63424	0.100	mg/mL
5	**Cis - resveratrol**	13.350	2386011	61.06	141891	0.100	mg/mL

ნიმუშებში რესვერატროლის თვისობრივი განსაზღვრისათვის გამყოფ ძაბრში ვიღებდით საანალიზო ნიმუშის - 25 მლ-ს და დიეთილის ეთერით ვამუშავებდით სამჯერადად. მიღებულ ეთერიან ფრაქციებს ვაერთიანებდით, ვაკონცენტრირებდით

ვაკუუმ ამაორთქლებელით 30°C -ს ტემპერატურის პირობებში მშრალ ნაშთამდე, რომელსაც ვამატებდით 50 %-იანი ეთილის სპირტის 2 მლ-ს და მაღალი წნევის ქრომატოგრაფირების მეთოდით ვახდენდით რესვერატროლის იდენტიფიკაციას. გრადიენტული ქრომატოგრაფირება, მოძრავი ფაზა A – 5% აცეტონიტრილი, B – 75% აცეტონიტრილი, დეტექტირება 285 ნმ.

რესვერატროლის სტანდარტული ნიმუშის ქრომატოგრამიდან ჩანს, რომ ქრომატოგრაფირების მე-11 წუთზე ადგილი აქვს ტრანს-რესვერატროლის შეკავებას, ხოლო მე-13 წუთზე ცის-რესვერატროლის.



სურათი 8.2. მაყვლის - Rubus caucasicus Focke მწიფე ნაყოფის რესვერატროლის (ტრანს- ცის-) ქრომატოგრამა

ცხრილი 8.2. მაყვლის - Rubus caucasicus Focke მწიფე ნაყოფის რესვერატროლის (ტრანს- ცის-) მწსქ დახასიათება

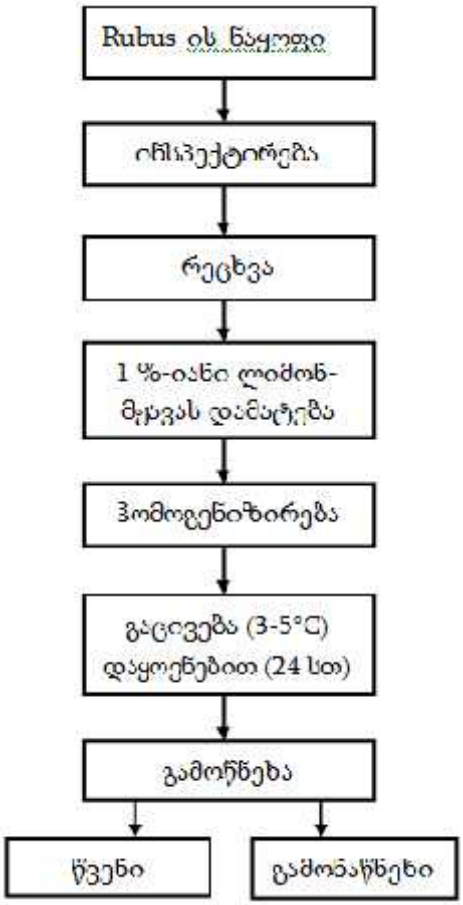
	Name	Retention Time	Area	% Area
10	Trans – resveratrol	11.669	1812499	3.20
12	Cis – resveratrol	13.066	3731971	6.59

Rubus caucasicus Focke ნაყოფებში ფიქსირდება ცის- და ტრანს-რესვერატროლის შემცველობა. რაოდენობრივი თვალსაზრისით ეს მაჩვენებელი მაღალი არაა, თუმცა ამ ნაერთის უმნიშვნელო შემცველობაც კი ძალზე მიმზიდველს ხდის ნაყოფს, როგორც ბიოლოგიურად აქტიურ პროდუქტს.

9. Rubus-ის ნაყოფის გადამუშავება, ბიოლოგიურად აქტიური პროდუქტების წარმოება და ანტიოქსიდანტური აქტივობის განსაზღვრა

Rubus ნაყოფიდან წვენის მიღება და მისი ანტოციანები

გამოცდილია Rubus-ის ნაყოფიდან წვენის მიღების ტექნოლოგიური სქემის ოთხი ვარიანტი. წვენის მიღების ტექნოლოგიური სქემის მე-4 ვარიანტი მივიჩნიეთ საუკეთესოდ (სქემა 9.1). I - ვარიანტი II-ისაგან იმით განსხვავდება, რომ რბილობის ჰომოგენიზირებული მასა არ ექვემდებარება გაცივება-დაყოვნებას, III – ვარიანტში კი ნაყოფი ბლანშირდება.



სქემა 9.1. წვენის მიღების ტექნოლოგიური სქემა

ჰომოგენიზირებული მასის გაცივება-დაყოვნება უზრუნველყოფს წვენის მაქსიმალურ გამოსავალს, რადგანაც გაცივება იწვევს ნაყოფის ლორწოვანი კომპონენტების კოაგულაციას, რომლებიც ხელს უშლიან გამოწნეხას. ტექნოლოგიური სქემის IV ვარიანტში წვენის გამოსავალი 10-14%-ით მეტია, ვიდრე ტექნოლოგიური სქემის სხვა დანარჩენ ვარიანტებში ჯიშობრივი ფორმების მიხედვით (ცხრილი 9.1).

წვენის გამოსავალი Rubus სხვადასხვა ნაყოფიდან

ცხრილი 9.1

ტექნოლოგიური სქემა	წვენის გამოსავალი (%) Rubus სხვადასხვა ნაყოფიდან			
	R. caucasicus Focke	R. hirtus	R. anatolicus L.	R. saxatilis L.
IV ვარიანტი	50,0	46,0	45,0	42,0

Rubus-ის ნაყოფიდან მიღებულ წვენში მჟავიანობა - 0,6 - 1%-მდეა (ცხრილი 9.2), რაც მისგან უალკოჰოლო სასმელების დამზადებისას, მიღებული პროდუქტის ორგანოლეპტიკურ თვისებებს მაღლა წევს. ასევე შესაძლებელია ანტოციანური შემცველობის გამდიდრება ტყემლის, წყავის და ღოღნაშოს წვენის დამატებით. მიღებული საცდელი ნიმუში კარგი ორგანოლეპტიკური მაჩვენებლით გამოირჩეოდა.

Rubus-ის ნაყოფიდან მიღებულ წვენი, რომლის სარგებლიანობა მნიშვნელოვნად განისაზღვრება ძლიერი ანტიოქსიდანტური აქტიობის მქონე – ანტოციანური პიგმენტების არსებობით და დიდი მნიშვნელობა აქვს ამ თვისების შენარჩუნებას დაკონსერვების პირობებში. ოპტიმალურია წვენის დაფასოება ცხლად ჩამოსხმით (60-80°C ტემპერატურაზე 20-25 წუთის განმავლობაში).

Rubus-ის წვენის ცხელი ჩამოსხმისა და შენახვის ზოგიერთი
ფიზიკური და ქიმიური მაჩვენებლები

ცხრილი 9.2.

მაყვლის წვენი	მშრ. ნივთიერება რეფრაქ-ის მიხედვით, %	ტიტრული მჟავიანობა, %	ანტოციანები, %
ცხლად ჩამოსხმა 65^{0}C t	11,0	1,3	100,0
ცხლად ჩამოსხმა 80^{0}C t	13,5	1,38	105,5
6 თვის შემდეგ 80^{0}C t	13,2	0,49	98,87

ჩამოსხმიდან 6 თვის შემდეგ ჩატარებული ანალიზები ცხადყოფს, რომ მაჩვენებლები განიცდიან მცირეოდენ ცვლილებას, რასაც მნიშვნელოვანი ზეგავლენა არ მოუხდენია მიღებული პროდუქტების ორგანოლეპტიკურ თვისებებზე.

ამრიგად, Rubus ნაყოფის ტექნოლოგიური გადამუშავების შერჩეული ოპტიმალური რეჟიმი უზრუნველყოფს წვენის მაქსიმალურ გამოსავალს და მიღებულ წვენში ანტოციანების შენარჩუნებას მინიმალური დანაკარგებით.

Rubus წვენისა და გამონაწნეხის ანტოციანების გამოკვლევა

Rubus წვენსა და გამონაწნეხში ანტოციანური კომპლექსის შესწავლისას, გამოყოფილი და იდენტიფიცირებული იქნა ერთი ნივთიერება: ციანიდინ-3-გლუკოზიდი. ანტოციანების თვისობრივმა შესწავლამ Rubus წვენსა და გამონაწნეხში გვიჩვენა, რომ დაწნეხვის შედეგად მიღებული გამონაწნეხი შეიცავს პიგმენტების - ანტოციანების საკმაო რაოდენობას. კერძოდ, Rubus-ის ნედლ ნაყოფში ანტოციანები წარმოდგენილია; მაყვალი (Rubus caucasicus focke) - 1640 მგ/კგ, ჟოლო (Rubus saxatilis L.) - 1247 მგ/კგ ერთეულით, ნაყოფის გადამუშავებისას საუკეთესო შედეგი დაფიქსირდა ნაყოფის გაყინვით შენახვისას (მაყვალი - 1644 მგ/კგ, ჟოლო - 1260 მგ/კგ), ხოლო ნაყოფის შრობისას პიგმენტების რაოდენობა დაახლოებით 70 - 100 ერთეულით მცირდება. წვენში გადადის ანტოციანების 25 - 30 %, აქედან გამომდინარე როგორც ნაყოფი და წვენი, ასევე გამონაწნეხიც (მაყვლის გამონაწნეხი - 1095 მგ/კგ, ჟოლოს გამონაწნეხი - 800 მგ/კგ) შეიძლება გამოყენებულ იქნას, როგორც ნედლეული ბიოლოგიურად აქტიური პროდუქტების დასამზადებლად (დიასამიძე... 2012).

წვენის დაკონცენტრირება ხორციელდებოდა ვაკუუმის პირობებში 40 – 45^{0}C ტემპერატურაზე. მიღებულ კონცენტრატში მშრალი ნივთიერების რაოდენობამ რეფრაქტომეტრით შეადგინა 66,0%, ანტოციანების რაოდენობამ კი დაკონცენტრირების შესაბამისად ჯერადად მოიმატა და შეადგინა: მაყვლის (Rubus caucasicus focke) ნიმუშში 7200 მგ/კგ, ხოლო ჟოლოს (Rubus saxatilis L.) ნიმუშში 3037 მგ/კგ, რაც ანტოციანების სტაბილურობაზე მიანიშნებს.

ნაყოფის რაციონალური გამოყენებისათვის ეფექტური აღმოჩნდა ნედლი და გაყინული ნაყოფისაგან წვენისა და კონცენტრატის მიღება, ხოლო გამონაწნეხისაგან ბუნებრივი ანტოციანური საღებავის წარმოება.

Rubus ნაყოფისა და გადამუშავების პროდუქტების ანტიოქსიდანტური აქტივობა

ანტიოქსიდანტობის შეფასებისათვის საკვლევად აღებულ იქნა მაყვლისა (Rubus caucasicus focke) და ჟოლოს (Rubus saxatilis L.) წვენის, ნედლი, გაყინული, გამშრალი ნაყოფის (5გ) და გამონაწნეხის (5გ) ექსტრაქტი. წვენის მაღალი აღდგენითი პოტენციალის გამო საჭირო გახდა მისი განზავება (1:100).

მიღებული შედეგების შეჯერებით შეიძლება დავასკვნათ, რომ ანტიოქსიდანტური აქტივობა მაღალია ნედლ ნაყოფში: მაყვალი - 972,37 მვ, ჟოლო - 703,35 მვ, ვიდრე გამშრალ ნაყოფში: მაყვალი - 459,7 მვ, ჟოლო - 360,2 მვ. დაბალ ტემპერატურაზე შენახვისას ანტიოქსიდანტური აქტივობა ნარჩუნდება და შეადგენს, მაყვლის ნაყოფში 900,3 მვ, ჟოლოს ნაყოფში 680,5 მვ.

მაყვალისა და ჟოლოს ნაყოფისა და გადამუშავების პროდუქტების
ანტიოქსიდანტური აქტივობა

ცხრილი 9.3.

ნიმუში	ანტიოქსიდანტური აქტივობა, მვ				
	ნედლი ნაყოფი	გაყინული ნაყოფი	გამშრალი ნაყოფი	წვენი	გამონაწნეხი
მაყვალი	972,37	900,3	459,7	277,0	682,2
ჟოლო	703,35	680,5	360,2	175,5	530,0

მიღებული შედეგების შეჯერებით შეიძლება დავსკვნათ, რომ მაყვალისა და ჟოლოს, როგორც ნედლ, ასევე შენახულ ნაყოფში ანტიოქსიდანტურ აქტიობასა და ანტოციანური პიგმენტების რაოდენობას შორის არსებობს პროპორციული კავშირი.

შერჩეული ტექნოლოგიით წვენის მაღალი გამოსავლიანობა, მისი ძლიერი ანტიოქსიდანტური აქტიობა საშუალებას იძლევა მცენარე მაყვალისა და ჟოლოს ნაყოფი და მისგან წარმოებული წვენი და გამონაწნეხი, გამოყენებული იქნას, როგორც ნედლეული ბიოლოგიურად აქტიური პრეპარატებისა და პროდუქტების მისაღებად.

ბიოლოგიურად აქტიური პროდუქტების წარმოება

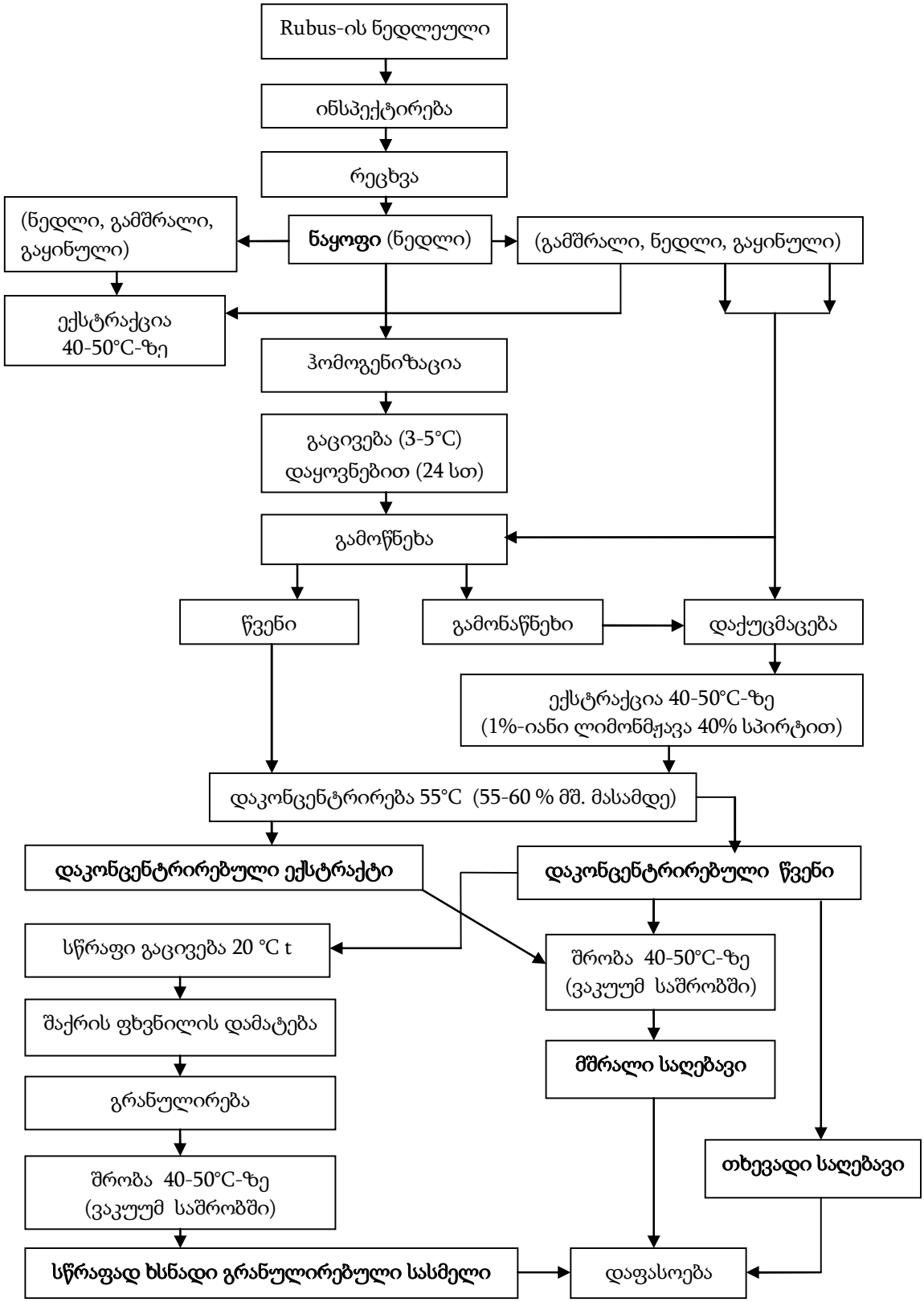
დღეისათვის უალკოჰოლო და ალკოჰოლიანი სასმელები ხასიათდებიან ადამიანის ორგანიზმზე, როგორც მატონიზირებელი მოქმედებით, ასევე მასზე ახდენენ გარკვეულ პროფილაქტიკურ ზემოქმედებას. აღნიშნულიდან გამომდინარე საკვლევი ნიმუშებისა და გადამუშავების პროდუქტების (Rubus ნაყოფი, წვენი, ექსტრაქტი და გამონაწნეხი) მაღალი ანტიოქსიდანტური აქტიობის გათვალისწინებით, შესწავლილ იქნა ნატურალური საკვები

საღებავის, უალკოჰოლო (სწრაფადხსნადი გრანულირებული სასმელი) და ალკოჰოლიანი სასმელების მიღების ნაკლებნარჩენიანი ტექნოლოგიის მიღების შესაძლებლობა.

ჩვენს მიერ ლაბორატორიულ და ნახევრად საწარმოო პირობებისათვის შემუშავებულია წვენისა და ექსტრაქტიდან შემოთავაზებული სქემით (სქემა 9.2) ნაყოფი გადის ინსპექტირებას, ცილდება გაფუჭებული ნაყოფი, ირეცხება, ჰომოგენიზირდება (კოლოიდურ წისქვილზე), ჰომოგენირებული მასა ექვემდებარება გაცივება-დაყოვნებას, რომელიც უზრუნველყოფს წვენის მაქსიმალურ გამოსავალს, დაწნეხის შედეგად მიიღება წვენი და გამონაწნეხი, რომელიც ექსტრაგირდება 1%-ანი ლიმონმჟავა სპირტით. წვენისა და ექსტრაქტის დაკონცენტრირება წარმოებს ვაკუუმკონცენტრირების საშუალებით 45-50°C-ს ტემპერატურაზე, მშრალი მასის 55-60%-მდე დაყვანით, ასევე მემბრანებით - ულტრაფილტრაციის საშუალებით.

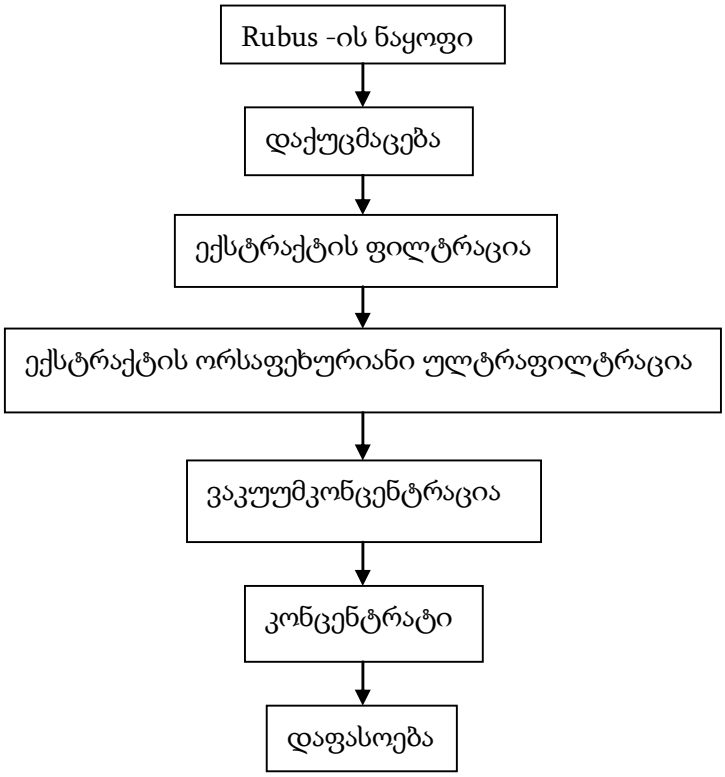
სწრაფი გაცივება 18-20°C ტემპერატურამდე, უზრუნველყოფს მიღებული მასის სწრაფ შედედება-შესქელებას. შაქრის ფხვნილის დამატებით მატულობს მასაში მშრალი ნივთიერების კონცენტრაცია 80-85%-მდე, რაც იძლევა მასის გრანულირების საშუალებას. მიღებული გრანულები წარმოადგენენ კომპაქტურ, მკვრივ, მომრგვალო ფორმის, ერთგვაროვან და თანაბრად შეფერილ ბურთულებს. პროდუქტის შრობა უმჯობესია ვაკუუმსაშრობში 50-60°C ტემპერატურაზე. გამშრალ პროდუქტში ტენის შემცველობა არ უნდა აღემატებოდეს 14%-ს.

სასმელის გრანულირებული ფორმა ხელს უწყობს სწრაფხსნადობას, უზრუნველყოფს ხსნარის ერთგვაროვნებას და ხელს უშლის ნალექის წარმოქმნას.



სქემა 9.2. სწრაფადხსნადი გრანულირებული სასმელისა და ნატურალური საღებავის მიღების ტექნოლოგიური სქემა

მშრალი ნაყოფიდან ან გამონაწნეხიდან ფენოლური ნაერთების (ძირითადად ანტოციანები) ექსტრაქციისათვის საექსტრაქციო მასალას აქუცმაცებენ და აექსტრაგირებენ შემჟავებული (1%-ი ლიმონმჟავა 40%-იან ეთილის სპირტში) სპირტით 1:10 თანაფარდობით ექსტრაგენტისა და მასალის თანაფარდობისა და ექსტრაქციის ხანგრძლივობის შემდგომი გაზრდა არ იწვევს ხსნარში ანტოციანების გაზრდის თვალსაზრისით რაიმე მნიშვნელოვან ცვლილებებს ექსტრაქციის ოპტიმალური ხანგრძლივობა 24 სთ-ია.



სქემა 9.3. Rubus ნაყოფისაგან ჯამური პრეპარატის (საღებავის) მიღების ტექნოლოგიური სქემა

პირველი ფილტრაციისათვის შევარჩიეთ ფილტრები 1100 Å ფორის ზომებით, ხოლო მეორე ფილტრაციისათვის 550 Å. პირველი ფილტრაციის შემდეგ მემბრანაში ანტოციანური გლიკოზიდების გარდა გადის სხვა დაბალმოლეკულური ნაერთებიც, თუმცა ანტოციანური გლიკოზიდები მაინც კონცენტრირდებიან 3,5 – 4 – ჯერ. მეორე ფილტრაცია საშუალებას იძლევა ფლავანოიდური გლიკოზიდები დავაკონცენტრიროთ 2-3 %-მდე (მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით). ფლავანოიდური გლიკოზიდების ექსტრაქტი, რომელიც მიიღება ორსაფეხურიანი ულტრაფილტრაციის შედეგად შეიცავს ნივთიერებებს მოლეკულური მასით 550-1100 ნახშირბად ერთეული.

Rubus-ის ნაყოფის ჯამური პრეპარატის (საღებავის)

ორგანოლეპტიკური და ფიზიკო - ქიმიური დახასიათება

ცხრილი 9.4.

მაჩვენებლები	მაყვალი	ჟოლო
ფერი	მუქი იისფერი	მუქი ჟოლოსფერი
გემო	ნაყოფისათვის დამახასიათებელი	ნაყოფისათვის დამახასიათებელი
სუნი	არა აქვს	არა აქვს
ფლავონოიდების ჯამური რაოდენობა (%)	50-70	50-70
წყალი %, არაუმეტეს	7	7
წყალში ხსნადობა	სრული	სრული

Rubus ნაყოფისაგან მიღებული ფლავანოიდური გლიკოზიდების ჯამური პრეპარატი - დაკონცენტრირებული ექსტრაქტი წარმოადგენს მუქი იისფერი და მუქი ჟოლოსფერი ფერის მასას, ფლავონოიდური გლიკოზიდების ჯამს და შესაბამისად სრულფასოვან ნედლეულს ნატურალური საკვები საღებავებისა თუ სწრაფადხსნადი გრანულირებული სასმელის წარმოებაში.

დასკვნები

- შესწავლილია აჭარის რეგიონში გავრცელებული მცენარე მაყვალის - Rubus caucasicus focke, Rubus hirtus W. et K., Rubus anatolicus L. და Rubus saxatilis L. ნაყოფის ანტოციანების თვისობრივი და რაოდენობრივი შემცველობა ნედლ და გადამუშავებულ ნაყოფში, კერძოდ: დადგენილ იქნა, რომ ნაყოფები მდიდარია ანტოციანებით და ძირითად მასას ქმნის ციანიდინ-3-გლუკოზიდი. ნაყოფების ვეგეტაციისას ანტოციანების რაოდენობა მატულობს ნაყოფის დამწიფების პარალელურად და სრული სიმწიფის პერიოდში შეადგენს: Rubus caucasicus focke - 1639,96±49,19 მგ/კგ, Rubus anatolicus L. - 1588,26±47,65 მგ/კგ, Rubus hirtus W. et K. - 1606,58±48,20 მგ/კგ, Rubus saxatilis L. - 1248,92±37,47 მგ/კგ მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით.
- მაყვლის სახეობებს Rubus caucasicus focke, Rubus hirtus W. et K.,. და Rubus anatolicus L. შორის ანტოციანების რაოდენობის მიხედვით სხვაობა მცირეა, მაგრამ შედარებით მეტია შუახევის ტერიტორიაზე აღებულ ნიმუშში.
- დადგენილია, რომ მაყვალისა და ჟოლოს ნაყოფის გადამუშავებისას წვენში გადადის ანტოციანების 25-30% და მათი შემცველობა მაქსიმალურად ნარჩუნდება ნაყოფის სხვადასხვა სახით გადამუშავებისას, როგორც თვისობრივი, ასევე რაოდენობრივი თვალსაზრისით;
- შესწავლილია აჭარის რეგიონში გავრცელებული მცენარე მაყვალის - Rubus caucasicus focke, Rubus hirtus W. et K., Rubus anatolicus L. და ჟოლოს - Rubus saxatilis L ნაყოფის ფლავონოიდურ ნაერთთა (ფლავონოლები, ლეიკოანტოციანები, კატექინები) თვისობრივი და რაოდენობრივი შემცველობა, კერძოდ: მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების მეთოდით მაყვალის ფოთლიდან იდენტიფიცირებულ იქნა კვერცეტინ-3-რუთინოზიდი და კვერცეტინ-3-გლუკოზიდი; ფოთოლში წარმოდგენილი ფლავონოლების საერთო მასის 51,44% შეადგინა კვერცეტინ-3-რუთინოზიდმა, ხოლო 8,15%-ი კვერცეტინ-3-რუთინოზიდმა;
- მაყვლისა და ჟოლოს ნაყოფში, როგორც ფლავონოლების, ასევე კატექინებისა და ლეიკოანტოციანების რაოდენობა ყველაზე მაღალია უმწიფარ ნაყოფში და

ნაყოფის დამწიფებისას მცირდება. კერძოდ, კატექინებისა და ლეიკოანტოციანების რაოდენობა მწიფე ნაყოფში 30%-ით კლებულობს უმწიფართან შედარებით. ფლავონოლების შემთხვევაში: Rubus caucasicus focke - უმწიფარი მწვანე ფერის ნაყოფი - 1952,0±58,56 – 2086±62,58 მგ/კგ, Rubus hirtus W. et K. - 2008,05±6,24 მგ/კგ, Rubus anatolicus L.- 1901,32±57,0 მგ/კგ, Rubus saxatilis L. - 3503,01±105,1 მგ/კგ, მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით და ვეგეტაციის დასასრულს ფლავონოლების რაოდენობა თითქმის 50%-ით მცირდება.

- შესწავლილია აჭარის რეგიონში გავრცელებული მცენარე მაყვალის - Rubus caucasicus focke, Rubus hirtus W. et K., Rubus anatolicus L. და Rubus saxatilis L. ნაყოფისა და ფოთლის ფენოლკარბონმჟავათა თვისობრივი შემცველობა, კერძოდ: დადგენილ იქნა, რომ ფოთოლში ფენოლკარბონმჟავები წარმოდგენილია გალის, ელაგისა და ქლოროგენის მჟავას სახით, ხოლო ნაყოფში გალისა და ელაგის მჟავით.
- ჟოლოს ნაყოფში ფენოლკარბონმჟავათა რაოდენობა აღემატება მაყვლის ნაყოფის ფენოლკარბონმჟავათა რაოდენობას. (Rubus caucasicus focke: უმწიფარ ვარდისფერ ნაყოფში - 1220,7±36,62 მგ/კგ, მწიფე შავ ნაყოფში - 4287,5±128,63 მგ/კგ, Rubus anatolicus L.: უმწიფარი ვარდისფერ ნაყოფში - 1005,0±30,15მგ/კგ, მწიფე შავ ნაყოფში - 3707,8±111,23 მგ/კგ, Rubus hirtus W. et K.: უმწიფარი ვარდისფერ ნაყოფში -1384,05±41,52 მგ/კგ, მწიფე შავ ნაყოფში - 3897,91±116,94 მგ/კგ, Rubus saxatilis L.: უმწიფარი ღია ვარდისფერ ნაყოფში - 1496,89±44,9 მგ/კგ, მწიფე ჟოლოსფერ ნაყოფში -4809,15±144,27 მგ/კგ ერთეულს, მშრალ მასაზე გადაანგარიშებით).
- მაყვლის (Rubus caucasicus focke) ნიმუშში იდენტიფიცირებული იქნა მჟაუნმჟავა, ვაშლმჟავა და ლიმონმჟავა.
- მაყვლისა და ჟოლოს (Rubus caucasicus focke, Rubus saxatilis L.) ნაყოფში იდენტიფიცირებულია L - ასკორბინის მჟავა. აღმოჩენილ იქნა კორელაცია ასკორბინის მჟავას რაოდენობრივ შემადგენლობასა და ქრომატოგრამაზე პიკის ფართობს შორის.

- ვიტამინი C განსაზღვრულ იქნა ჟოლოს - Rubus saxatilis L., როგორც უმწიფარ, ასევე მწიფე ნაყოფში. უმწიფარ ნაყოფში ვიტამინ C-ს რაოდენობა მეტია (1,97 გ/კგ), ვიდრე სამომხმარებლო სიმწიფის პერიოდში აღებულ ნიმუშში (1,75 გ/კგ). ჟოლოს უმწიფარ ნაყოფში თავისუფალი და ბმული ვიტამინ C-ს შორის კორელაციური თანაფარდობა დაცულია. საერთო ვიტამინ C-სთან მიმართებაში, რომელიც წარმოდგენილია 1,97 გ/კგ-ით, ბმული ვიტამინი C უფრო მეტი თანაფარდობითაა წარმოდგენილი (1,78 გ/კგ ნედლ მასაზე გადაანგარიშებით), ვიდრე თავისუფალი (0,21 გ/კგ ნედლ მასაზე გადაანგარიშებით); ასკორბინის მჟავათი ასევე მდიდარია მაყვლის (Rubus caucasicus focke) ნაყოფი, მაგრამ ჟოლოსთან შედარებით მისი რაოდენობა ნაკლებია და შეადგენს 1,42 გ/კგ (საერთო ვიტამინი C).
- მაყვლის ნაყოფში (Rubus caucasicus focke) ნაყოფში იდენტიფიცირებულია რესვერატროლის ტრანს- და ცის- ფორმები.
- ოპტიმალურია Rubus-ის ნაყოფიდან მიღებული წვენის დაფასოება ცხლად ჩამოსხმით (60-80°C ტემპერატურაზე 20-25 წუთის განმავლობაში).
- ნაყოფის გადამუშავებისას საუკეთესო შედეგი დაფიქსირდა ნაყოფის გაყინვით შენახვისას (Rubus caucasicus focke - 1644 მგ/კგ, Rubus saxatilis L. - 1260 მგ/კგ), ხოლო ნაყოფის შრობისას პიგმენტების რაოდენობა დაახლოებით 70 - 100 ერთეულით მცირდება. წვენში გადადის ანტოციანების 25 - 30 %. ანტოციანების რაოდენობა დაკონცენტრირების შესაბამისად ჯერადად მოიმატა და შეადგინა: მაყვლის (Rubus caucasicus focke) ნიმუშში 7200 მგ/კგ, ხოლო ჟოლოს (Rubus saxatilis L.) ნიმუშში 3037 მგ/კგ.
- დადგენილ იქნა, რომ მაყვლისა (Rubus caucasicus focke) და ჟოლოს (Rubus saxatilis L.) ანტიოქსიდანტური აქტივობა მაღალია ნედლ ნაყოფში: მაყვალი - 972,37 მვ, ჟოლო - 703,35 მვ, ვიდრე გამშრალ ნაყოფში: მაყვალი - 459,7 მვ, ჟოლო - 360,2 მვ. დაბალ ტემპერატურაზე შენახვისას ანტიოქსიდანტური აქტივობა ნარჩუნდება და შეადგენს, მაყვლის ნაყოფში 900,3 მვ, ჟოლოს ნაყოფში 680,5 მვ.

- შესწავლილ იქნა ნატურალური საკვები საღებავის, უალკოჰოლო (სწრაფადხსნადი გრანულირებული სასმელი) და ალკოჰოლიანი სასმელების მიღების ნაკლებნარჩენიანი ტექნოლოგია ლაბორატორიულ და ნახევრად საწარმოო პირობებისათვის.
- Rubus ნაყოფისაგან მიღებული ფლავანოიდური გლიკოზიდების ჯამური პრეპარატი - დაკონცენტრირებული ექსტრაქტი წარმოადგენს სრულფასოვან ნედლეულს ნატურალური საკვები საღებავებისა თუ სწრაფადხსნადი გრანულირებული სასმელის წარმოებაში.

რეკომენდაციები

შესრულებული ქიმიური კვლევები საშუალებას იძლევა გაკეთდეს შემდეგი რეკომენდაციები:

- Rubus ნაყოფის აღება უნდა მოხდეს სრული სამომხმარებლო სიმწიფის პერიოდში;
- Rubus ნაყოფი უმჯობესია გამოყენებული იქნას ნედლად;
- Rubus ნაყოფის შენახვის საუკეთესო საშუალება გაყინვით შენახვაა (-5)-(-10) ^{0}C-ზე;
- Rubus არასტანდარტული ნედლეული უნდა გადამუშავდეს წვენის, კონცენტრატის და სხვა სახით;
- Rubus გადამუშავების შემდგომ მიღებული გამონაწნეხიდან შესაძლებელია საკვები საღებავის, საკვები ბოჭკოებით მდიდარი ხილფაფის მიღება;
- Rubus ნაყოფის წვენისაგან შესაძლებელია მშრალი სასმელის წარმოება.

ლ ი ტ ე რ ტ უ რ ა

ამბიონი 2011: www.ambioni.ge/mayvali

დიაოხი 2011: http://diaokh.wordpress.com/2011/03/29/.

დიასამიძე... 2011ა: დიასამიძე მ., ვანიძე მ., ქამადაძე ე., კალანდია ა. "ჟოლოს ნაყოფის (Rubus buschi Grossh) ფენოლური ნაერთები". ISBN 978-9941-432-13-2, "თანამედროვე ტექნოლოგიები და გამოყენებითი დიზაინი", ქუთაისი, 2011. გვ. 321-322.

დიასამიძე... 2011ბ: დიასამიძე მ., ვანიძე მ., ქამადაძე ე., კალანდია ა. "მაყვალის (Rubus caucasicus) ნაყოფის ანტოციანები." საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული ინტერნეტ-კონფერენცია "ინოვაციური პროცესები და ტექნოლოგიები", ქუთაისი, 2011.

დიასამიძე... 2012: დიასამიძე მ., ვანიძე მ., ჯაფარიძე ი., კალანდია ა. "ანტოციანების რაოდენობრივი ცვალებადობა მაყვალის ნაყოფის გადამუშავებისას". ISNN 2298-0237, "ინოვაციური ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა." ქუთაისი, 2012. გვ. 367-369.

ვარშანიძე... 2009: ნ. ვარშანიძე, მ. ვანიძე, ი. ჯაფარიძე. აჭარის სასარგებლო მცენარეები.2009. ISBN 978-9941-0-1541-0. გვ. 145-147.

ვანიძე... 2013: ვანიძე მ., დიასამიძე მ., ჯაფარიძე ი., კალანდია ა., ქამადაძე ე. „გვარი Rubus L. (Rubus caucasicus Focke, Rubus Hirtus W.et K.) ფლავონოიდური ნაერთები". ბათუმის ბოტანიკური ბაღის დაარსებიდან 100 წლისთავისათვის მიძღვნილი სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენციის მასალები, 2013, 8-10 მაისი.გვ. 251-253.

ხინთიბიძე 1983: ხინთიბიძე ლ., ქართული საბჭოთა ენციკლოპედია, ტ. 6, გვ. 507, თბ., 1983 წელი.

Барабай 1984: Растительные фенолы и здоровье человека. Барабай В.А. – М.: Наука, 1984.

Блажей... 1977: Фенольные соединения растительного происхождения. Блажей А., Шутый Л., Москва, Мир, 1977, 239с.

Дженкс 1972: Дженкс, В. Катализ в химии и энзимологии / В. Дженкс. – Москва: Мир, 1972. – 467 с.

Дмитриева1990:
А. А. Дмитриева. „Определитель растений Аджарии“. Том 1. „Мецниереба“. Тбилиси 19 90. ст. 65-67.

Дурмишидзе… 1981: Дурмишидзе С. В. Шалашвили А. Г. Мжаванадзе В. В. Циклаури Г. Ч. Флавоноиды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии.. „Мецниереба“ Тбилиси 1981.

Ермакова 1987: Ермакова А. И. Методы Био-химического иследования растений. Изд. 3-е. „Агропромиздат“, 1987. с 111-119.

Запрометов 1988: Запрометов, М. Н. Фенольные соединения растений и их биогенез / М. Н. Запрометов // Итоги науки и техники. Сер. биол. химия. – 1988. – Vol. 27. – С. 4–186.

Кривченкова... 2012: М.В. Кривченкова, Е.В. Клышинская, М.А. Ильиных, С.Н. Бутова. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ФЛАВОНОИДЫ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ В КОСМЕТИЧЕСКИХ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ. ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК . 2012/3. 47-51.

Муравьева… 2002: Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. М.: Медицина, 2002.

Рогинский 2002: Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский - М.: Наука, 2002.

Сарафанов 1999: Применение пищевых добавок. Сарафанов Л.А. Технические рекомендации. – СПБ.: ГИОРД, 1999.

Сорокопудов… 2005: Сорокопудов В.Н., Дейнека В.И., Лукина И.П., Дейнека Л.А. Антоцианы плодов некоторых видов рода Rubus L. из коллекции Ботанического сада БЕЛГУ (рус.) // Химия растительного сырья. — Барнаул: Алтайский государственный университет, 2005. — В. 2. — С. 61-65. — ISBN 1029-5151.

Трошина… 2010: Трошина А.И., СтручковаЮ.Ю. Общая характеристика семейства розоцветные. www.econf.rae.ru/pdf/2010/04/c51ce410c1.pdf
(Харборна 1968) Биохимия фенольных соединений / Под ред. Дж. харборна, М: Мир, 1968. -452 с.

Червяковский.... 2009: Е.М. Червяковский, В.П. Курченко, В.А. Костюк. РОЛЬ ФЛАВОНОИДОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНОВ. 2009.

Яковлев… 2004: Яковлев Г.П., Блинова К.Ф. Лекарственное растительное сырье. Фармакогнозия: Учебное пособие. - СПб.: СпецЛит, 2004.

Aderogba... 2006: Aderogba, MA, Ogundaini, AO, Eloff, JN. Isolation of two flavonoids from Bauhinia monandra leaves and their antioxidative effects. African Journal of Traditional Complementary and Alternative Medicines 2006; 3: 59-65.

Aherne... 2002: Aherne, S.A. & O'Brien, N.M. (2002). Dietary flavonols: Chemistry, food content, and metabolism. Nutrition 18(1), 75-81.

Alexieva… 2001: Alexieva, V. [et al.](2001). The effect of drought and ultraviolet radiation on growth and stress markers in pea and wheat / Plant, Cell and Environment. – 2001. – Vol. 24, N 12. – P. 1337–1344.

Antolovich… 2002: Antolovich M, Prenzler PD, Patsalides E, McDonald S, Robards K., Methods for testing antioxidant activity. Analyst. 2002 Jan;127(1):183-98.

AWP 2007: AWP. 2007. Angiosperm Phylogeny Website. Version 7, May 2006. http://www.mobot.org/MOBOT/research/APweb/ managed by Stevens, P. F. Accessed 22 June 2007.

Balasundram… 2006: Balasundram, N.; Sundram, K.; Samman, S. Phenolic Compounds in Plants and Agri-Industrial By-Products: Antioxidant Activity, Occurrence, and Potential Uses. Food Chem. 2006, 99, 191-203.

Barberán... 2000a: Tomás-Barberán, F.A. & Clifford, M.N. (2000a). Dietary hydroxybenzoic acid derivatives - nature, occurrence and dietary burden. Journal of the Science of Food and Agriculture 80(7),1024-1032.

Bastianetto… 2007: Bastianetto, S.; Brouillette, J.; Quirion, R. Neuroprotective effects of natural products: Interaction with intracellular kinases, amyloid peptides and a possible role for transthyretin. Neurochem. Res. 2007, 32, 1720–1725.

Bauer 2007: Bauer R. Phenolic compounds in human health and disease. 50 Years of the Phytochemical Society of Europe. Abstract book, Churchill College, Cambridge, UK, April 11-12, 2007, 55.

benefits-of-resveratrol 2012: www.benefits-of-resveratrol.com/resveratrol-side-effects.html.

Bennet... 1994: Bennet RC, Wallsgrove RM. Secondary metabolites in plant defence mechanisms, Tansley Review No. 72. New Phytol 1994; 127: 617–633.,

Bennick 2002: Bennick, A. Interaction of Plant Polyphenols with Salivary Proteins. Crit. Rev. Oral Biol. Med.2002, 13, 184-196.

Birt... 2001: Birt DF, Hendrich S, Wang W. Dietary agents in cancer prevention: Flavonoids and isoflavonoids. Pharmacol Ther 2001;90:157–177.;

Block 2004: Block, J. (2004) Wilson & Gisvold. Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, Lippincott Williams&Wilkins, Hagerstown, MD.

Bosetti… 2007: Bosetti C, Rossi M, McLaughlin JK, Negri E, Talamini R, Lagiou P, Montella M, Ramazzotti V, Franceschi S, LaVecchia C: Flavonoids and the risk of renal cell carcinoma. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev 2007, 16(1):98-101.

Bravo 1998: Bravo, L. (1998). Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. Nutrition Reviews 56(11), 317-333.

Britsch... 1985: Britsch L, Grisebach H. Improved preparation and assay of chalcone synthase. Phytochem 1985; 24: 1975–1976.

Britton 1983: Britton G. The Biochemistry of Natural Pigments. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1983].

Brouillard 1982: Brouillard, R. (1982). Chemical structure of anthocyanins. / R. Brouillard // Anthocyanins as food colors / ed. by P. Markakis. - New York: Academic Press, 1982. – Ch. 1. - P. 1-40.

Castañeda-Ovando... 2009: Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M.d.L., Páez-Hernández, M.E., Rodríguez, J.A. & Galán-Vidal, C.A. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. Food Chemistry 113(4), 859-871.;

Catalgol… 2012: Catalgol B, Batirel S, Taga Y, Ozer NK. Resveratrol: French paradox revisited. Front Pharmacol. 2012 July 17;3:141.

Chalker-Scott… 2002: Chalker-Scott L., 2002 - Do anthocyanins function as osmoregulators in leaf tissues? Advances in Botanical Research 37: 103–106.

Chebil… 2006: Chebil, L, Humeau, C, Falcimaigne, A, Engasser, J, Ghoul, M. Enzymatic acylation of flavonoids. Process Biochemistry 2006; 41: 2237-2251.

Chen … 2012: Q. Chen, X.N. Zhang, H.w. Yu, Y. Wang, H.R. Tang. Changes of Total Anthocyanins and Proanthocyanidins in the Developing Blackberry Fruits. International Journal of ChemTech Research. Vol.4, No.1, pp 129-137, 2012.

Clifford 2000a: Clifford, M.N. (2000a). Anthocyanins-nature, occurrence and dietary burden. Journal of the Science of Food and Agriculture 80, 1063-1072.

Clifford 2000b: Clifford, M.N. (2000b). Chlorogenic acids and other cinnamates - nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. Journal of the Science of Food and Agriculture 80(7), 1033-1043.

Clifford... 2000: Clifford & Scalbert (2000), Hollman, P.C.H. & Arts, I.C.W. (2000). Flavonols, flavones and flavanols - nature, occurrence and dietary burden. Journal of the Science of Food and Agriculture 80(7), 1081- 1093.

Connor … 2005: A. M. Connor, Ch. E. Finn, T. K. McGhie, P. A. Alspach. Genetic and Environmental Variation in Anthocyanins and their Relationship to Antioxidant Activity in Blackberry and Hybridberry Cultivars. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 130(5):680-687.2005.

Cook… 1996: Cook, NC, Samman, S. Flavonoids: Chemistry, metabolism, cardioprotective effects and dietary sources. Nutritional Biochemistry 1996; 7: 66-76.

Craig 1999: Craig WJ. Health-promoting properties of common herbs. Am J Clin Nutr 1999;70:491S–499S.;

Cushnie... 2005: Cushnie, TPT, Lamb, AJ. Antimicrobial activity of flavonoids. International Journal Of Antimicrobial Agents 2005; 26: 343-356.

Diasamidze... 2012: M. Diasamidze, M. Vanidze, A. Kalandia., „Blackberry (Rubus caucasicus focke) phenol compounds“. Second international conference of young chemists “Chemistry Today-2012“. 33-34p. chemistry.ge/conferences/icys-2012/Thesis_ICYS_2012.

Diasamidze... 2013: M. Diasamidze*, M. Vanidze, I. Djafaridze, E. Qamadadze and A. Kalandia. „Phenol Compounds of Blackberry (Rubus caucasicus focke and Rubus anatolicus L.) Fruit and Leaf“. Journal of Cemistry and Chemical engineering, Volume 7, Number 6 (2013) 539-546. http://www.davidpublishing.org/show.html?12987

D'Archivio... 2007: D'Archivio, M.; Filesi, C.; Di Benedetto, R.; Gargiulo, R.; Giovannini, C.; Masella, R. Polyphenols, dietary sources and bioavailability. Ann. Ist. Super. Sanita 2007, 43, 348-361.

Di Carlo... 1999: Di Carlo G, Mascolo N, Izzo AA, Capasso F. Flavonoids: Old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs. Life Sci 1999;65:337–353.

Dillard… 2000: Dillard, C.J. & Bruce German, J. (2000). Phytochemicals: Nutraceuticals and human health. Journal of the Science of Food and Agriculture 80(12), 1744-1756.

Dixon... 1995: Dixon RA, Paiva NL. Stress-induced phenylpropanoid metabolism. Plant Cell 1995; 7: 1085–1097.

Domac 1984; Domac R. (1984) Mala flora Hrvatske i susjednih područja. Školska knjiga, Zagreb.

Edith … 2010: O. Edith, C. Rodri´Guez, G.G. Yousef, A. P. Garcia-Saucedo, J. LoPez-Medina, O. P. Lo´ Pez, M. A. Lila. Characterization of Anthocyanins and Proanthocyanidins in Wild and Domesticated Mexican Blackberries (Rubus spp.). J. Agric. Food Chem. 2010, 58, 7458–7464.

Eşianu… 1999: Eşianu, S., Csedö, C. (1999). Curs de Framacognozie vol I, 176-180, Litografia UMF Târgu Mureş, 1999.

Fernandez... 2006: Fernandez, SP, Wasowski, C, Loscalzo, LM, Granger, RE, Johnston, GAR, Paladini, AC, Marder, M. Central nervous system depressant action of flavonoid glycosides. European Journal of Pharmacology 2006; 539: 168-176.

Field… 2001: Feild, T.S. [et al.](2001). Why leaves turn red in autumn? The role of anthocyanins in senescing leaves of red-osier dogwood / // Plant Physiology. – 2001. – Vol. 127, N 2. – P. 566–574.

Folta 2008: Folta, edited by Kevin M. (2008). Genetics and genomics of rosaceae (1. Ed. ed.). New York: Springer. p. 2. ISBN 978-0-387-77490-9.

Galati... 2000: Galati G, Teng S, MoridaniMY, Chan TS, O'Brien PJ. Cancer chemoprevention and apoptosis mechanisms induced by dietary polyphenolics. Drug Metabol Drug Interact 2000;17:311–349.

Geissman 1962: Geissman T.A., The Chemistry of Flavonoid Compounds. Oxford, London, New York, Paris, Pergamon Press, 1962, 666 p.

Giusti… 2003: Giusti, M. M., and Wrolstad, R. E. (2003). Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. Biochemical Engineering Journal 14, 217-225.

Gould… 2002: Gould, K.S. [et al.] (2002). Do anthocyanins function as antioxidants in leaves? Imaging of H2O2 in red and green leaves after mechanical injury / Plant, Cell and Environment. – 2002. Vol. 25, N 10. - P. 1261–1269.

Grisebach 1982: Grisebach H. Biosynthesis of anthocyanins. In: Markakis P, ed. Anthocyanins as Food Colours. New York, USA: Academic Press, 1982, p. 69–92.

Grotewold 2006: Grotewold Erich."The Science of Flavonoids".The Ohio State University,Columbus,USA.2006. pg 1-5.

Guerrero … 2010: J. Guerrero , L. Ciampi, A. Castilla, F. Medel, H. Schalchli, E. Hormazabal, E. Bensch, M. Alberdi. Antioxidant Capacity, Anthocyanins, and Total Phenols of Wild and Cultivated Berries in Chile. Chilean Journal of Agricultural Research 70(4):537-544. 2010.

Gutlich… 2001: Gutlich, P., Garcia, Y., and Woike, T. (2001) Coordination Chemistry Reviews, 219–221, 839–879.

Hada… 2003: Hada, H. [et al.] (2003). Higher amounts of anthocyanins and UV-absorbing compounds effectively lowered CPD photorepair in purple rice (Oryza sativa L.) / Plant, Cell and Environment. – 2003. – Vol. 26, N 10. – P. 1691–1701.

Haddock... 1982: Haddock EA, Gupta RK, Al-Shafi SMK, Layden K, Haslam E, Magnolato D. The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in plants: biogenetic and molecular taxonomic considerations. Phytochem 1982; 21: 1049–1062;

Hahlbrock... 1989: Hahlbrock K, Sheel D 1989. Physiology and molecular biology of phenypropanoid metabolism. Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol 1989; 40: 347–369.

Harborne 1988: Harborne JB. The flavonoids: recent advances. In: Goodwin TW, ed. Plant Pigments. London, England: Academic Press, 1988, p. 299–343.

Harborne 1994: Harborne JB. The Flavonoids: Advances in Research Since 1986. London, UK: Chapman & Hall, 1994.

Harborne... 2000: Harborne JB, Williams CA. Advances in flavonoid research since 1992. Phytochemistry 2000;55:481–504.

Harborne... 2001: Anthocyanins and other flavonoids / J.B. Harborne [et al.] // Natural Product Reports. – 2001. – Vol. 18. – P. 310-333.

Harborne… 1964: Harborne, J.B.; Simmonds, N.W. The natural distribution of the phenolic aglycones. In:Biochemistry of phenolic compounds; Academic Press: New York, 1964; pp. 77-127.

Harvaux… 2001: Harvaux, M. and Kloppstech, K. (2001). The protective functions of carotenoid and flavonoid pigments against excess visible radiation at chilling temperature investigated in Arabidopsis npq and tt mutants / Planta. – 2001. – Vol. 213, N 6. – P. 953–966.

Havsteen 2002: Havsteen, BH. (2002). The biochemistry and medical significance of the flavonoids. Pharmacology and Therapeutics 2002; 96: 67-202.

He… 2010: Jian He and M. Monica Giusti. (2010). Anthocyanins: Natural Colorants with Health-Promoting Properties Annual Review of Food Science and Technology. Vol. 1: 163-187 (Volume publication date April 2010).

Heim... 2002: Heim, K.E., Tagliaferro, A.R. & Bobilya, D.J. (2002). Flavonoid antioxidants: Chemistry, metabolism and structure-activity relationships. Journal of Nutritional Biochemistry 13(10), 572-584.

Heller... 1988: Heller W, Forkmann G. Biosynthesis. In: Harborne JB, ed. The Flavonoids. London, UK: Chapman and Hall, 1988, p. 399–425.

Herrmann 1989: Herrmann, K. (1989). Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 28(4), 315-347.

Hollman 2000: Hollman, P.C.H. & Arts, I.C.W. (2000). Flavonols, flavones and flavanols - nature, occurrence and dietary burden. Journal of the Science of Food and Agriculture 80(7), 1081-1093.

Hollman... 1999: Hollman PC, Katan MB. Dietary flavonoids: Intake, health effects and bioavailability. Food Chem Toxicol 1999;37:937–942.

Holton... 1995: Holton TA, Cornish EC. Genetics and biochemistry of anthocyanin biosynthesis. Plant Cell 1995; 7: 1071–1083..

Iriti … 2006: Iriti, M. and Faoro, F. (2006) Medical Hypotheses, 67, 833–838.

Jaakola… 2004: Jaakola, L. [et al.](2004). Activation of flavonoid biosynthesis by solar radiation in bilberry (Vaccinium myrtillus L.) leaves / // Planta. – 2004. – Vol. 218 – P. 721–728.

Janick 2005: Janick, J. 2005. The origins of fruits, fruit growing, and fruit breeding. Plant Breed. Rev. 25: 255–320.

Judd ... 1999: Judd, W. S., C. S. Campbell, E. A. Kellogg, and P. F. Stevens. 1999. Plant Systematics: A phylogenetic approach. Sinauer Associates, Inc. Sunderland, MA. 290–306.

Kadarian... 2002: Kadarian C, Broussalis AM, Mino J, Lopez P, Gorzalczany S, Ferraro G, Acevedo C. Hepatoprotective activity of Achyrocline satureioides(Lam) D. C. Pharmacol Res 2002;45:57–61.

Kahkonen… 1999: Kahkonen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S., & Heinonen, M. (1999). Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. J Agric Food Chem, 47(10), 3954-3962.

Kalt … 2000: W. Kalt, J.E. Mc Donald and H. Donner. Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity of Processed Lowbush Blueberry Products. Journal of food science, Volume 65, Issue 3, April 2000, Pages: 390–393.

Khanbabaee… 2001: Khanbabaee, K.; van Ree, T. Tannins: classification and definition. Nat. Prod. Rep. 2001, 18, 641-649.

Koleckar… 2008: Koleckar, V.; Kubikova, K.; Rehakova, Z.; Kuca, K.; Jun, D.; Jahodar, L.; Opletal, L. Condensed and hydrolysable tannins as antioxidants influencing the health. Mini Rev. Med. Chem. 2008, 8, 436-447.

Kong… 2003: Analysis and biological activities of anthocyanins / J.-M. Kong [et al.] // Phytochemistry. – 2003. - Vol.64, №5. – P. 923-933.

Kopjar … 2011: M. Kopjar, B. Bilić, V. Piližota. Influence of different extracts addition on total phenols, anthocyanin content and antioxidant activity of blackberry juice during storage. Croat. J. Food Sci. Technol. (2011) 3 (1) 9-15.

Kumpulainen … 1996: Kumpulainen, J. T., & Salonen, J. T. (1996). Natural antioxidants and food quality in atherosclerosis and cancer prevention. Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry.

Lafay… 2008: Lafay, S. & Gil-Izquierdo, A. (2008). Bioavailability of phenolic acids. Phytochemistry Reviews 7(2), 301-311.2.

Lagouge… 2006: Lagouge M, Argmann C, Gerhart-Hines Z, Meziane H, Lerin C, Daussin F, Messadeq N, Milne J, Lambert P, Elliott P, Geny B, Laakso M, Puigserver P, Auwerx J: Resveratrol improves mitochondrial function and protects against metabolic disease by activating SIRT1 and PGC-1alpha. *Cell* 2006, 127(6):1109-1122.

Lee… 2001: Lee, D.W. and Collins, T.H. (2001). Phylogenetic and ontogenetic influences on the distribution of anthocyanins and betacyanins in leaves of tropical plants / International Journal of Plant Sciences. – 2001. – Vol.162, N5. – P. 1141–1153.

Lee… 2012: Jungmin Lee, Michael Dossett, Chad E. Finn. Rubus fruit phenolic research: The good, the bad, and the confusing. J. Lee et al. / Food Chemistry 130 (2012) 785–796.

Lin... 2000: Lin, H.; Wang, S. Y. Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry and strawberry varies with cultivar and developmental stage. J. Agric. Food Chem. 2000, 48, 140-146.

Lois… 1994: Lois, R. and Buchanan, B.B. (1994). Severe sensitivity to ultraviolet radiation in an Arabidopsis mutant deficient in flavonoid accumulation. II. Mechanisms of UV-resistance in Arabidopsis / Planta. – 1994. – Vol. 194, N 4. –P. 504–509.

Lovrić … 2011: Šebojka Komorsky-Lovrić* and Ivana Novak. Determination of Ellagic Acid in Strawberries, Raspberries and Blackberries by Square-Wave Voltammetry. Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 4638 – 4647.

Lug asia … 2011: A. Lug asia, J. Hóvári, G. Kádára, F. Dénes. Phenolics in Raspberry, Blackberry and Curant Cultivars grown in Hungary. Acta Alimentaria, Vol. 40 (1), pp. 52–64 (2011).

Maas... 1992: Maas JL, Galletta GJ, Wang SY. Ellagic acid enhancement in strawberries. In: Bills DD, Kung S-D, eds. Biotechnology and Nutrition. Storeham, USA: Butteworth-Heinemann, 1992, p. 345–362.

Mabberley 1987: Mabberley, D. J. 1987. The Plant-Book. Cambridge University Press, Cambridge, U.K. pp. 506–507.

Macheix… 1990: Macheix, J.-J., Fleuriet, A. & Billot, J. (1990). Fruit Phenolics. Boca Raton, FL: CRC; Press 1990.

Manach... 2004: Manach, C.; Scalbert, A.; Morand, C.; Remesy, C.; Jimenez, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. Am. J. Clin. Nutr. 2004, 79, 727-747.

Marambaud… 2005: Marambaud, P., Zhao, H., Davies, P., Resveratrol promotes clearance of Alzheimer's disease amyloid-beta peptides. *J. Biol. Chem.* 2005, *280*, 37377–37382.

Marchand 2002: Cancer preventive effects of flavonoids- a review. Biomedicine & Pharmacotherapy 2002; 56: 296-301.

Mazza.... 1993: Anthocyanins in fruits, vegetables and grains / G. Mazza, E. Miniati. - Boca Raton: CRC Press Inc; 1993. - 362 p.

Mehansho... 1987: Mehansho, H.; Butler, L.G.; Carlson, D.M. Dietary Tannins and Salivary Proline-Rich Proteins: Interactions, Induction and Defense Mechanisms. Ann. Rev. Nutr. 1987, 7, 423–440.

Mendes Furlan … 2011: V. J. Mendes Furlan, A. P. Antunes Corrêa, N. Carbonera, M. Luiz ,P. E. Santo, R. C. Zambiazi, M. M. Luvielmo. Total Phenols, Antioxidant Activity and Microbiological Quality of Ozone Sanitized Blackberry (Rubus spp. L.). Journal of Food Science and Technology 3(6): 436-441, 2011.

Middleton... 1994: Middleton Jr., E.; Kandaswami, C. The Impact of Plant Flavonoids on Mammalian Biology:Implications for Immunity, Inflammation and Cancer. In: The Flavonoids. Advances since 1986.Harborne J.B., Ed.; London: Chapman and Hall, 1994; pp. 619-645.

Middleton... 2000: Middleton E, Jr., Kandaswami C, Theoharides TC. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: Implications for inflammation, heart disease, and cancer. Pharmacol Rev 2000;52:673–751.

Modhavi… 1996: D.L. Modhavi, S.S. Deshpande and D.K. Salunkhe, Food Antioxidants: Technological, Toxicological and Health Perspective, Marcel Dekker, New York 1996, p5-64.

Murray 1998: Murray, MT. Quercetin: Nature's antihistamine. Better Nutrition 1998.

Narayana… 2001: Narayana, KR, Reddy, SR, Chaluvadi, MR, Krishna, DR. Bioflavonoids classification, pharmacological, biochemical effects and therapeutic potential. Indian Journal of Pharmacology 2001; 33: 2-16.

Neill… 2003: Neill, S.O. and Gould, K.S. (2003). Anthocyanins in leaves: light attenuators or antioxidants? / Functional Plant Biology. – 2003. – Vol. 30, N 8. – P. 865–873.

Neill… a2002: Neill, S.O. [et al.] (a2002). Antioxidant activities of red versus green leaves in Elatostema rugosum / Plant, Cell and Environment. – 2002. – Vol. 25, N 4. – P. 539–547.

Neill… b2002: Neill, S.O. [et al.] (b2002). Antioxidant capacities of green and cyanic leaves in the sun species, Quintinia serrata / Functional Plant Biology. – 2002. – Vol. 29, N 12. – P. 1437–1443.

Nijveldt... 2001: Robert J Nijveldt, Els van Nood, Danny EC van Hoorn, Petra G Boelens, Klaske van Norren, and Paul AM van Leeuwen, Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. American journal of Clinical Nutrition. 2001;74:418–25.

Orhan… 2010: Didem Deliorman Orhan, Berrin özcelikb, Selda özgen, Fatma Ergun, Antibacterial, antifungal, and antiviral activities of some flavonoids. Microbiological Research 165 (2010) 496—504.

Page… 2002: Page, J.E. [et al.] (2002). Anthocyanins protect light-sensitive thiarubrine phototoxins // Planta. – 2002. – Vol. 215 N 3. – P. 478–484.

Pal… 2009: Pal, RS, Ariharasivakumar, G, Girhepunjhe, K, Upadhay, A. In-vitro antioxidative activity of phenolic and flavonoids compounds extracted from seeds of Abrus precatorius. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences 2009; 1: 136-140.

Papper… 2001: Papper, V. and Likhtenshtein, G.I. (2001) Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 140, 39–52.

Parr... 2000: Parr, A.J. & Bolwell, G.P. (2000). Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. Journal of the Science of Food and Agriculture 80(7), 985-1012.

Pascual... 2001: Pascual ME, Slowing K, Carretero E, Sanchez Mata D, Villar A. Lippia: Traditional uses, chemistry and pharmacology: A review. J Ethnopharmacol 2001;76:201–214.

Pascual-Teresa 2008: Pascual-Teresa, S. (2008). Anthocyanins: from plant to health / S. de Pascual-Teresa, M. T. Sanchez-Ballesta // Phytochemistry Reviews. – 2008. – Vol. 7 – P. 281-299.

Peyrat-Maillard… 2000: Peyrat-Maillard M.N., Bonnely S., Berset C. Determination of the antioxidant activity of phenolic compounds by coulometric detection. Talanta 2000, v.51, p.709-716.

Polo… 2006: Polo, A.S., Itokazu, M.K., Frin, K.M., Patrocinio, A.T., Murakami, I., and Neyde, Y. (2006) Coordination Chemistry Reviews, 250, 1669–1680.

Polo… 2007: Polo, A.S., Itokazu, M.K., Frin, K.M., Patrocinio, A.O.T., Murakami, I., and Neyde, Y. (2007) Coordination Chemistry Reviews, 251, 255–281.

Prey... 2003: Prey, JO, Brown, J, Fleming, J, Harrison, PR. Effect of dietary flavonoids on major signal transduction pathways in human epithelial cells. Biochemical Pharmacology 2003; 66: 2075-2088.

Raghvendra... 2011: Raghvendra, Vipin Sharma, Ambika Shakya, MD. Hedaytullah, Ganesh Shankar Arya, Amlan Mishra, Anshu Deo Gupta, Amol P. Pachpute, Dharmendra Patel. Chemical and potential aspects of anthocyanins – A water-soluble vacuolar flavonoid pigments: A review. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. Volume 6, Issue 1, January – February 2011; Article-007, Pages 28-33.

Rahman… 2006: Rahman, I.; Biswas, S. K.; Kirkham, P. A. Regulation of inflammation and redox signaling by dietary polyphenols. Biochem. Pharmacol. 2006, 72, 1439–1452.

Ramassamy 2006: Ramassamy, C. Emerging role of polyphenolic compounds in the treatment of neurodegenerative diseases: A review of their intracellular targets. Eur. J. Pharmacol. 2006, 545, 51–64.

Ramos 2007: Ramos, S. Effects of dietary flavonoids on apoptic pathways related to cancer chemoprevention. Journal of Nutritional Biochemistry 2007; 18: 427-442.

Rang… 2007: Rang, HP, Dale, M.,M., Ritter, J.,M., Flower, R.,J., 2007. Rand and Dale's Pharmacology. Seventh Edition, Churchill Livingstone.

Rathee 2009: Rathee P, Chaudhary H, Rathee S, Rathee D, Kumar V, Kohli K. Mechanism of action of flavonoids as anti-inflammatory agents: a review. Inflamm Allergy Drug Targets. 2009 Jul;8(3):229-35.

Ren… 2003: Ren, W, Qiao, Z, Wang, H, Zhu, L, Zhang, L. Flavonoids: Promising Anticancer agents. Medicinal Research Reviews 2003; 23: 519-534.

Riaz… 2011: M. Riaz, M. Ahmad, N. Rahman. Antimicrobial screening of fruit, leaves, root and stem of Rubus fruticosus. Journal of Medicinal Plants Research Vol. 5(24), pp. 5920-5924, 2011.

Rijke… 2006: Rijke, ED, Out, P, Niessen, WMA, Ariese, F, Goojer, C, Brinkman, UAT. 2006. Analytical separation and detection methods for flavonoids. Journal of Chromatography A 2006; 1112: 31-63.

Rimando… 2005: Rimando, A. M.; Barney, D. L. Resveratrol and naturally occurring analogues in vaccinium species. Acta Hortic. Proc. 2005, 6, 137–143.

Robards 1997: Robards, K.; Antolovich, M. Analytical Chemistry of Fruit Bioflavonoids. A Review. Analyst 1997, 122, 11-34.

Robbins 2003: Robbins, R.J. (2003). Phenolic acidsin foods: An overview of analytical methodology. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51(10), 2866-2887.

Rosch… 2003: Rosch, D.; Bergman, M,; Knorr, D.; Kroh, L.W. Structure antioxidadant efficiency relationships of phenoliccompounds and their contribution to antioxidant acticity of sea buckthorn juice. J. Agric. Food Chem. 2003, 51, 4233-4239.

Rossi… 2007: Rossi M, Garavello W, Talamini R, Negri E, Bosetti C, Dal Maso L, Lagiou P, Tavani A, Polesel J, Barzan L, Ramazzotti V, Franceschi S, La Vecchia C: Flavonoids and the

risk of oral and pharyngeal cancer: a case-control study from Italy. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev 2007, 16(8):1621-1625.

Sahu... 1996: Sahu, SC, Gray, GC. Pro-oxidant activity of flavonoids: effect on glutathione and glutathione-S-transferase in isolated rat liver nuclei. Cancer letters 1996; 104: 193-196.

Samuelsen 2000: Samuelsen AB. The traditional uses, chemical constituents and biological activities of Plantago major L. A review. J Ethnopharmacol 2000;71:1–21.].

Santos-Buelga... 2000: Santos-Buelga, C. & Scalbert, A. (2000). Proanthocyanidins and tannin-like compounds - nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. Journal of the Science of Food and Agriculture 80(7), 1094-1117.

Schijlen... 2004: Schijlen, E.G.W.M., Ric de Vos, C.H., van Tunen, A.J. & Bovy, A.G. (2004). Modification of flavonoid biosynthesis in crop plants. Phytochemistry 65(19), 2631-2648.

Sharififar… 2009: Sharififar, F, Dehghn-Nudeh, G, Mirtajaldini, M. (2009). Major flavonoids with antioxidant activity from *Teucrium polium*. Food Chemistry 2009; 112: 885-888.

Shiow... 2000: Shiow Y. Wang, and Hsin-Shan Lin. Antioxidant Activity in Fruits and Leaves of Blackberry, Raspberry,and Strawberry Varies with Cultivar and Developmental Stage. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48 (2), 140-146.

Spribille... 1984: Spribille R, Forkmann G. Conversion of dihydroflavonols to flavonols with enzyme extracts from flower buds of Matthiola incana R. Br. Z Naturfo C 1984; 39c, 714–719.

Stalikas 2007: Stalikas, C.D. (2007). Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. Journal of Separation Science 30(18), 3268-3295.

Stapleton… 1994: Stapleton, A.E. and Walbot, V. (1994). Flavonoids can protect maize DNA from the induction of ultraviolet radiation damage / Plant Physiology. – 1994. – Vol. 105, N 3. – P. 881–889.

Strack 1997: Strack D. Phenolic metabolism. In: Dey PM, Harborne JB, eds. Plant Biochemistry. London, UK: Academic Press, 1997, p. 387–416.

Strack… 1994: Strack, D., and Wray, V. (1994). The anthocyanins, In The flavonoids: advances in research since 1986, J. B. Harborne, ed. (New York: Chapman & Hall);

Suresh… 2004: Suresh Babu K, Tiwari AK, Srinivas PV, Ali AZ, China Raju B, Rao JM: Yeast and mammalian alpha-glucosidase inhibitory constituents from Himalayan rhubarb Rheum emodi Wall.ex Meisson. Bioorganic & medicinal chemistry letters 2004, 14(14):3841-3845.

Tanaka 2006: Tanaka, Y. (2006). Flower colour and cytochromes P450 / Phytochemistry Reviews. – 2006. – Vol. 5, № 2/3. – P. 283–291.

Tapas… 2008: Tapas, AR, Sakarkar, DM, Kakde, RB. Flavonoids as nutraceuticals: A Review. Tropical Journal of Pharmaceutical Research 2008; 7: 1089-1099.

Tomczyk… 2005: Tomczyk M., Gudej J.: Polyphenolic compounds from *Rubus saxatilis*, Chemistry of Natural Compounds 41 (3), 33349-351, 2005.

Torre… 2006: Louis C. Torre, Bruce H. Barrit. Quantitative evaluation of Rubus fruit anthocyanin pigments. Journal of Food Science, Volume 42, Issue 2, 2006.

Tosun … 2008: I. Tosun; N. S. Ustun; B. Tekguler. Physical and Chemical Changes During Ripening of Bkberry Fruits. Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.), v.65, n.1, p.87-90, 2008.

Tripoli…. 2007: Tripoli, E, Guardia, ML, Giammanco, S, Majo, DD, Giammanco, M. Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional properties: A review. Food Chemistry 2007; 104: 466-479.

Tsuchiya 2010: Tsuchiya, H. Structure-dependent membrane interaction of flavonoids associated with their bioactivity. Food Chemistry 2010; 120: 1089-1096.

Tura... 2002: Tura, D. & Robards, K. (2002). Sample handling strategies for the determination of biophenols in food and plants. Journal of Chromatography A 975(1), 71-93.

Turcek 1961: Turcek, F.J. 1961. Okologische Beziehungen der Vogel und Geholze. 329 p. Verlag Slowak. Akad. Wiss. Bratislava, (unable to see article, seeBrinkman, 1974).

Ververidis… 2007: Ververidis, F., Trantas, E., Douglas, C., Vollmer, G., Kretzschmar, G., and Panopoulos, N. (2007) Biotechnology Journal, 2, 1214–1234.

Vukosavljević… 2003: P.Vukosavljević, Branka Bukvić, M.Janković and Snežana Mašović. Change of anthocyanins content during raspberry extraction. Journal of Agricultural Sciences, Vol. 48, No 1, 2003,Pages 85-102.

Wada 2002: L. Wada, B. OU. Antioxidant Activity and Phenolic Content of Oregon Caneberries. J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 3495-3500 3495.

Walde... 1938: Walde A., Hofmann J. B. Lateinisches etymologisches Wörterbuch. — Heidelberg, 1938. — T. I. — C. 445, 448.

Waldeck 1991: Waldeck, D.H. (1991) Chemical Reviews, 91, 415–436.

Wang 2000: Wang HK. The therapeutic potential of flavonoids. Expert Opin Invest Drugs 2000;9:2103–2119.

Wang… 1996: Hong Wang, G. C., and Ronald L. Prior (1996). Total antioxidant capacity of fruits. J. Agric. Food Chem., 44, 701-705.

Wenying... 2003: Wenying Ren, Zhenhua Qiao, Hongwei Wang, Lei Zhu, Li Zhang; Flavonoids: Promising AnticancerAgents; Medicinal Research Reviews, Vol. 23, No. 4, 519^534, 2003.

Whitten 1993: Whitten, D.G. (1993)Accounts of Chemical Research, 26, 502–509.

Williams… 2004: Williams, RJ, Spencer, JPE, Rice-Evans, C. Serial review: Flavonoids and isoflavonones (Phytoestrogens): Absorption, Metabolism and Bioactivity. Free Radical Biology and Medicine 2004; 36: 838-849.

Yilmaz … 2009: K. U. Yilmaz, Y. Zengin, S. Ercisli, S. Serce, K. Gunduz, M. Sengul, B. M. Asma. Some selected physico-chemical characteristics of wild and cultivated blackberry

fruits (Rubus fruticosus L.) from Turkey. Romanian Biotechnological Letters Vol. 14, No. 1, 2009, pp. 4152-4163.