

ჯეირან ფუტყარაძე, მაია ვანიძე, ალექო კალანდია

Jeiran Putkaradze; Maia Vanidze; Aleko Kalandia



Prunus cerasifera Ehrh ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების ქიმიური შედგენილობისა და ანტიოქსიდანტური აქტიურობის დადგენა

Determination of the chemical composition and antioxidant activity of biologically active compounds of *Prunus cerasifera* Ehrh

საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა და ჯანდაცვის ფაკულტეტი
ქიმიის დეპარტამენტი

Faculty of Natural Sciences and Health, Department of Chemistry

სსიპ – ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

LEPL-Batumi Shota Rustaveli State University

აღნიშნული პროექტი განხორციელდა სსიპ შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით (გრანტი AP/96/13; PHDF-22-2895

Participation in Project of Shota Rustaveli National Science Foundation, Project AP/96/13 and PHDF-22-2895

ბათუმი Batumi -2025

შესავალი

ნაშრომის აქტუალობა: ქვეყნის სასურსათო უზრუნველყოფისათვის და საერთაშორისო ბაზარზე მაღალი ხარისხის, ნატურალური კვების პროდუქტების გატანის მიზნით, საქართველოს ეკონომიკაში კვლავ აქტუალურია ხილის და მისი გადამამუშავების პროდუქტების განვითარების ძირითადი მიმართულებების განსაზღვრა და წარმოების ხელშეწყობა. მაღალხარისხოვანი პროდუქციის წარმოების საფუძველს წარმოადგენს ხარიახიანი ნედლეული, რაც გამოიხატება მის ქიმიურ შედგენილობაში. საკვებისაგან ადამიანის ჯანმრთელობაზე შესაძლო სარგებლის დასადგენად, აუცილებელია მასში შემავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების იდენტიფიცირება და რაოდენობრივი შემცველობის განსაზღვრა. აღნიშნულ ინგრედიენტებს მიეკუთვნება ვიტამინები, ორგანული მჟავები, ანტოციანები, ფლავონოიდები და სხვა.

ასევე უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ნედლეულის გადამამუშავების კომპლექსურობას და გადამამუშავების ნარჩენების შესწავლას, კერძოდ ტყემლის ნაყოფების სამრეწველო გადამამუშავების ნარჩენები დაბალი ღირებულებებისა და ადვილი ხელმისაწვდომობის გამო, რომელიც სხვა მხრივ შეიძლება გადაყრილი იქნას გარემოში როგორც ნაგავი, შეიძლება მივიჩნიოთ ნუტრიცევტიკების მნიშვნელოვან წყაროდ. ბიოაქტიური ნაერთებით მდიდარი დღევანდელი წარმოებისათვის არასასურველი ნარჩენები შეიძლება გადამამუშავდეს, როგორც დამატებითი ღირებულების საკვებ დანამატებად, რომლებიც თავის მხრივ შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ფუნქციონალური დანიშნულების პროდუქტების შემუშავებაში.

ინტერესი *Prunus* გვარის ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებით მდიდარი ნედლეულის და მისგან მიღებული პროდუქტების მიმართ მთელს მსოფლიოში საკმაოდ მაღალია. შესწავლილია როგორც ნაყოფის, კურკის და ასევე ფოთლის ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები [1-11]. დიდი ინტერესია უშუალოდ ტყემლის (*Prunus cerasifera* Ehrh) მიმართაც. ნაყოფში იდენტიფიცირებულია მრავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთი [12,13], შესწავლილია მირობელას (*Prunus cerasifera* L.) ახალი სელექციური ფორმების ქიმიური შეგენილობა და მათი დამოკიდებულება ნაყოფის გემურ მახასიათებლებზე [14,15] რამდენიმე ჯიშში (თურქეთი) შესწავლილია ნაყოფში ნახშირწყლების, ორგანული მჟავების და სხვა შემცველობა ნაყოფის დამწიფების პერიოდში [16]. შესწავლილია მათში ფენოლური ნაერთების, ორგანული მჟავების რაოდენობრივი შემცველობა [17-21], ჰიბრიდულად მიღებული ჯიშების ქიმიური შედგენილობა [22,23], კურკაში აირ-სითხური ქრომატოგრაფიის მეთოდით დადგენილია ცხიმის და ცხიმმჟავათა შემცველობა [24-27], ბიოდიზელის მიღების შესაძლებლობები [28], ნაყოფის ანტიოქსიდანტური და ანტიბაქტერიული აქტივობები [29-32]. *Prunus cerasifera* ფოთლებში HPLC-DAD/ESI-MS მეთოდის გამოყენებით შესწავლილი იქნა ანტოციანების შემცველობა და იდენტიფიცირებულია რამდენიმე ფენოლკარბონმჟავა [33-36].

მიღებული პრეპარატები გამოყენებული იქნა ნანოპრეპარატის მისაღებად[37]. *Prunus cerasifera* tree gum შესწავლამ აჩვენა მასში დომინანტი არაბინოზა და გალაქტოზაა [38].

ტყემალი *Prunus cerasifera* საქართველოში ძალზე გავრცელებული მცენარეა. გვქდება მისი როგორც ველური, ასევე კულტურული ფორმების ნარგაობები[39]. ნაყოფისაგან საქართველოს ყველა კუთხეში ამზადებენ განსხვავებული რეცეპტურით პროდუქტებს: საწებელი, ტყლაპი, ყორაო, ჯემი, მურაბა და სხვა. მიუხედავად ამისა, ჩვენს მიერ განხილულ მრავალფეროვან ლიტერატურაში, მხოლოდ 1981 წელს გამოცემული ნაშრომები შეეხება საქართველოში მოყვანილი ტყემლის ნაყოფის კვლევას[40,41], ასევე მის მორფოლოგიურ მრავალფეროვნებას [42].

პრობლემის ფორმულირება- კვლევის თანამედროვე მდგომარეობა საქართველოში შეიძლება ითქვას ძალზე არა სრულყოფილია. პრაქტიკულად არ არსებობს მონაცემები საქართველოს პირობებში მოყვანილი ტყემლის ნაყოფის ქიმიური შედგენილობის შესახებ. არსებობს არასრული ფიზიკურ-ქიმიური მონაცემები საქართველოს აგრო-კლიმატურ პირობებში გავრცელებული ტყემლის ნაყოფების შესახებ. კვლევები ძირითადად ჩატარებულია 30-40 წლის წინ, ბუნებრივია მაშინ შესაძლო ტექნიკური საშუალებებით. ჩვენს მიერ შესწავლილი რამდენიმე ასეული სამეცნიერო პუბლიკაციიდან, სამწუხაროდ არ იძებნება არც ერთი კვლევა საქართველოში გავრცელებული ტყემლის ნაყოფის ან წარმოების ანარჩენების შესახებ, არც ერთი ავტორი არ არის ქართული სამეცნიერო წრიდან. სამეცნიერო ტექნიკის სიმწირის გამო სრულად შეუსწავლელია ქვეყნის სინამდვილეში, მცენარეული ნედლეულის და მისი გადამამუშავებელ საწარმოთა ანარჩენების გამოყენების შესაძლებლობები. საქართველოს სინამდვილეში სრულიად შეუსწავლელია ტყემლის ნაყოფის ბიოაქტიური ნაერთები და მისგან მიღებული პროდუქტების (მათ შორის პრეპარატები) გამოყენების პერსპექტივები. მეორეს მხრივ ჩვენს მიერ გაცნობილი ლიტერატურა მოწმობს (რამდენიმე ათეული უახლესი პუბლიკაცია), რომ მცენარეული ნედლეულისა და გადამამუშავების ანარჩენების ვალორიზაციის საკითხი ინოვაციური ტექნოლოგიების გამოყენებით, გარემოზე უარყოფითი ზემოქმედების შესუსტების მიზნით ციკლური ეკონომიკის პრინციპების გამოყენება პრიორიტეტული საკითხია.

დღეისათვის შექმნილი სასურსათო უსაფრთხოების საკითხების გათვალისწინებით, აუცილებელია საქართველოს სინამდვილეში განსაკუთრებით ენდემური მცენარეების ექსტრაქციის მეთოდების ოპტიმიზაცია, ბიოაქტიური პრეპარატების მიღების ტექნოლოგიების შემუშავება, მათი ქიმიური შედგენილობის კვლევა თანამედროვე მეთოდების მეშვეობით და მათი გამოყენების პერსპექტივების დადგენა.

შეიძლება დავასკვნათ, რომ მიუხედავად ტყემლის და ტყემლის ნაყოფისგან მიღებული პროდუქტების პოპულარობისა, საქართველოს სინამდვილეში სრულად შეუსწავლელია

ტყემლის ნაყოფის ბიოაქტიური ნაერთები და მათგან მიღებული პროდუქტების ქიმიური შედგენილობა და გადამუშავების დროს მიმდინარე ცვლილებები.

კვლევის მიზანი და ამოცანები. საქართველოში გავრცელებული ტყემლის (*Prunus cerasifera* Ehrh) ველური ფორმების და კულტურული ჯიშების ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების (ფენოლური ნაერთების, ეთერზეთების, კურკის ლიპოიდური ნაერთების და სხვა) გამოყოფა და იდენტიფიკაცია, მათი რაოდენობრივი შემცველობის შესწავლა, ნედლეულის გადამუშავების ოპტიმალური პირობების დადგენა და მათგან ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებით მდიდარი პროდუქტების, კონცენტრატების და პრეპარატების მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება. ტყემლის ნაყოფის გადამუშავებით მიღებული პროდუქტების ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების ქიმიური შედგენილობის და ანტიოქსიდანტური აქტივობის დადგენა.

მეცნიერული სიახლე საქართველოს სინამდვილეში პირველად იქნება შესწავლილი ტყემლის ნაყოფის სრული ქიმიური შედგენილობა (სისტემური კვლევა ქრომატოგრაფირებით-HPLC-UV,Vis,RI, UPLC-MS,PDA GC, სპექტრალური ანალიზი, ინფრაწითელი სხივით ანალიზი და კვლევის კლასიკური ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით) ტყემლის ბიოაქტიური ნაერთების თვისობრივი და რაოდენობრივი შედგენილობა. შესაძლებელი გახდება ნაყოფის კომპლექსური გადამუშავების და გადამუშავების ნარჩენების ვალორიზაციის და გარემოზე უარყოფითი ზემოქმედების შესუსტების მიზნით ციკლური ეკონომიკის პრინციპების გამოყენებაზე დაფუძნებული ინოვაციური ტექნოლოგიების შემუშავება.

სხვა თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით გამოყოფილი და იდენტიფიცირებული იქნა 5 ანტოციანი, 7 ფლავონოიდი და 5 ფენოლკარბონმჟავა. ტყემლის კურკისაგან მიღებული ცხიმზეთის შემადგენლობაში დაფიქსირებული იქნა **21 კომპონენტი**, ამათგან იდენტიფიცირებულია 13 კომპონენტი.

ნაშრომის პრაქტიკული მნიშვნელობა - შესწავლილია ნაყოფის და მისი ტრადიციული ტექნოლოგიით გადამუშავებისას მიღებული პროდუქტების ბიოაქტიური ნაერთების შედგენილობა და მათი ბიოლოგიური აქტივობა. შერჩეულია ტექნოლოგიური მეთოდები, რომლებიც უზრუნველყოფენ ბიოაქტიური ნაერთების მაქსიმალურად შენარჩუნებას. წარმოების ანარჩენების ვალორიზაციის მეთოდები მეწარმეებს საშუალებას მისცემს აწარმოონ ბაზარზე მოთხოვნადი ბიოლოგიურად აქტიური პროდუქტები და პრეპარატები.

კვლევის ობიექტი, მასალა და მეთოდიკა: ნაყოფებს ვიღებდით 2016-2021 წლებში სხვადასხვა თვეში ნაყოფის სამომხმარებლო სიმწიფის პერიოდში. კვლევის ობიექტს წარმოადგენს ტყემლის (ლათ. *Prunus cerasifera* Ehrh) ველური ფორმების და კულტურული ჯიშების ნაყოფები.

ტყემალი მრავალწლოვანი ხეხილოვანი მცენარეა ვარდისებრთა ოჯახის კურკოვანთა გვარის, ზოგჯერ ხისმაგვარი ბუჩქია, ძლიერ დატოტვილი, ეკლიანი ან უეკლო. ნაყოფს მომრგვალო, მობრტყო-მომრგვალო ან კვერცხისებრი ფორმა აქვს. ის ხარობს როგორც კულტივირებულ, ასევე არაკულტივირებულ ტერიტორიაზე. ქმნის სქელ ეკლოვან მასას, რომელიც შეიძლება ნაპოვნი იქნას გზებთან, არხებთან, წყალმარხ ადგილებში ქარის საწინააღმდეგო მიმართულებით.

ნაყოფის ფერი ყვითელი, წითელი და იისფერია, ზოგჯერ თითქმის შავი. ნიადაგისადმი ნაკლებ მომთხოვნი, დაავადებებისადმი მედეგი, გვალვა და ყინვაგამძლეა. მოსავლიანობა ზრდასრული ხიდან 300 კგ-მდეა. მეხილეობაში იყენებენ ქლიავის, ატმისა და გარგარის საძირედ. ველურად და კულტურაში გავრცელებულია ბალკანეთში, შუა და მცირე აზიაში, ირანში, ამიერკავკასიაში და სხვა.



სურ1. ტყემალი *Prunus cerasifera* Ehrh

საქართველოში უძველესი დროიდან თითქმის ყველგანაა გავრცელებული ზღვის დონიდან 1600-1800 მეტრამდე სიმაღლეზე. ამჟამად დარაიონებული ჯიშებია გულდედავა, გაზაფხულის მერცხალი, წითელი დროშა, ქუთაისი, რიონი, ხვავიანი და სხვა.



სურ 2. გაზაფხულის მერცხალი (*Prunus cerasifera* 'Gazapkulis Merckhali' ადრეული ჯიშია, ნაყოფი თანაბრად მწიფდება 20 ივნისიდან.



სურ 3. მირაბელი სიმწიფეს აღწევს და იკრიფება ივლისიდან სექტემბრის შუა რიცხვებამდე



სურ 4. აჭარული ვარდისფერი (10/VIII - 25/VIII).



სურ 5. წითელი დროშა -ტყემლის ქართული ჯიშია, მიღებულია კლონური სელექციის გზით ნაყოფი მწიფდება ივლისის პირველ ნახევარში



სურ 6. ახალციხურა აგვისტო



სურ 7. აჟანის უნგრულა. მწიფდება აგვისტოს შუა რიცხვებში.



სურ 8. ველური ტყემლი



სურ 9.ველური ტყემალი

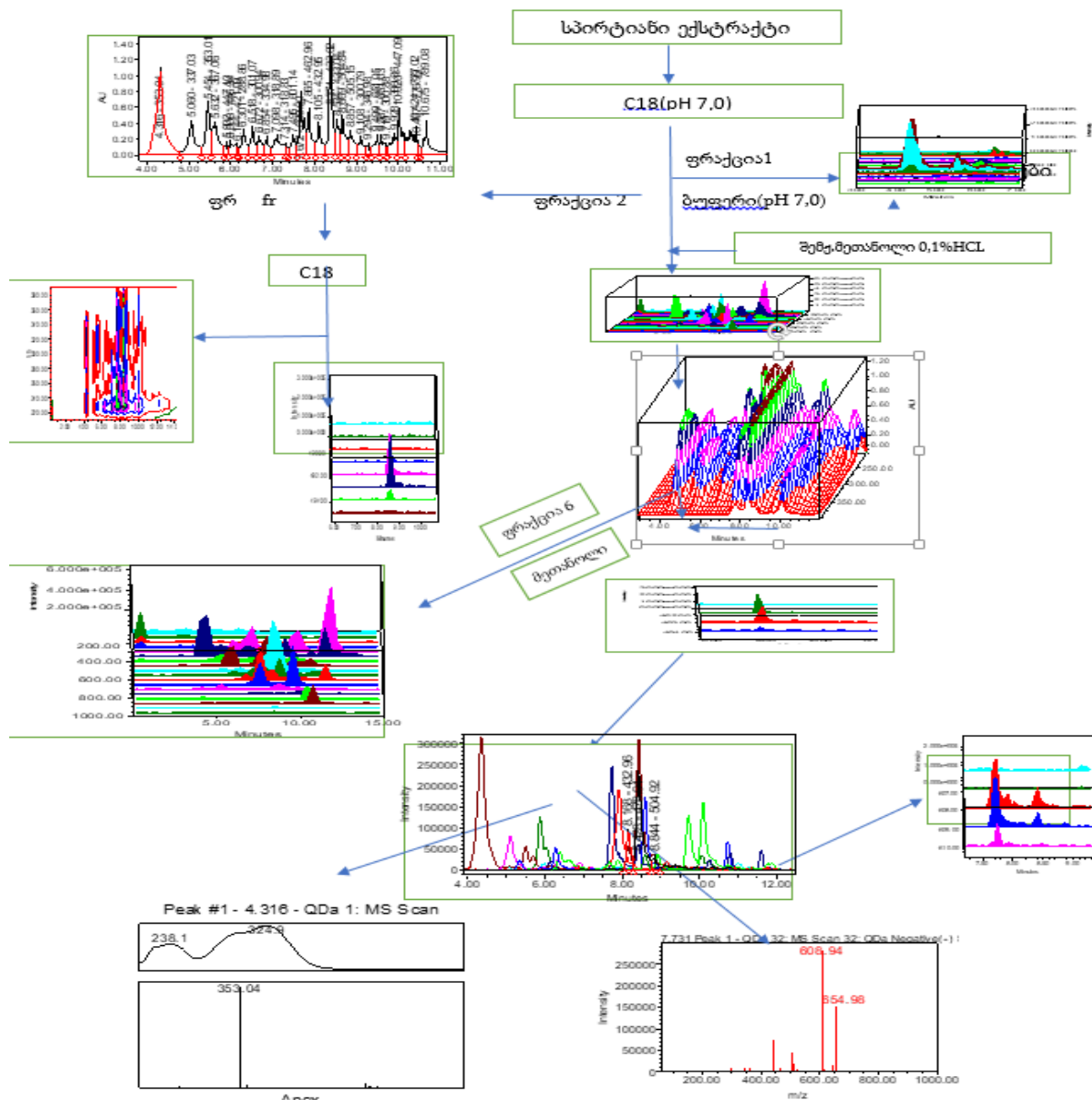


სურ 10. ველური ტყემალი

ტყემლის ნაყოფები წარმოშობის მიხედვით საკმაოდ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ველური ფორმები მცირე ზომის ნაყოფებს იძლევა განივი ჭრილით დაახლოებით 20 მმ-დე და გრძივი ჭრილით დაახლოებით 25 მმ-მდე, მაშინ როდესაც კულტურული ჯიშების ნაყოფები მწვანე ფოთოლა წითელნაყოფას შემთხვევაში 27 და 30 მმ-მდეა შესაბამისად, ხოლო წითელფოთლიანი წითელნაყოფა ფორმის შემთხვევაში კიდევ უფრო მეტი 35 და 37 მმ-მდეა. შესაბამისად განსხვავებული ნაყოფის მასა და მოცულობა. ველურ ფორმებში ნაყოფის მასა 6-8 გ-ია, ხოლო კულტურულ ჯიშებში ნაყოფის მასა 18-25 გ-ია (ცხრილი 1).

ტყემლის ნაყოფის ფიზიკური მახასიათებლები ცხრილი 1.

ნაყოფი	ფორმა	ფერი	გემო	ზომა (მმ)		მასა (გ)	მოცულობა (მლ)
				გრძივი ჭრილი	განივი ჭრილი		
გაზაფხულის მერცხალი (გონიო) 29.06	მომრგვალო, ოდნავ წაგრძელებული, მთელსიგრძეზე ემჩნევაღარი	მოწითალო ოდნავ ვარდისფერი	მომჟავო - ტკბილი	27.4±0.82	25.6±0.76	10.4±0.41	10.0±0.3
მირაბელა (გონიო 31.07)	მრგვალი	ყვითელი	მოტკბო	36.63±1.17	37.37±1.19	25.34±0.96	26.0±0.83
აჭარული ვარდისფერი (ხულო03.08)	ოდნავ წაგრძელებული	მოწითალო - ვარდისფერი	მოტკბო -მომჟავო	31.24±1.06	28.49±0.96	13.46±0.48	13.46±0.45
წითელი დროშა (ხულო03.08)	მრგვალი, შესამჩნევი ღარით	მუქი ბორდოსფერი	მოტკბო -მომჟავო	35.9±1.22	32.7±1.11	18.7±0.63	19.0±0.68
წითელი დროშა (გონიო 05.08)	მრგვალი	წითელი	მოტკბო -მომჟავო	32.7±1.17	27.9±0.97	13.5±0.43	14.0±0.56
ახალციხურა 13.08	კვერცხისებური	მუქი წითელი	მოტკბო	22.89±0.80	23±0.82	7.1±0.21	7.0±0.21
აქანის ჟნგრულა(ქ.ბათუმი 16.08)	ოვალური	მომჟავო-მოლურჯო სანთლისებრი ფიფქებით დაფარული	მომჟავო - მოტკბო	29.9±1.07	26.9±0.96	12.83±0.41	12,4±0.39
ველური წითელი ტყემალი(ხულო,დანისპარაული07.08)	მოგრძო	ბორდოსფერი	მოტკბო -მომჟავო	23.8±0.90	20.6±0.78	6.3±0.21	6,1±0.23
ველური,წითელი(ხულო24.09	მოგრძო-მომრგვალო	წითელი	მომჟავო მოტკბო	26.4±1.05	27.4±1.09	10.2±0.35	10,0±0.35
ველური,მუქი წითელი(ხულო 24.09)	მოგრძო	მუქი წითელი	მოტკბო -მომჟავო	26.1±0.78	20.8±0.62	6.5±0.23	7,0±0.25
მუქი წითელი.ხულო,ლორჯომი,მთა მყვირალა,ველური	მრგვალი	მუქი წითელი	მოტკბო - მომჟავო	21.28±0.68	20.48±0.65	5.3±0.20	5.2±0.17



სქემა 1 ტყეზლის ნაყოფის კვლევა

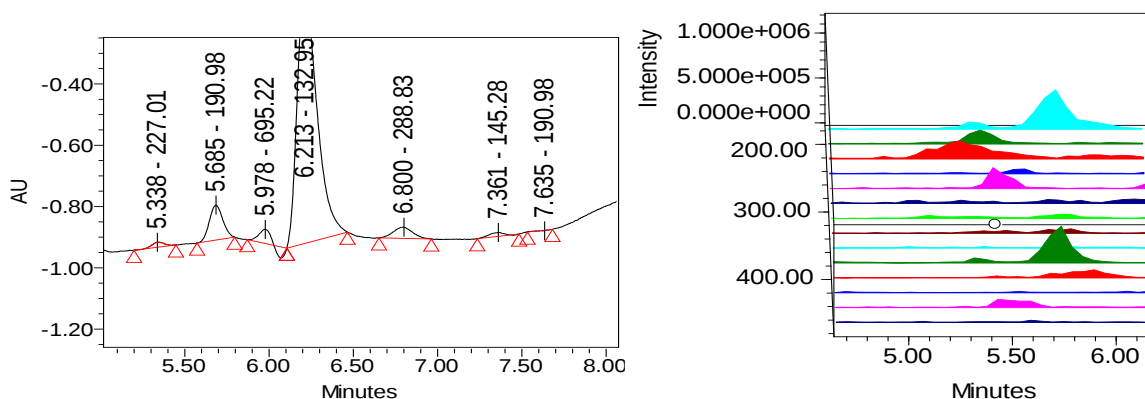
ტყემლის ნაყოფის ბიოაქტიური ნაერთების გამოყოფა და იდენტიფიკაცია

ნივთიერებების გამოყოფა და იდენტიფიკაცია განხორციელდა მაღალ ეფექტური სითხური (HPLC-UV, Vis, RI, Conductivity და ულტრამაღალი ეფექტური სითხური მას-სპექტრალური ქრომატოგრაფირების (UPLC PDA-MS) მეთოდით; ნაერთების (საერთო ფენოლები, ფლავონოიდები, ანტოციანები, კაროტინოიდები, პექტინი) რაოდენობრივი შემცველობა და ანტიოქსიდანტური აქტივობა განისაზღვრა სპექტრალური მეთოდით; კვლევისას გამოყენებული ყველა გამხსნელი (მეთანოლი, აცეტონიტრილი, ჰიანჭველმჟავა, იყო ქრომატოგრაფიულად სუფთა მასსპექტისათვის (Merk, Germany).

1. ინდივიდუალური ნაერთების გამოყოფა შერჩევითი ექსტრაქციით და პრეპარატული ქრომატოგრაფირებით (HPLC-UV, Vis).
2. ანტოციანების, ფლავონონ გლიკოზიდების და ფენოლკარბონმჟავების იდენტიფიკაცია მაღალეფექტური და ულტრა მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფირების HPLC-UV, Vis, RI, UPLC-PDA, MS მეთოდით.
3. ფენოლური ნაერთების რაოდენობრივი შესწავლა HPLC-UV, Vis, UPLC-PDA, MS ქრომატოგრაფიის მეთოდით.
4. კათიონების თვისობრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრა HPLC—Conductivity methods.
5. ანტიოქსიდანტური აქტივობის განსაზღვრა (2,2-დიფენილ-1-პიკრილ იდრაზილისსტაბილური რადიკალის გამოყენებით) DPPH მეთოდით.
6. ფლავონოიდების რაოდენობრივი განსაზღვრა სპექტრალური მეთოდით ($AlCl_3$ -ის რეაქტივი, რუთინზე გადაანგარიშებით).
7. საერთო ფენოლების რაოდენობის განსაზღვრა ფოლინ-სიოქალტეუს მეთოდით (Folin-Ciocalteu) (გალის მჟავაზე გადაანგარიშებით);
8. ლიპიდური კომპლექსის განსაზღვრა აირ-ქრომატოგრაფიული (GC) მეთოდით (GC Thermo).

თავი 2. ტყემლის ნაყოფის ორგანული მჟავებისა და ნახშირწყლების HPLC-UV, IR, UPLC PDA-MS მეთოდებით კვლევა

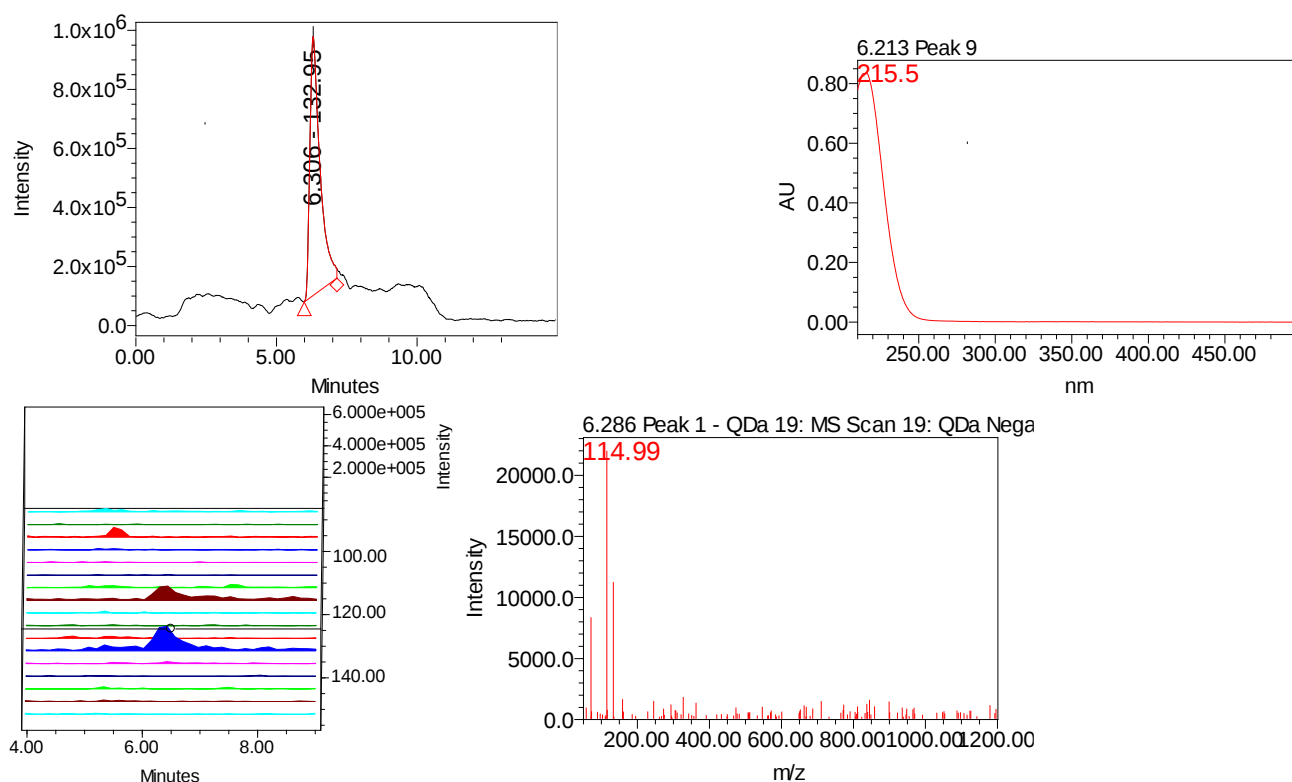
ტყემლის ნაყოფის ექსტრაქტების კონცენტრატების მყარფაზიანი ექსტრაგირებას ვახდენდით სვეტზე SPE-C18 (Waters). გააქტიურებულ სვეტში ნიმუშების შეტანის შემდეგ მიღებული ელუანტები ძირითადად შეიცავს ორგანულ მჟავებს და ნახშირწყლებს. ორგანული მჟავების იდენტიფიკაცია ჩატარდა UPLC PDA-MS ქრომატოგრაფირების მეთოდებით. გამოყენებული იქნა ანალიზური სვეტი (Phenyl 3.5 μ m, 4.6 x 150mm), გამხსნელთა სისტემა 0.1 % დეიონიზირებული წყალი, აცეტონიტრილი (Acetonitrile) გარდიენტში. რაოდენობრივი ანალიზისათვის გამოყენებული იქნა ქრომატოგრაფიული მეთოდი UV-Vis 2489 დეტექტორით. ხოლო ნახშირწყლების რაოდენობრივი შემცველობის კვლევისათვის გამოყენებული იქნა მაღალ ეფექტური სითხური ქრომატოგრაფირება (HPLC)- Waters (RI დეტექტორი, Binary HPLC Pump 1525).



სურ. 1 ტყემლის ნაყოფის ექსტრაქტების UPLC-PDA-MS სპექტრი

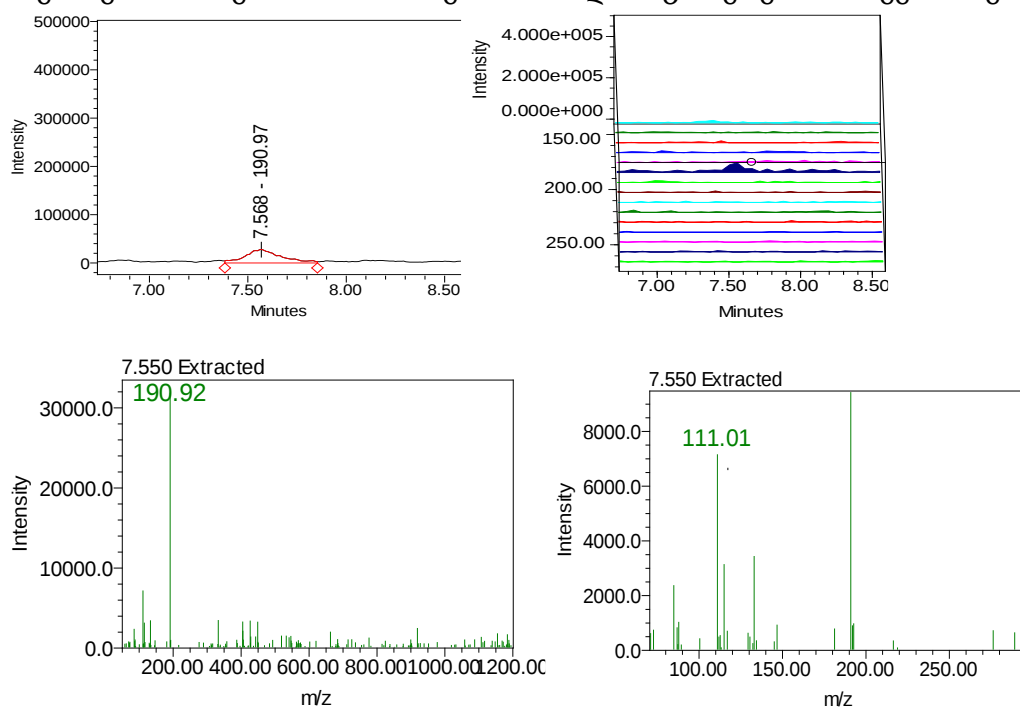
ნივთიერებათა იდენტიფიკაციისა და რაოდენობრივი ანალიზისათვის გამოყენებული იქნა ჩვენს ხელთ არსებული სტანდარტული ნაერთები (ლიმონის, ვაშლის, ღვინის მჟავები, გლუკოზა, ფრუქტოზა და საქაროზას საკალიბრო მრუდები იქნა აგებული) და ნივთიერებათა მასის <https://metlin.scripps.edu> თავისუფალი ბაზა, ასევე რეცენზირებული ლიტერატურული გამოცემების მონაცემები.

ნივთიერება 1-[M-H -] - m/z 132.93 დომინანტი ნაერთია. მისი ფრაგმენტაციის შედეგი ფსევდო ნაერთია m/z 114.99. შეკავების დრო 6.286 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV- 215.5 nm. სტანდარტულ ნაერთთან (ვაშლმჟავა Malic acids (Sigma-Aldrich) და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 1 შეესაბამება ვაშლმჟავას (Malic acids).



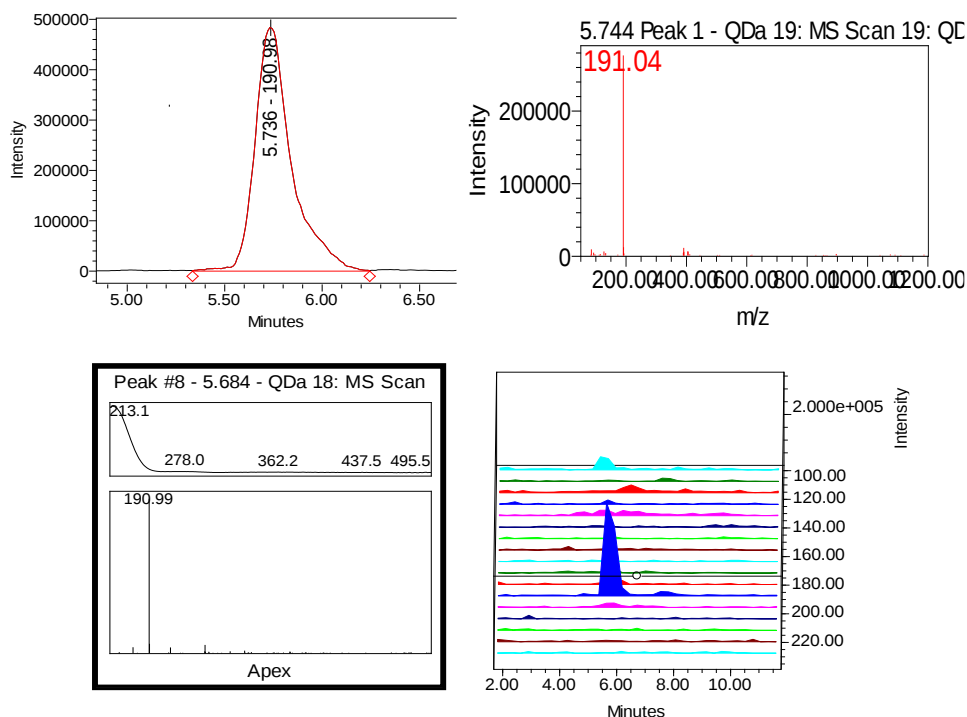
სურ. 2. ნივთიერება 1--ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 132.95

ნივთიერება 2 - $[M-H]^-$ - m/z 190.93 ფრაგმენტაციის შედეგი m/z 111 პიკია. შეკავების დრო 7.568 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV- 210.7 nm. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 2 შეესაბამება ლიმონის მჟავას



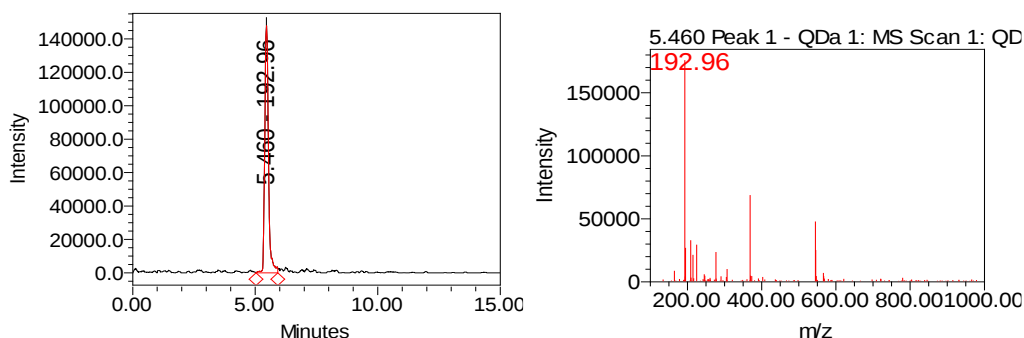
სურ. 3. ნივთიერება 2--ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 190.97

ნივთიერება 3 - $[M-H]^-$ - m/z 190.98 ფრაგმენტაციის შედეგი m/z არ ჩანს. შეკავების დრო 5.744 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV- 213.1 nm. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 3 შეესაბამება ქინაქინის მჟავას (Quinic acids) ($C_7H_{12}O_6$)



სურ. 4 ნივთიერება 3-ის UPLC-PDA-MS სპექტრი m/z 190.99

ნივთიერება 4 $[M-H]^-$ - m/z 192.96 ტყეშის პექტინის ჰიდროლიზის შემდგომ ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5.460, შთანთქმის მაქსიმუმი უ.ი. სპექტრში არ ჩანს. METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 4 შეესაბამება გალაქტურონის მჟავას, მოლეკულური მასით 194.14 გ / მოლი (α -D-Galacturonic acid $C_6H_{10}O_7$).

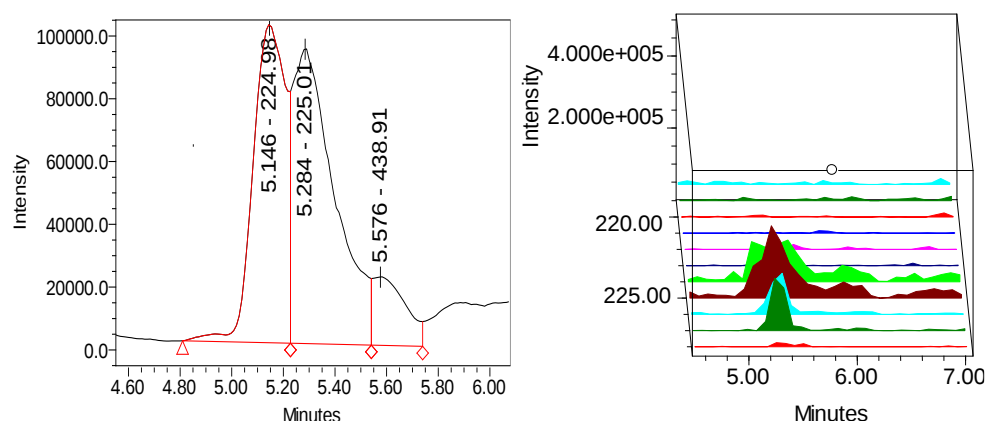


სურათი 5 ნივთიერება 3-ის UPLC-MS სპექტრი

ტყეშის წვენში იდენტიფიცირებული იქნა 4 კარბონმჟავა: ვაშლმჟავა, ქინაქინის მჟავა, ლიმონმჟავა და გალაქტურონის მჟავა.

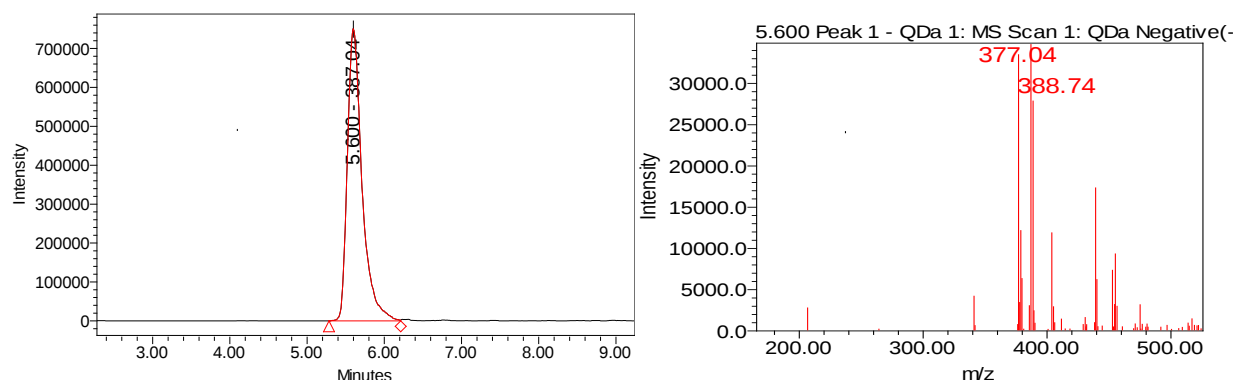
ნივთიერება 5 $-[M-H]^-$ - m/z 179.06, მაგრამ აქვე ჭიანჭველმჟავას მიერთების შედეგად წარმოიქმნება ფსევდო მოლეკულა m/z +F.A. 224.98. ქრომატოგრამაზე შეკავების დრო 5.146 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV სპექტრზე არ ჩანს. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შედარებით, ნივთიერება 5 შეესაბამება გლუკოზას.

ნივთიერება 6 $-[M-H]^-$ - m/z 178.92, მაგრამ აქვე ჭიანჭველმჟავას მიერთების შედეგად წარმოიქმნება ფსევდო მოლეკულა m/z +F.A. 225.01, ხოლო ქლორის იონთან მიერთების შედეგად წარმოიქმნება m/z +Cl 214.87. შეკავების დრო 5.284 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV სპექტრზე არ ჩანს. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 6 შეესაბამება ფრუქტოზას.



სურ. 6. ნივთიერება 5 და 6-ის UPLC-MS სპექტრი

ნივთიერება 7 $-[M-H]^-$ - m/z 341.10, მაგრამ აქვე ჭიანჭველმჟავას მიერთების შედეგად წარმოიქმნება ფსევდო მოლეკულა m/z +F.A. 387.04, ხოლო ქლორის იონთან მიერთების შედეგად წარმოიქმნება m/z +Cl 377.04. შეკავების დრო 5.600 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმი UV სპექტრზე არ ჩანს. სტანდარტულ ნაერთთან და METLIN ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 7 შეესაბამება საქაროზას.



სურ. 7 ნივთიერება 7-ის UPLC-MS სპექტრი m/z 387.04

ტყემლის წვენში იდენტიფიცირებული იქნა 3 დომინანტი ნახშირწყალი: გლუკოზა, ფრუქტოზა და საქაროზა.

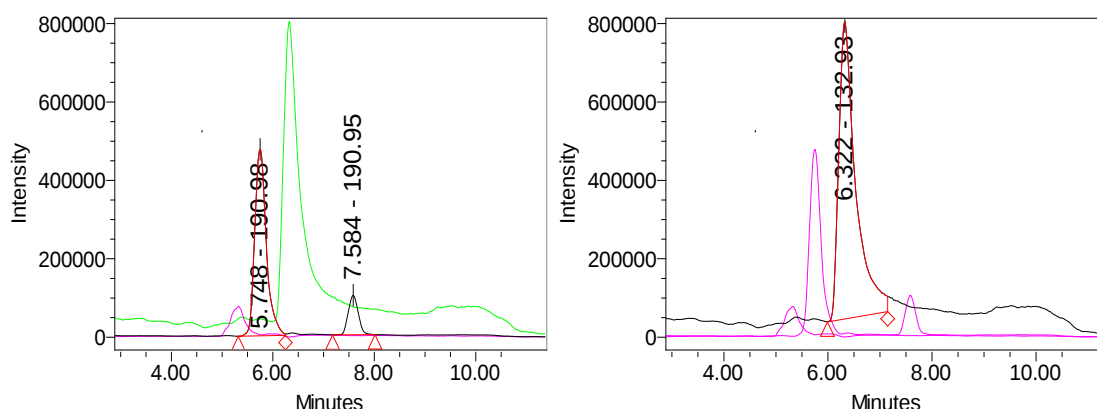
ორგანული მჟავების კვლევა HPLC-ის მეთოდით

კარბომჟავების იდენტიფიკაციის შემდეგ მაღალი წნევის სითხური ქრომატოგრაფირების მეთოდით წვენებში განსაზღვრულ იქნა დომინანტი ნივთიერების ვაშლმჟავას, ასევე L-ასკორბინის მჟავას და ლიმონმჟავას შემცველობა. ქრომატოგრაფირებისათვის ნიმუშები მომზადდა შემდეგი წესით; პექტინის დასაღეჭად ნაყოფის წვენს 1:1 თანაფარდობით ემატება ეთანოლი (96%-იანი). ცენტრიფუგირების შემდეგ ნიმუში 1:1 თანაფარდობით ერევა მოძრავ ფაზას-0,1% ფოსფორმჟავას. ინჟექტირებამდე ნიმუში იფილტრებოდა 0,45 მკრ ზომის ფილტრში. ქრომატოგრაფიული ანალიზი მიმდინარეობდა UV-Vis 2489 დეტექტორით L- ასკორბინის მჟავასათვის 254 ნმ-ზე, ლიმონმჟავასათვის 214 ნმ-ზე, დაყოფისათვის გამოყენებულ იქნა Shodex -ის ფორმის სვეტი - KC – 811 და მოძრავ ფაზას წარმოადგენდა 0,1% H_3PO_4 . ასევე რაოდენობრივი ანალიზისათვის გამოყენებული იქნა UPLC -MS დეტექტირება.

კარბონ მჟავათა რაოდენობრივი გაანგარიშება ხორციელდება საკალიბრო მრუდის მეშვეობით, ნიმუშის მომზადებისას გამოყენებული განზავებების გათვალისწინებით.

საკალიბრო მრუდების დახასიათება ცხრილი 2

	დასახელება	დრო	R	R ²	სტანდარტული გადახრა	განტოლება	X-axis	Y-axis	ერთ.
1	მჟაუნმჟავა	2.337	0.997572	0.995150	4.046815e+004	$Y = 1.48e+007$ $X + 1.28e+004$	Amount	Area	g/L
2	ღვინის მჟავა	2.635	0.999497	0.998994	2.405589e+004	$Y = 3.46e+006$ $X + 9.82e+003$	Amount	Area	g/L
3	ვაშლმჟავა	3.108	1.000000	1.000000	0.000000e+000	$Y = 3.97e+006$ $X + 5.82e-011$	Amount	Area	g/L
4	L-ასკორბინის მჟავა	3.446	0.999994	0.999987	4.102706e+003	$Y = 2.86e+007$ $X + 1.67e+003$	Amount	Area	g/L
5	ლიმონის მჟავა	5.130	0.999894	0.999789	6.100186e+003	$Y = 2.02e+006$ $X + 2.49e+003$	Amount	Area	g/L



სურათი 8. ტყემლის წვენის ორგანული მჟავების საერთო ქრომატოგრამა

სხვადასხვა ჯიშის ტყემლის ნაყოფის წვენში ორგანულ მჟავათა შემცველობა ცხრილი 3

ნიმუშის დასახელება	ქვინის მჟავა Quinic acid %	ლიმონმჟავა Citric acid %	ვამლმჟავა Malic acid %	ტიტრული მჟავიანობა, %
ახალციხურა. ქედა	0.78±0.023	0.01±0.0003	2.18±0.065	3.3±0.099
აჭარული ვარდისფერი. გონიო	0.64±0.020	0.03±0.0009	2.21±0.070	3.2±0.102
წითელი დროშა გონიო	0.48±0.016	0.06±0.0002	2.52±0.085	3.4±0.115
გაზაფხულის მერცხალი	1.04±0.037	0.02±0.0007	2.10±0.079	3.5±0.126
მირაბელა	0.42±0.015	0.09±0.003	2.55±0.096	3.4±0.129
წითელი დროშა. ხულო	0.53±0.021	0.03±0.001	2.32±0.092	3.2±0.112
ველური. წითელი მწვანე ფოთლით	0.78±0.023	0.01±0.0003	2.18±0.065	3.3±0.099

ჩვენს მიერ შესწავლილ ყველა შემთხვევაში ორგანულ მჟავათა საერთო რაოდენობა (ტიტრული მჟავიანობა) საკმაოდ მაღალია და 3.2 %-დან 5.5 %-მდეა. ყველა შემთხვევაში დომინანტი მჟავა ვამლმჟავაა (1.89%-დან 2.59%-მდე). ორგანული მჟავების შემცველობის მე-5-ზე მეტი ქვინის (ქინაქინის) მჟავაზე მოდის (0.8%-დან 1.06%-მდე). რაოდენობრივად ყველაზე მცირე ტყემლის ნაყოფში ლიმონის მჟავაა (0.01%-დან 0.06%-მდე).

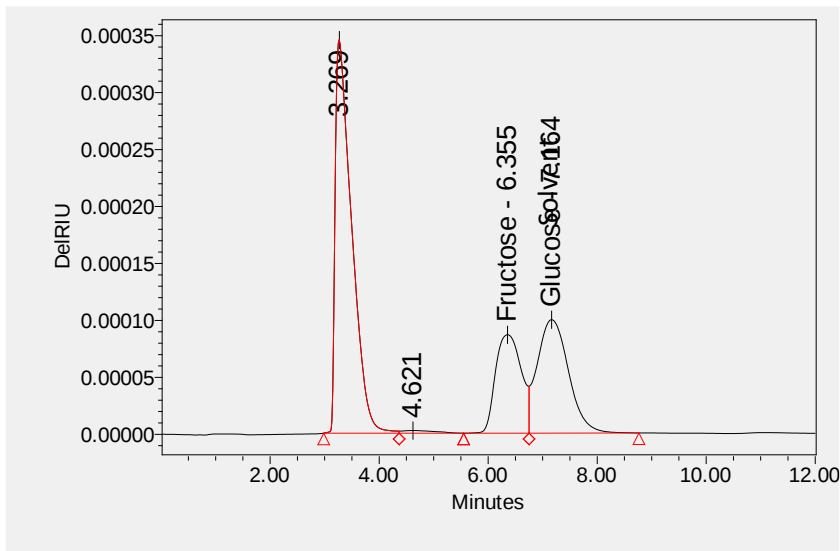
ტყემლის წვენის ნახშირწყლების კვლევა HPLC-ის მეთოდით

ნახშირწყლების რაოდენობრივი შემცველობის კვლევისათვის გამოყენებული იქნა მაღალ ეფექტური სითხური ქრომატოგრაფირება (HPLC)- Waters (RI დეტექტორი, Binary HPLC Pump 1525), ქრომატოგრაფიული სვეტი amide (250 მმ 4,5 მმ) და Carbohydrate, სვეტის ტემპერატურა 40°C ელუენტი 80 %-იანი აცეტონიტრილი (Merck; Sigma-Aldrich), დეტექტირება RI. ქრომატოგრაფირებისათვის ნიმუშები მომზადდა შემდეგი წესით; პექტინის და სხვა კოლოიდური ნაერთების დასაღეჭად წვენს 1:1 თანაფარდობით ვამატებდით 96%-იან ეთანოლს. ცენტრიფუგირების შემდეგ ნიმუშს 1:1 თანაფარდობით ვურევდით მოძრავ ფაზას-80 %-იან აცეტონიტრილს. ინჟექტირებამდე ნიმუში იფილტრებოდა 0,45მკრ ზომის ფილტრში. ტყემლის ჯიშებში (წვენში) ნახშირწყლებიდან რაოდენობრივად განსაზღვრული იქნა დომინანტი გლუკოზა, ფრუქტოზა და საქაროზა.

ნახშირწყლების რაოდენობრივი გაანგარიშება განვახორციელეთ საკალიბრო მრუდის მეშვეობით, ნიმუშის მომზადებისას გამოყენებული განზავებების გათვალისწინებით.

ნახშირწყლების საკალიბრო მრუდების აღწერა ცხრილი 4

	Name	Time	R	R^2	Standard Error	Equation
1	Fructose	4.344	0.999791	0.999582	1.577167e+004	$Y = 4.36e+005 X + 6.44e+003$
2	Glucose	5.351	0.999930	0.999860	2.187388e+004	$Y = 8.71e+005 X + 8.93e+003$
3	Sucrose	7.236	0.999894	0.999788	2.178549e+004	$Y = 8.47e+005 X + 8.89e+003$
4	Maltose	8.640	0.999877	0.999753	1.705166e+004	$Y = 6.14e+005 X + 6.96e+003$



სურათი 9. ტყემლის წვენის ნახშირწყლების საერთო ქრომატოგრამა

ტყემლის წვენში ნახშირწყლების შემცველობა ცხრილი 5

	დასახელება	ფრუქტოზა მგ/მლ	გლუკოზა მგ/მლ	საქაროზა მგ/მლ	შაქრების ჯამი, მგ/მლ	brix
1	გაზაფხულის მერცხალი	1,4805±0.044	6,1155±0.207	0,018±0.0007	7,614±0.274	8,30±298
2	მირაბელა	1,701±0.054	6,767±0.236	0,2475±0.007	8,7155±0.305	9,6±0.336
3	აჭარული ვარდისფერი	1,5345±0.052	7,182±0.272	1,282±0.044	9,9985±0.319	10,5±0.339
4	წითელი დროშა.ხულო	0,4815±0.017	4,707±0.188	7,4115±0.281	12,6±0.453	12,7±0.406
5	წითელი დროშა გონიო	1,9035±0.072	6,29±0.201	0,774±0.024	8,9675±0.3587	9,9±0.336
6	ველური ტყემალი.გონიო	0,161±0.006	1,503±0.051	10,2735±0.359	11,9375±0.358	12,2±0.427
7	ახალციხურა	0,459±0.013	4,1895±0.150	5,534±0.199	10,1825±0.325	10,96±0.328
8	წითელი ველურ ტყემალი, ხულო	2,493±0.079	5,497±0.208	1,7325±0.065	9,7225±0.330	10,7±0.374

ტყემლის ნაყოფში, როგორც წესი, დომინანტი ნახშირწყალი გლუკოზაა (6,7%-მდე), მისი შემცველობა თითქმის 2-ჯერ აღემატება ფრუქტოზის (2,5%-მდე) შემცველობას, ხოლო საქაროზა კი სხვადასხვა ჯიშში და ფორმაში განსხვავებულია. წითელფოთოლა წითელნაყოფა ჯიშებისათვის, მიუხედავად ნიმუშის ადების ადგილისა, დამახასიათებელი აღმოჩნდა საქაროზის მაღალი შემცველობა (60%-ზე მეტი).

ტყემლის ნაყოფის საერთო მჟავიანობა, ნახშირწყლები და შაქარ/მჟავა ინდექსი ცხრილი

№	ნიმუშის დასახელება მწიფე ნაყოფი	ტიტრული მჟავიანობა	ნახშირწყლების ჯამი	შაქარ/მჟავა ინდექსი
1	გაზაფხულის მერცხალი	3.2±0.096	7,614±0.228	2.38±0,11
2	ჩოხატაური, ჯვარცხმა, წითელი ტყემალი	3.5±0.112	11,412±0.365	3,27±0.16
3	მირაბელა	3.3±0.118	9,7155±0.3303	2.94±0,14
4	აჭარული ვარდისფერი	3.2±0.121	9,9985±0.349	3.12±0,15
5	წითელი დროშა, ხულო	3.4±0.129	12,6±0.453	3.70±0,18
6	წითელი დროშა, გონიო	3.3±0.132	9,9675±0.378	3.02±0,15
7	წითელი ველური ტყემალი, ხულო	3.2±0.102	11,9375±0.453	3.73±0,19
8	ახალციხურა	3.3±0.112	10,1825±0.346	3.39±0,17
9	წითელი ველური ტყემალი.ლიკანი	3.2±0.115	20,7225±0.621	6.47±0,32

კარბონ მჟავათა შემთხვევაში რაოდენობრივი თვალსაზრისით დომინანტი აღმოჩნდა ვაშლმჟავა, რომელიც ყველა შემთხვევაში ორგანულ მჟავათა მთლიანი შემცველობის 65%-ს აღემატებოდა. ქვინის მჟავას მაჩვენებელი 0,5-დან 1,0%-მდე მერყეობს. რაც შეეხება ლიმონის მჟავას ორგანულ მჟავათა საერთო რაოდენობის მხოლოდ 3-4%-მდეა და მისი შემცველობა 0,01%-დან 0,09%-მდე მერყეობს (ნედლი მასის).

ნაყოფის მნიშვნელოვანი ტექნოლოგიური მახასიათებელი შაქარ/მჟავა ინდექსი საკმაოდ დაბალია და იშვიათად აღემატება 3-ს.

თავი 2. ტყემლის ზოგიერთი ფენოლური ნაერთის UPLC PDA-MS დეტექტორით კვლევა

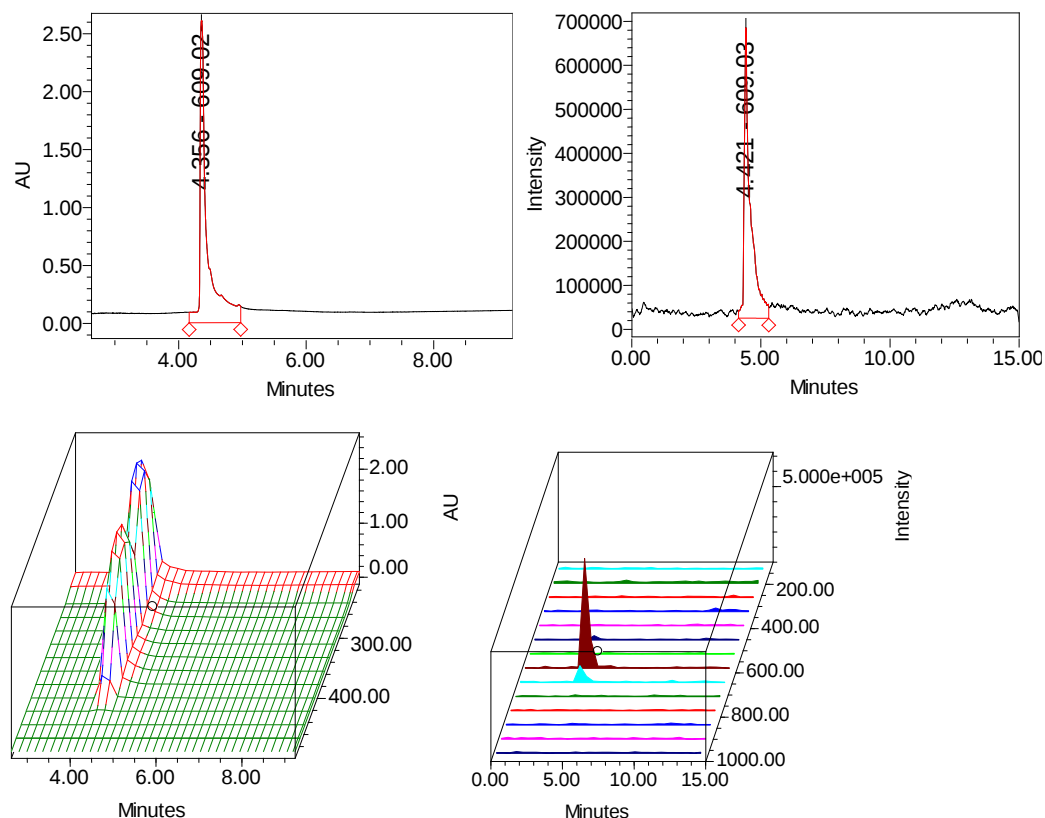
ტყემლის ნაყოფის ექსტრაქტების მომზადება ხდებოდა სქემის მიხედვით. ქრომატოგრაფიულ დაყოფამდე ვახდენდით ნიმუშის მომზადებას ქრომატოგრაფირებისათვის მყარ ფაზოვანი ექსტრაქციით (Waters), რაც მოიცავს ნიმუშის დატანას სვეტზე (SPE-C18) ნიმუშების დატანამდე ვახდენდით სვეტის აქტივაციას მეთანოლით. შემდეგ გააქტიურებულ სორბენტს ვაწონასწორებდით გამოხდილი წყლით. მხოლოდ ამის შემდეგ დაგვქონდა კატრიჯზე ნიმუში ვაკუუმის მეშვეობით. შემდეგ ეტაპზე ვახდენდით სორბენტიდან წყლით ელუირებადი ნაერთების მიღებას და საჭიროების შემთხვევაში კონცენტრირებას. არა ანტოციანური ფენოლური ნაერთების ელუირებას ვახდენდით ეთილაცეტატით (შემდგომი კონცენტრირება ვაკუუმში ამოშრობამდე) და ანტოციანების ელუირებას 0.1%-იანი მარილმჟავათი შემჟავებული მეთანოლით. ინდივიდუალური ნაერთების გამოსაყოფად გამოყენებული იქნა სვეტის და მაღალეფექტური პრეპარატული სვეტით ქრომატოგრაფირება (Waters C18 10 მმ x 250 მმ) ულტრაიისფერი და ხილული არის დეტექტირებით. ინდივიდუალური ნაერთების იდენტიფიკაცია კი ხდებოდა ულტრა ეფექტური სითხური ქრომატოგრაფირებით (UPLC)

ფოტოდუდიური მატრიცის (PDA) და მას (MS) დეტექტორებით. ნაერთების რაოდენობრივ ანალიზს ვატარებდით UPLC-PDA-MS, HPLC-UV, Vis დეტექტირების გამოყენებით.

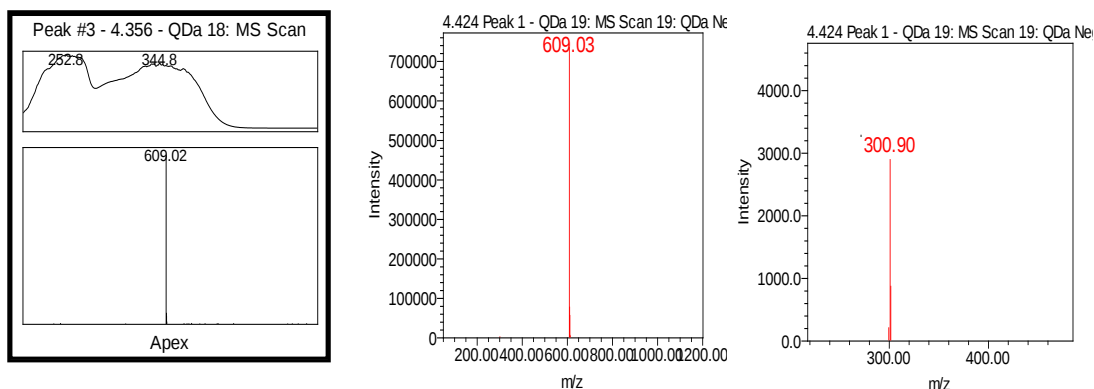
ნაერთების იდენტიფიკაციისათვის მნიშვნელოვანია მათი ფრაგმენტაცია და ასევე მათი მასების ცვლილება (იონთა მიმატების ხარჯზე) და შთანთქმის მაქსიმუმების მნიშვნელობა UV არეში.

ნივთიერებათა იდენტიფიკაციისა და რაოდენობრივი ანალიზისათვის გამოყენებული იქნა ჩვენს ხელთ არსებული სტანდარტული ნაერთები (რუთინი და ქლოროგენის მჟავა-Sigma-Aldrich) და ნივთიერებათა მასის <https://metlin.scripps.edu> თავისუფალი ბაზა, ასევე რეცენზირებული ლიტერატურული გამოცემების მონაცემები. შესაძლებელი გახდა რამდენიმე ნაერთის იდენტიფიკაცია.

სურათი: სტანდარტული რუთინის UPLC-PDA-MS სპექტრი

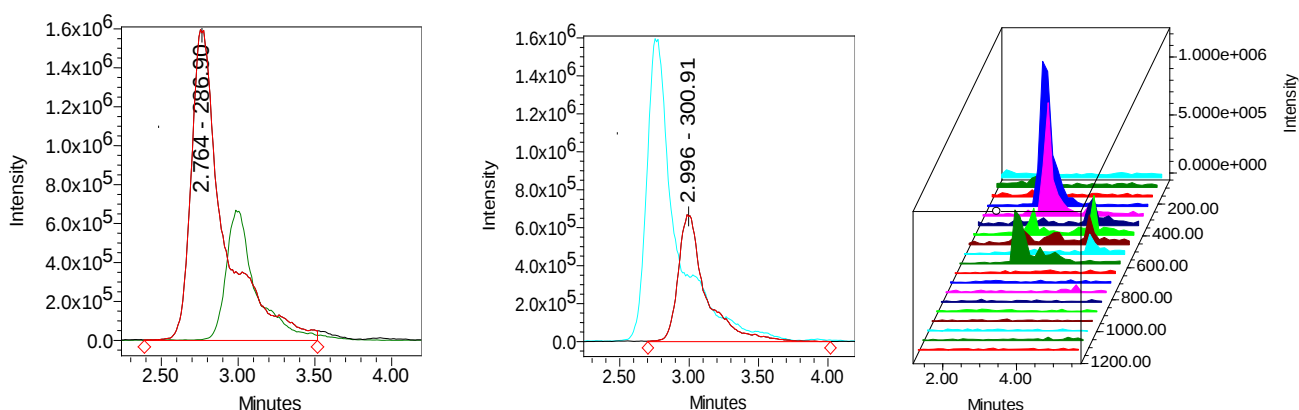


სურათი 10. სტანდარტული რუთინის UPLC-PDA-MS საერთო ქრომატოგრამები და მათი 3D ფორმატი

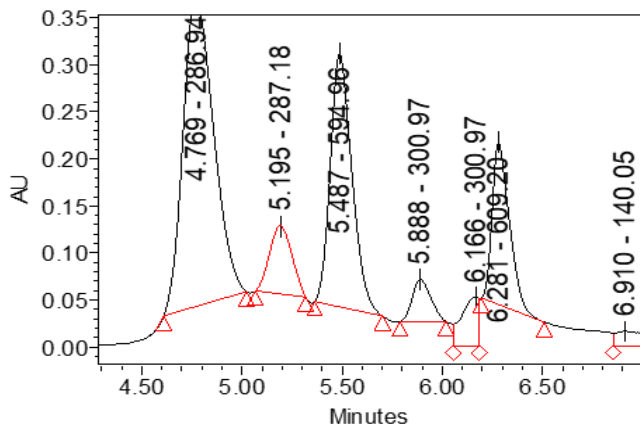


სურათი 11. სტანდარტული რუთინის UPLC-PDA-MS $\lambda_{\max}$ -344.8; M/Z (M-H) 609.03 (fr 300.9).

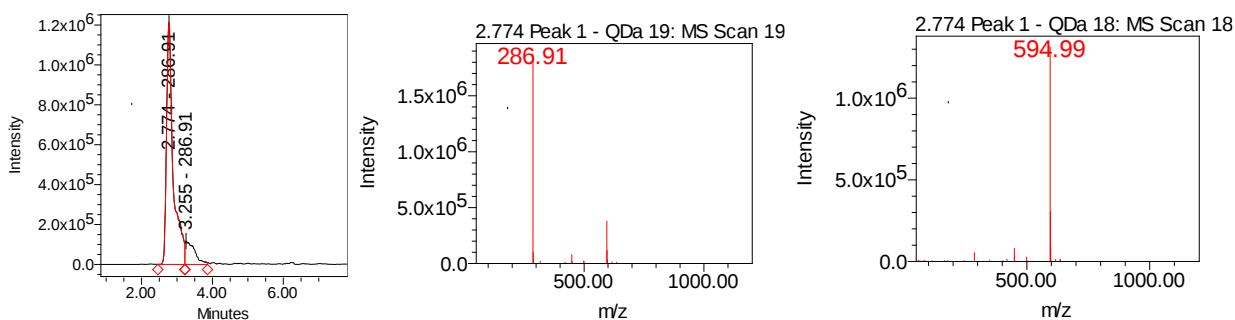
ქრომატოგრამაზე (სურ.11) სულ მცირე 3 დომინანტი ნაერთი და 3 თანაური ნაერთი ჩანს. ნაერთების იდენტიფიკაციის ჩატარებამდე მოვახდინეთ დომინანტი ნაერთების გამოსაყოფად ქრომატოგრაფირება HPLC -UV-Vis მეთოდით პრეპარატული სვეტების (Waters C18 10X250 mm 5.0 μ m) გამოყენებით. მიღებული იქნა 3 ძირითადი ნაერთების ფრაქცია, რომელთა ქრომატოგრაფირება დადებითი იონიზაციით 2 დომიმანტ ნაერთს აგლიკონებს M/Z (M+H)-286.90 და M/Z (M+H) 300.91 გვაძლევს (სურ.12)



სურათი 12. ფრაქცია 3 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H).

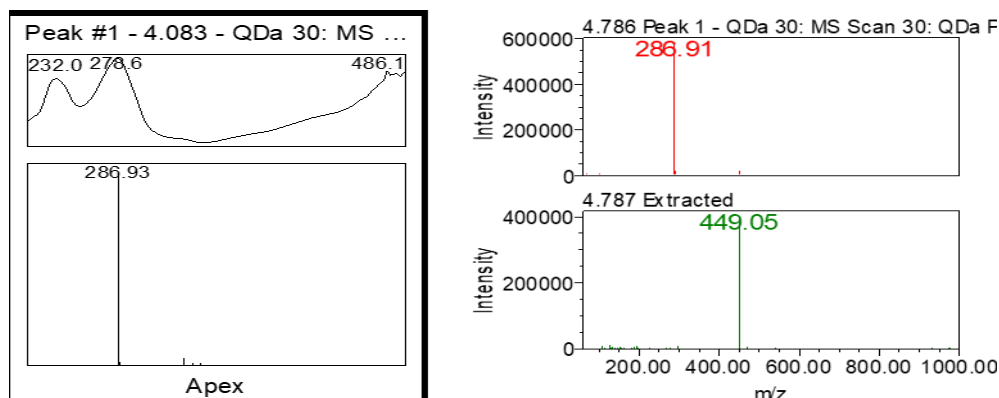


სურათი 13. ფრაქცია 3 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).



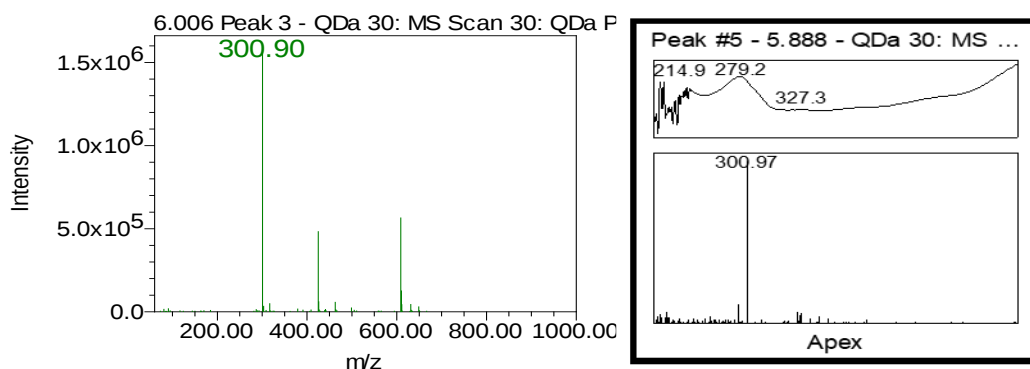
სურათი 14. ფრაქცია 3 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H).

ნივთიერება 8 [M+H] - m/z 289.90 (M-H-284.91) ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 2.764, შთანთქმის მაქსიმუმით 279.8 ნმ და 500ნმ-ზე მეტი (სამწუხაროდ PDA ვერ უზრუნველყოფს 500 ნმ-ზე მეტ ჩვენებას, მაგრამ გამოყენებული იქნა ფრაქციათა სკანირება სპექტროფოტომეტრზე (Mettled Toledo UV 5 Bio), სადაც ჩვენება 519 ნმ. სხვა შემთხვევებშიც ნაჩვენები იქნება ამ გზით მიღებული შედეგები). მიღებული შედეგების, ასევე METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 8 შეესაბამება ციანიდინს, მოლეკულური მასით 287.24 გ / მოლი (1-Benzopyrylium, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-, chloride; 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-1-benzopyrylium) ($C_{15}H_{11}O_6$).



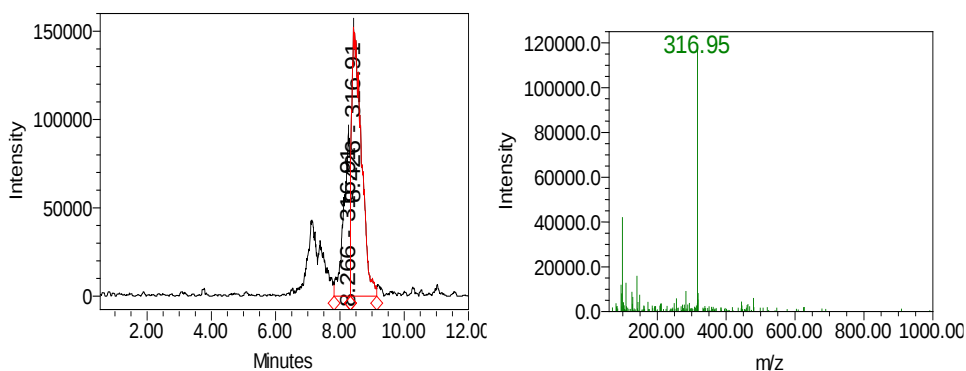
სურ15. UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H).

ნივთიერება 9 [M+H] - m/z 300.91 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 2.764წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 282,9ნმ და 518.3ნმ. მიღებული შედეგების, ასევე METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 9 შეესაბამება პეონიდინს, მოლეკულური მასით MW: 301.27გ/მოლი (2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) chromenylum-3,5,7-triol) ($C_{16}H_{13}O_6^+$).



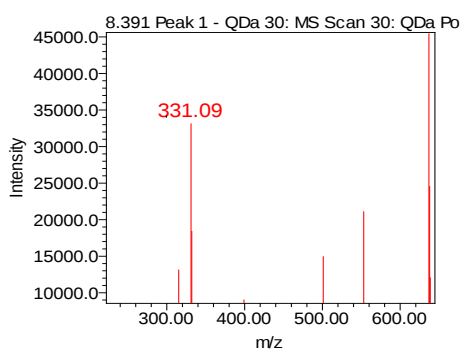
სურ. 16. UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H).

ნივთიერება 10 [M+H] - m/z 316.95 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 8.511წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 282,85მ და 518.3 ნმ. მიღებული შედეგების, ასევე METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 10 შეესაბამება პეტუნიდინს, მოლეკულური მასით MW: 317.065 გ/მოლი (2-(3,4-Dihydroxy-5-methoxyphenyl)-3,5,7-trihydroxychromenium) (C₁₆H₁₃O₇).



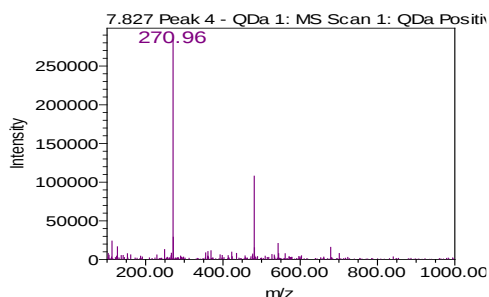
სურ.17. UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H).

ნივთიერება 11. [M+H] - m/z 331.95 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 8.391 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 282,75მ და 518.45მ. მიღებული შედეგების, ასევე METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 10 შეესაბამება პეტუნიდინს, მოლეკულური მასით MW: 331.081 გ/მოლი (2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)chromenylium-3,5,7-triol) (C₁₇H₁₃O₇).



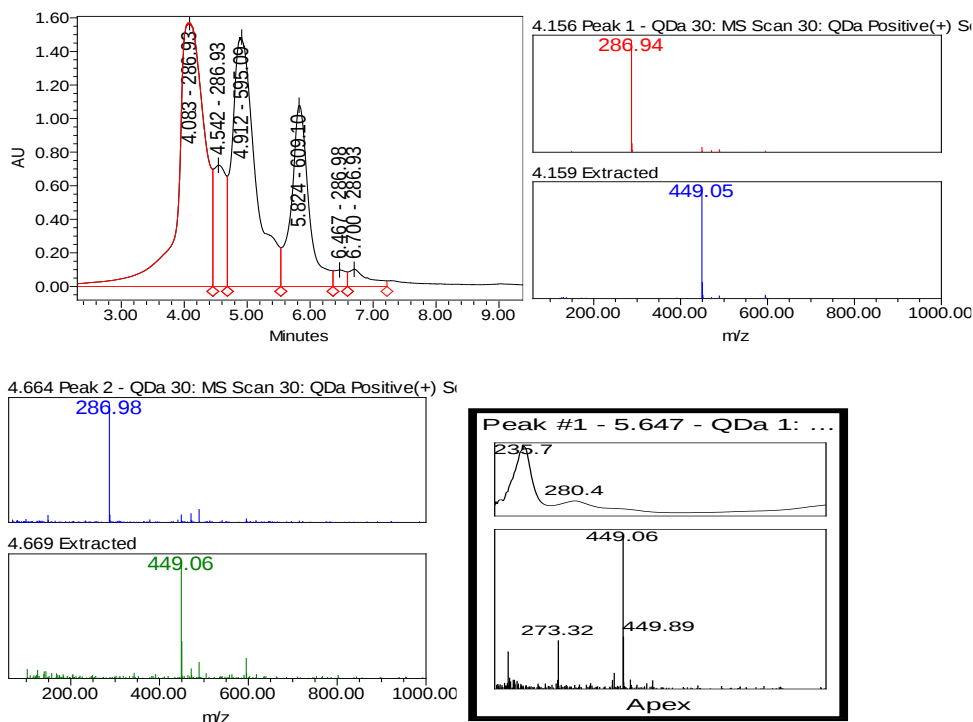
სურ. 18. UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H).

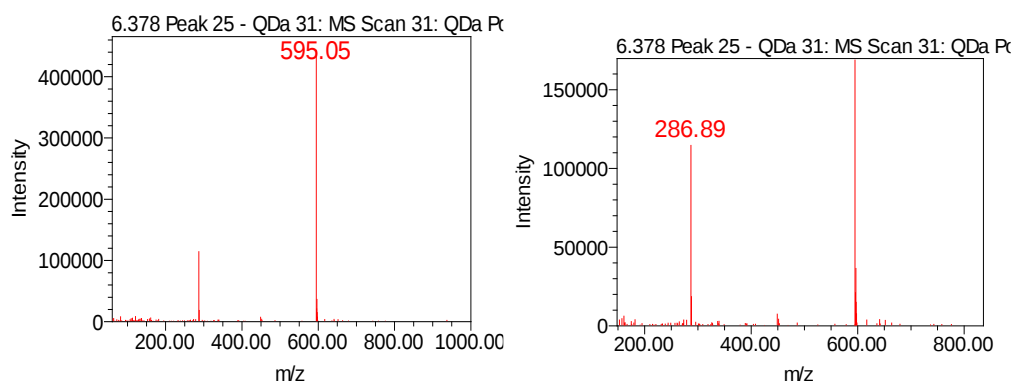
ნივთიერება 12 [M+H]⁺ - m/z 331.95 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 8.391 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 282,75მ და 518.4 ნმ,მიღებული შედეგების, ასევე METLIN (<https://metlin.scripps.edu>) ნაერთების მასების ბაზის შესაბამისად ნივთიერება 10 შეესაბამება პეტუნიდინს, მოლეკულური მასით MW: 271.06 გ/მოლი (2-(4-hydroxyphenyl)chromene-3,5,7-triol) (C₁₅H₁₁O₅).



სურ. 19. UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H).

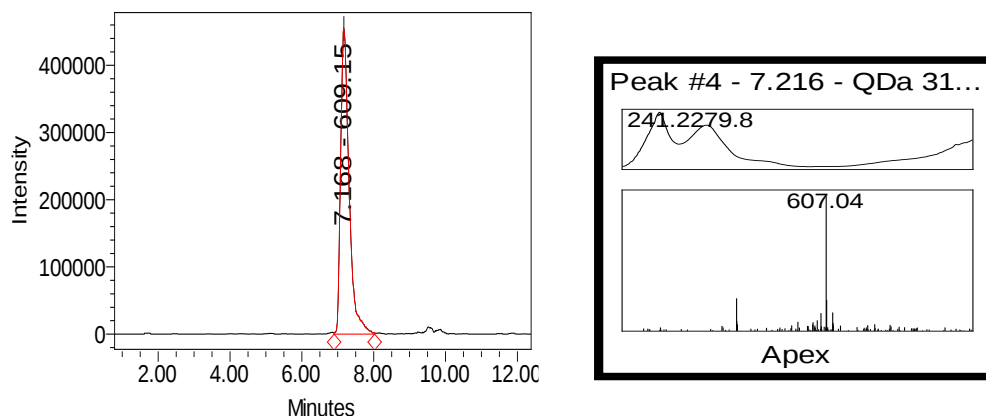
ნივთიერება 13,14 [M+H]⁺ - m/z 449.08 (447.10) ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე სულ მცირე 2 ნაერთი შეკავების დროით 5.700 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 279.85მ და 518 ნმ. ფრაგმენტაციის შედეგად მიიღება m/z 286.92 (ციანიდინი). მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 13 შეესაბამება ციანიდინ-3-0-გალაქტოზიდს, მოლეკულური მასით MW: 449.4გ/მოლი, C₂₁H₂₁O₁₁⁺ Cyanidin 3-O-galactoside (2S,3R,4S,5R,6R)-2-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxychromenylium-3-yl]oxy-6-(hydroxymethyl) oxane-3,4,5-triol). ხოლო ნივთიერება 14 შეესაბამება ციანიდინ-3-0-გლუკოზიდი მოლეკულური მასით MW: 449.4გ/მოლი, C₂₁H₂₁O₁₁⁺ Cyanidin 3-O-glucoside (2S,3R,4S,5R,6R)-2-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-chromen-3-yl]oxy-6-(hydroxymethyl)oxane-3,4,5-triol.



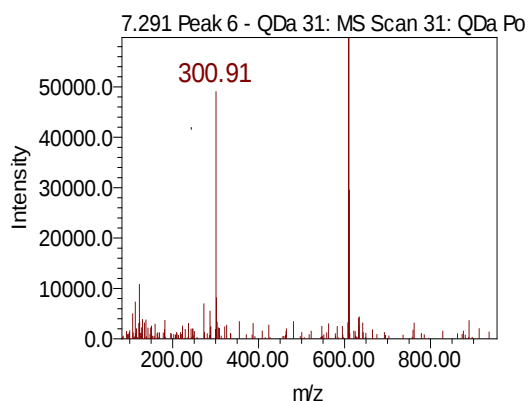
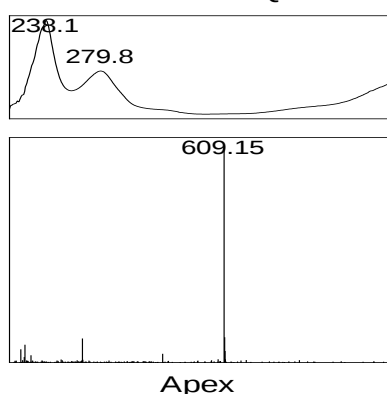


სურათი 21. ნივთიერება 15 და 16-ის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H) და M/Z (M-H).

ნივთიერება 17 [M+H]⁺ - m/z 609.15 (607.04) ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 7.103 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 279.8 ნმ და 518 ნმ. ფრაგმენტაციის შედეგად მიიღება m/z 300.91 (პეონიდინი). მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 16 შეესაბამება პეონიდინ-3-0-რუთინოზიდს, მოლეკულური მასით MW: 609.6 გ/მოლი, C₂₈H₃₃O₁₅⁺ Peonidin 3-rutinoside ((2*R*,4*S*,5*R*)-2-[[[(3*S*,6*S*)-6-[5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)chromenyl]-3-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]methoxy]-6-methyloxane-3,4,5-triol)

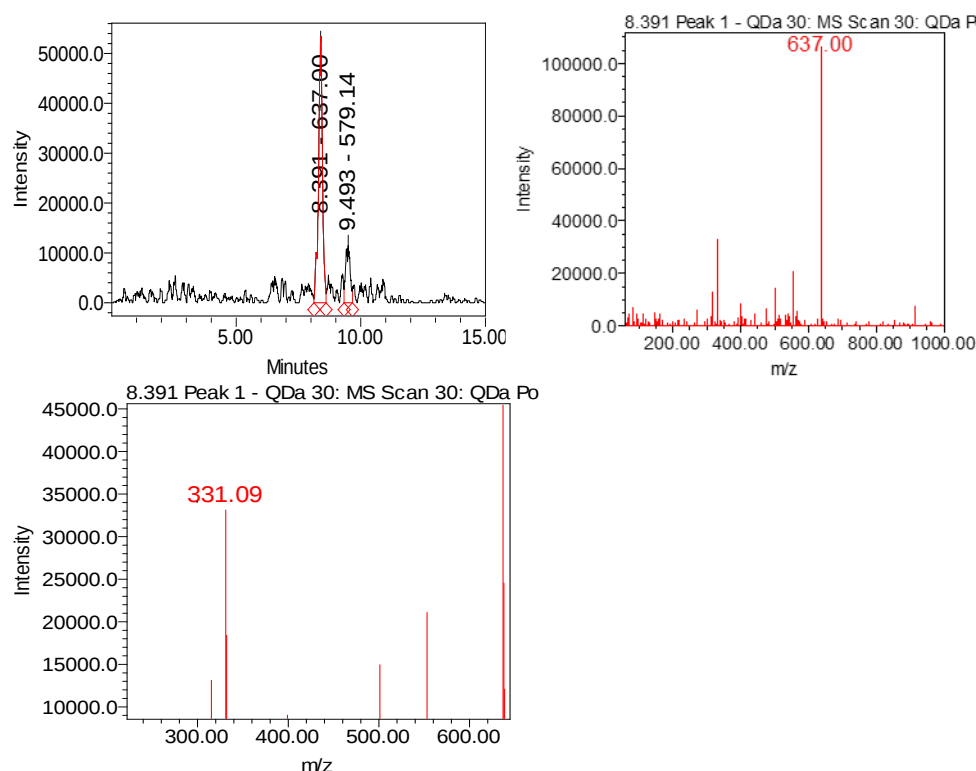


Peak #4 - 7.103 - QDa 1: ...



სურათი 22. ნივთიერება 17-ის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H) და M/Z (M-H)

ნივთიერება 18 [M+H]⁺ - m/z 637.00 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 8.391 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 279.8 ნმ და 518 ნმ. ფრაგმენტაციის შედეგად მიიღება m/z 331.09 (მალვიდინი). მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 17 შეესაბამება მალვიდინ-3-0-პარაკუმაროილ გლუკოზიდს, მოლეკულური მასით MW: 639.6 გ/მოლი, C₃₂H₃₁O₁₄⁺ Malvidin-3-O-(6-p-coumaroyl) glucoside ((2*S*,3*R*,4*R*,5*S*,6*R*)-6-[5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)chromenylium-3-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl)methyl (*E*)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoate).



სურათი 23. ნივთიერება 18-ის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M+H)⁺ და M/Z (M-H)⁺

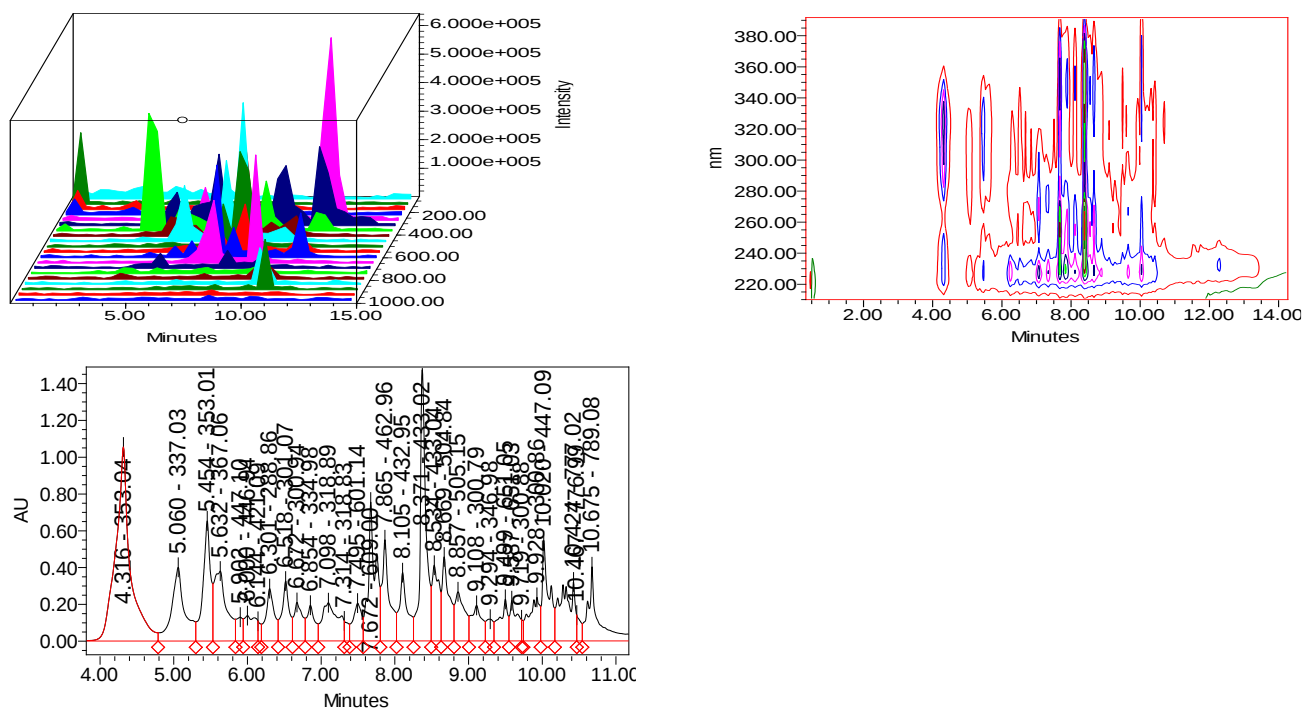
ფლავონონ გლიკოზიდების LC-MS-PDA კვლევამ საშუალება მოგვცა მოგვეჩინა შემდეგი ნაერთების იდენტიფიკაცია:

ტყემლის ნაყოფის ანტოციანიდინების UPLC-PDA-MS დახასიათება ცხრილი N7

#	Compound name	RT (min)	მოლეკულური ფორმულა	[M-H] ⁺ (m/z)	ფრაგმენტი	UV max. (nm)
8	ციანიდინი	2.764	C ₁₅ H ₁₁ O ₆ ⁺	289.90		279.8; 519
9	პეონიდინი	6.006	C ₁₆ H ₁₃ O ₆ ⁺	300.91		282,9;518.3
10	პეტუნიდინი	8.511	C ₁₆ H ₁₃ O ₇	316.95		282,8;518.3
11	მალვიდინი	8.391	C ₁₇ H ₁₅ O ₇	331.95		282,7;518.4
12	პელარგონიდინი	7.827	C ₁₅ H ₁₁ O ₅	270.96		
13	ციანიდინ-3-0-გალაქტოზიდი	6.229	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁ ⁺	449.08	286.98	279.8;518

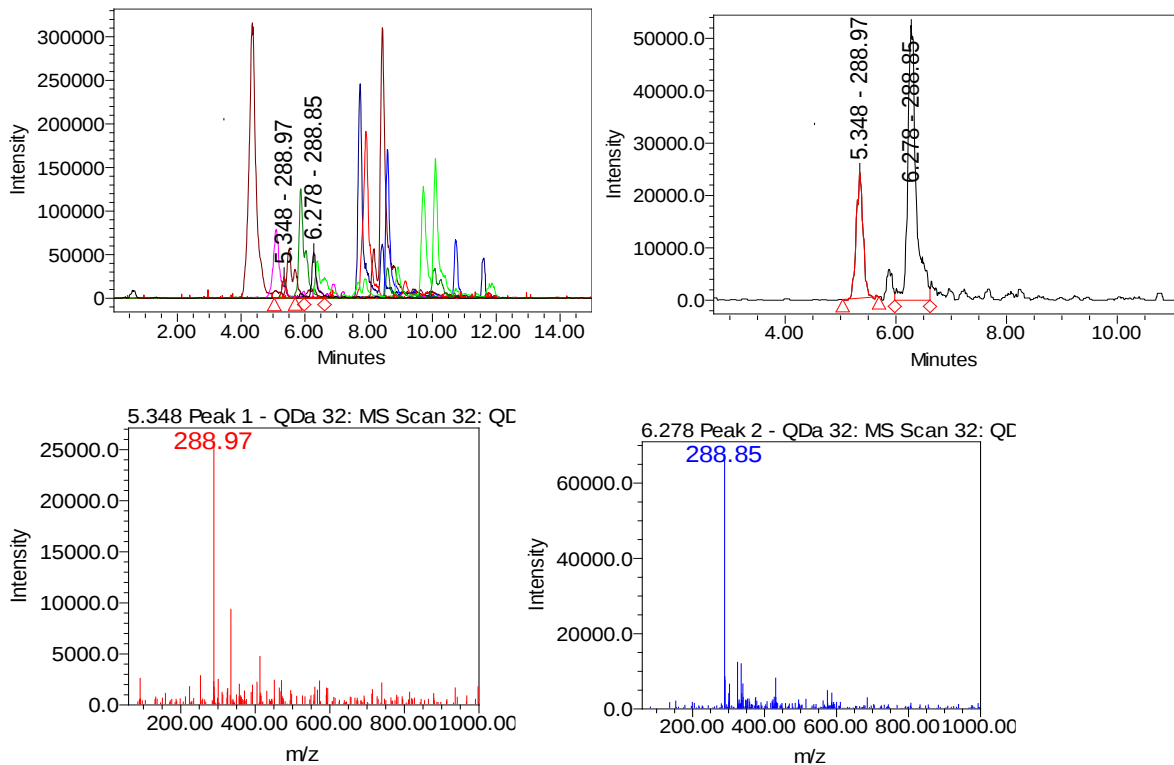
14	ციანიდინ-3-0- გლუკოზიდი	6.425	$C_{21}H_{21}O_{11}^+$	449.4	286.98	279.8;518
15	ციანიდინ-3-0- რუთინოზიდი	6.320	$C_{27}H_{31}O_{15}^+$	595.04	286.98	279.8;518
16	ციანიდინ-3-(6-trans- p კუმარილ) გლუკოზიდი	6.894	$C_{30}H_{27}O_{13}^+$	594.95	286.98	279.8;518
17	პეონიდინ-3-0- რუთინოზიდი	7.103	$C_{28}H_{33}O_{15}^+$	609.15	300.91	279.8;518
18	მალვიდინ-3-0-პარა- კუმაროლ- გლუკოზიდი	8.391	$C_{32}H_{31}O_{14}^+$	637.00	331.09	279.8; 518

ტყემლის ნაყოფის ფენოლკარბონმჟავების და ფლავონოიდური გლიკოზიდების იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებული იქნა მთლიანი ნაყოფის სპირტიანი ექსტრაქტის ეთილაცეტატიანი ფრაქციები. დეტექტირება ხდებოდა როგორც უარყოფითი (ESI-MS)-, ასევე დადებითი (ESI-MS)+ იონიზაციის პირობებში.



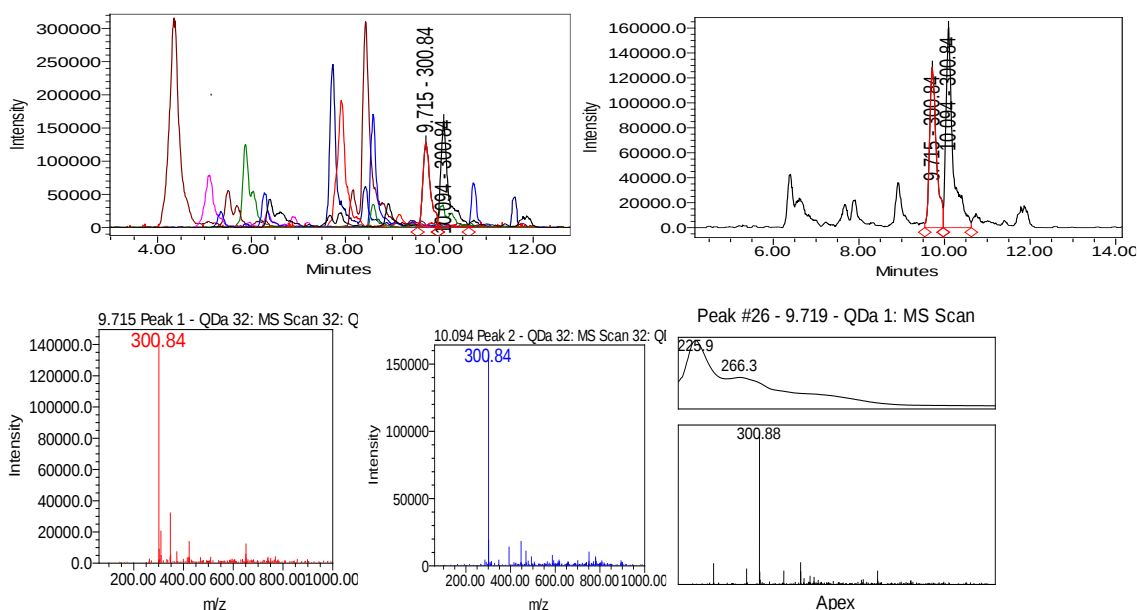
სურ.24. ტყემლის ეთილაცეტატური ფრაქციის UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 19,20 [M-H] - m/z 288.97 და 288.85 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5.348წთ და 6.278 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 281.75მ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 18 შეესაბამება კატეჩინს, MF $C_{15}H_{14}O_6$, MW: 290.27გ/მოლი Catechin (2R,3S)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol), ხოლო ნივთიერება 19 ეპიკატეჩინს MF $C_{15}H_{14}O_6$, MW: 290.27გ/მოლი epi-Catechin (2R,3R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol).



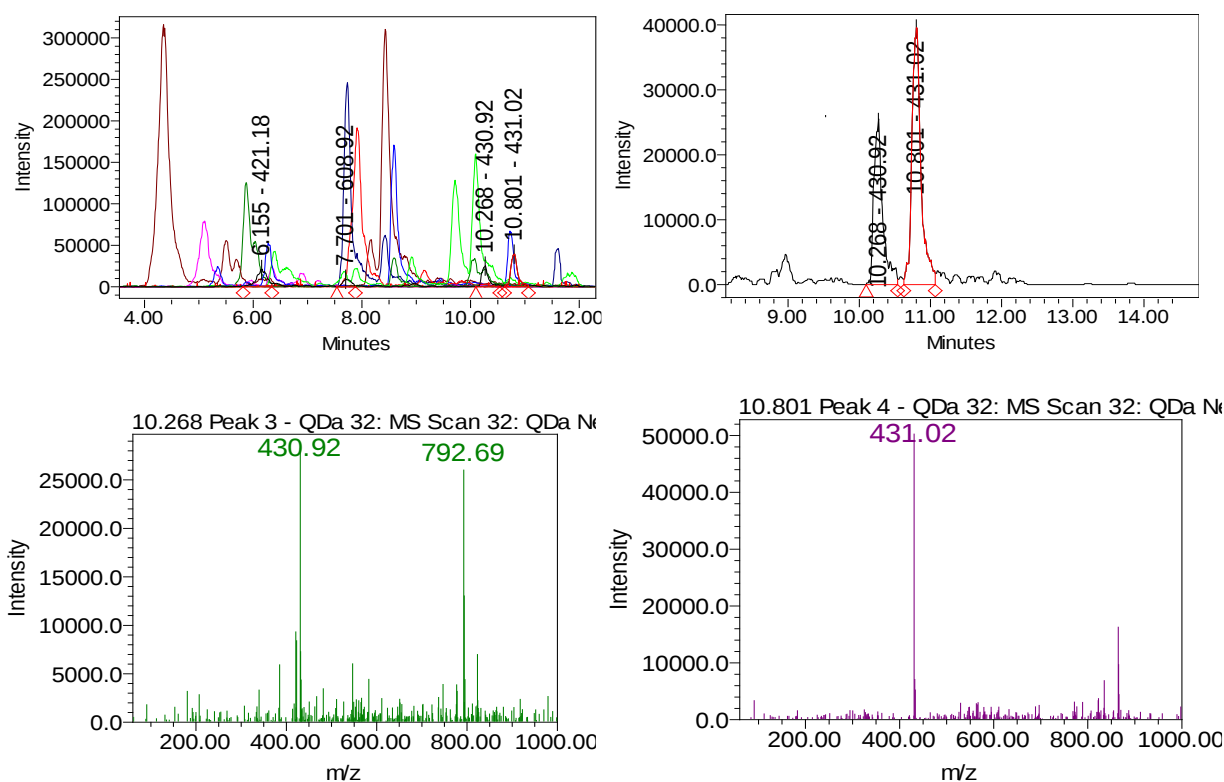
სურათი 25. ნივთიერება 19,20 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 21;22 [M-H] - m/z 300.84 და 300.84 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 9.715წთ და 10.094 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 266.3ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 21 შეესაბამება კვერცეტინს, MF: $C_{15}H_{10}O_7$ MW: 302.23გ/მოლი, IUPAC Name: 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxychromen-4-one, ხოლო ნივთიერება 22 არაა იდენტიფიცირებული.



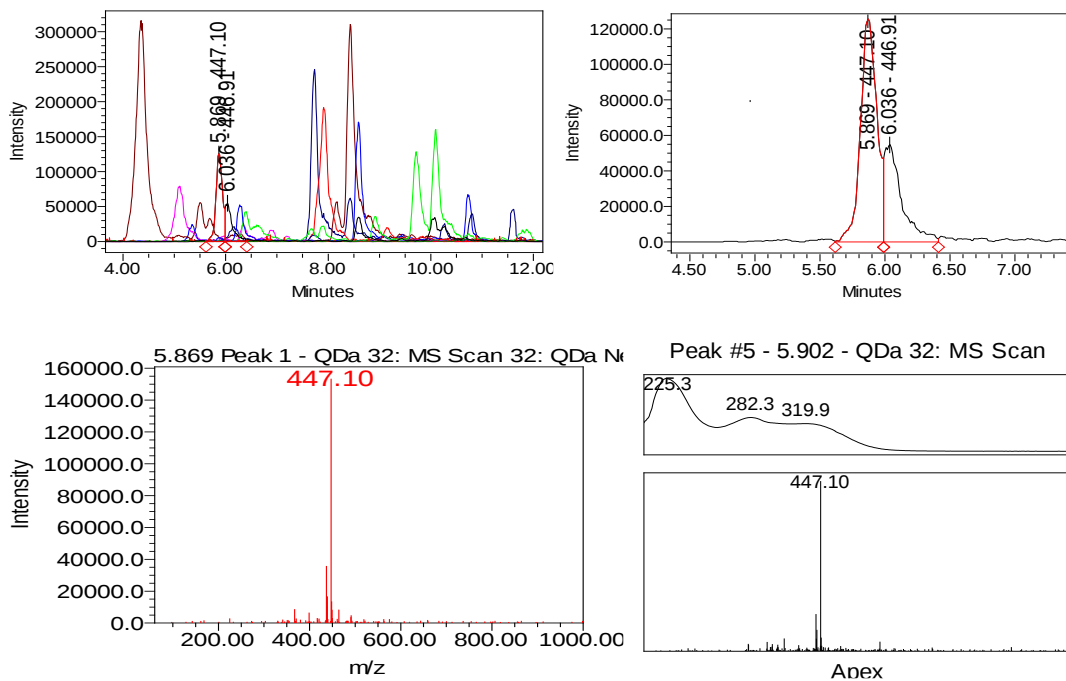
სურათი 26. ნივთიერება 21,22 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 23;24 [M-H] - m/z 430.92 და 431.02 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 10.268წთ და 10.801 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 266.35მ მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 22 შეესაბამება აპიგენინ 7--გლუკოზიდის (Apigenin 7-O-glucoside). MF: $C_{21}H_{20}O_{10}$ MW: 432.4 გ/მოლი, IUPAC Name:(_5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-7-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxychromen-4-one, ხოლო ნივთიერება 24 არაა იდენტიფიცირებული.



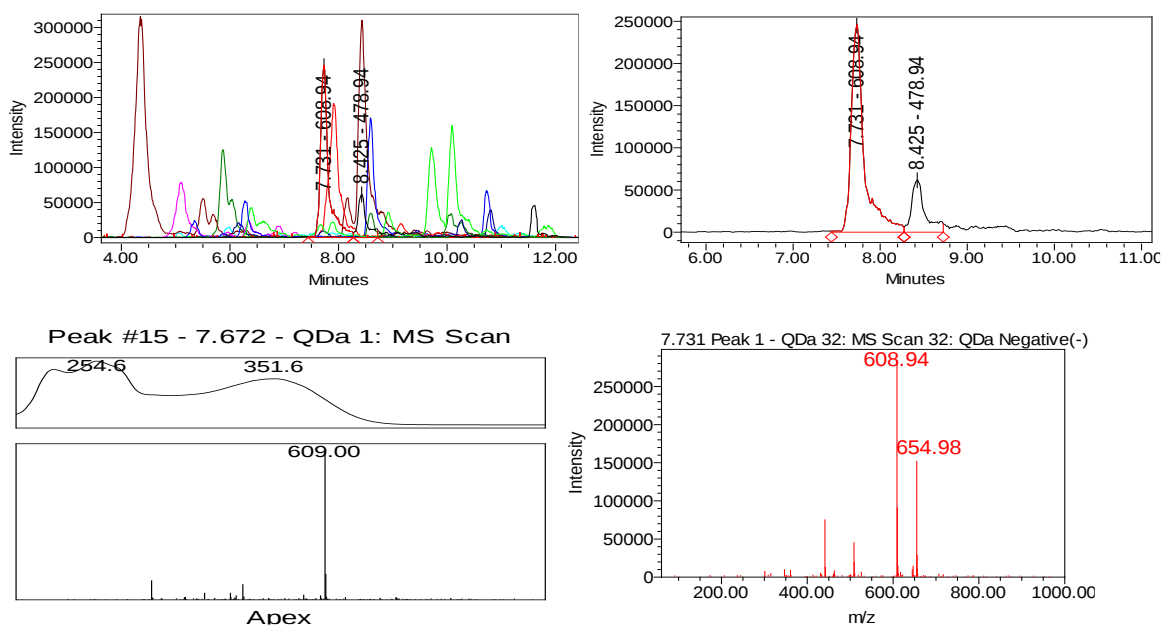
სურათი 27. ნივთიერება 23;24 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 25;26 [M-H] - m/z 447.10 და 446.91 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5.869წთ და 6.036 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 282.35მ და 319.9 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 24 შეესაბამება ლუტეოლინ-7-გლუკოზიდს. Luteolin 7-O-glucoside MF: $C_{21}H_{20}O_{11}$ MW: 448.4 გ/მოლი, IUPAC Name: 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-7-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxychromen-4-one. ნივთიერება 25 არაა იდენტიფიცირებული.



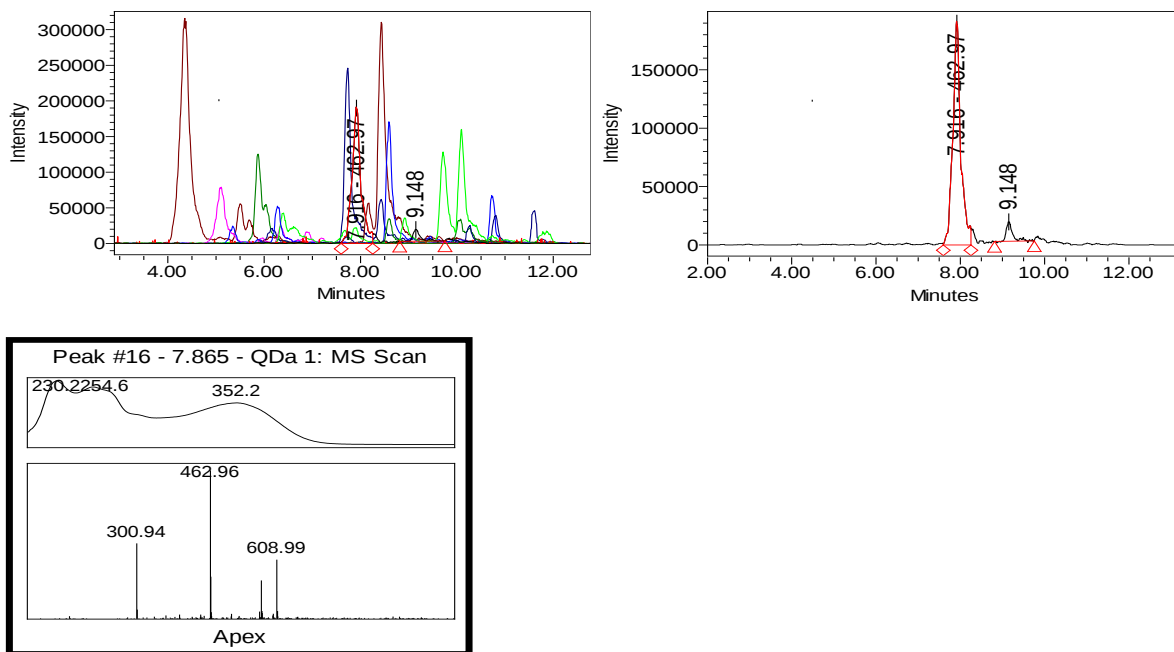
სურათი 28. ნივთიერება 25;26 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 27 [M-H] - m/z 608.94 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 7.731 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 254.6 ნმ და 351.6 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 27 შესაბამეა რუტინს (კვერცეტინ-3-რუტინოზიდი) (Quercetin 3-rutinoside) MF: $C_{27}H_{30}O_{16}$ MW: 610.5 გ/მოლი, IUPAC Name: 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-[(2R,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxymethyl]oxan-2-yl]oxychromen-4-one.



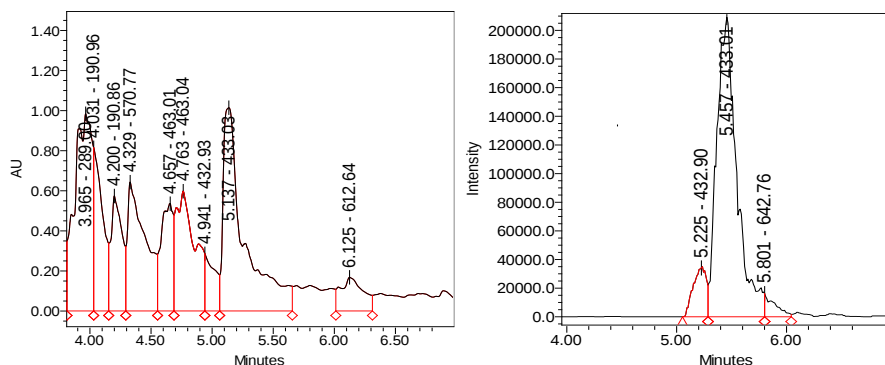
სურათი 29. ნივთიერება 27 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

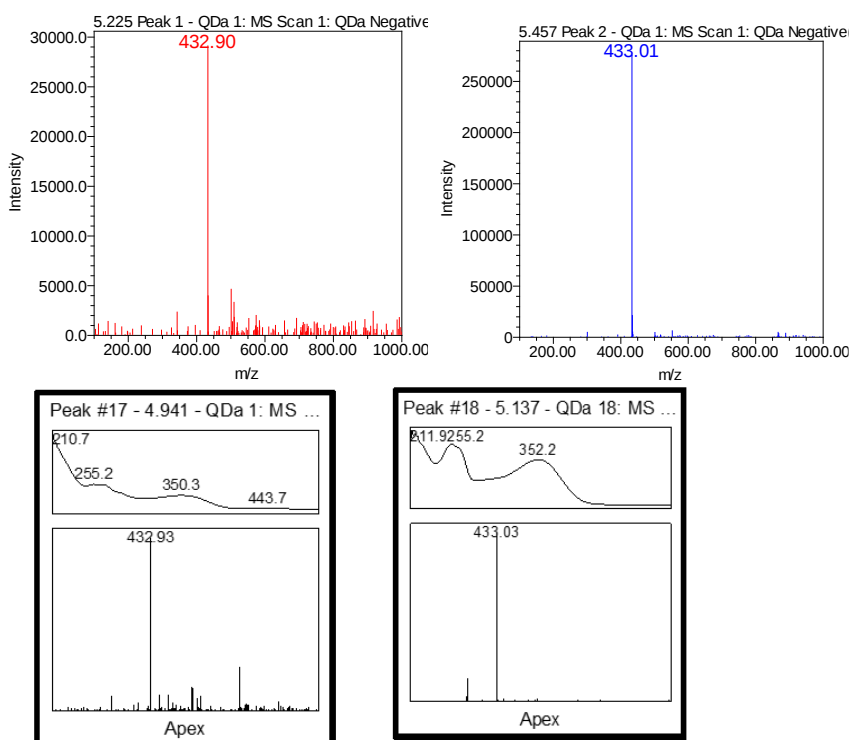
ნივთიერება 28 [M-H] - m/z 462.97 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 7.916 წთ, ფრაგმენტის m/z 300.94 შთანთქმის მაქსიმუმით 254.6 ნმ და 352.25მ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 27 შეესაბამება კვერცეტინ-3-O-გლუკოზიდს, MF: $C_{21}H_{20}O_{12}$ MW: 464.4გ/მოლი, IUPAC Name: 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxychromen-4-one.



სურათი 30. ნივთიერება 28 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

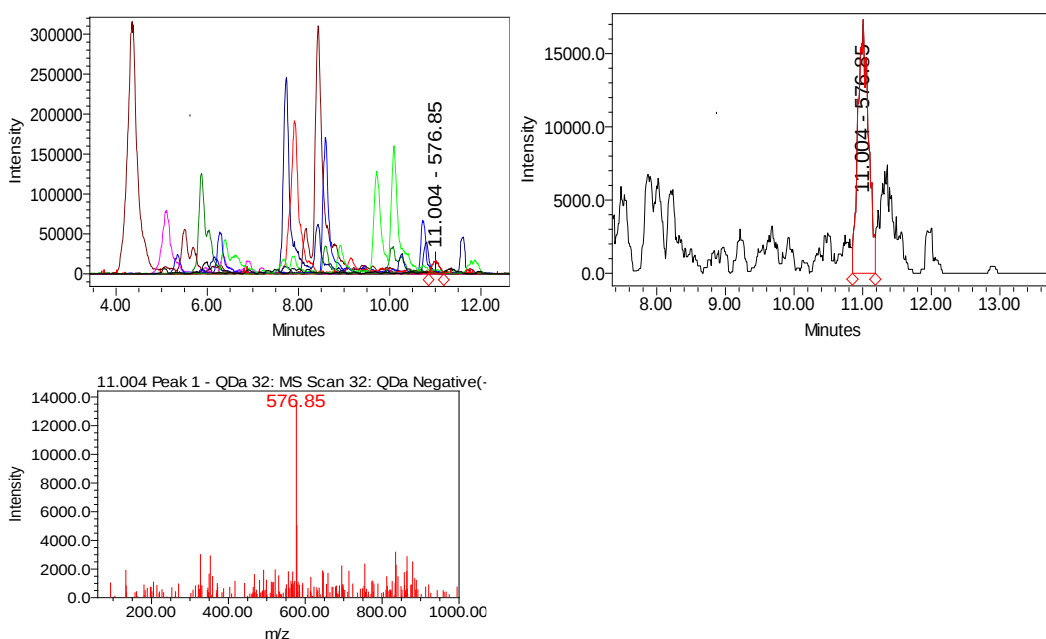
ნივთიერება 29;30 [M-H] - m/z 432.96 და 478.94 (432.96) ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 8.164წთ და 8.431 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 253.45მ და 352.2 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 28 შეესაბამება კვერცეტინ-3-O არაბინოზიდს, (quercetin-3-O-arabinoside) MF: $C_{20}H_{18}O_{11}$ MW: 434.3გ/mol, IUPAC Name: 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[(2R,3S,4R,5R)-3,4,5-trihydroxyoxan-yl] oxychromen-4-one.





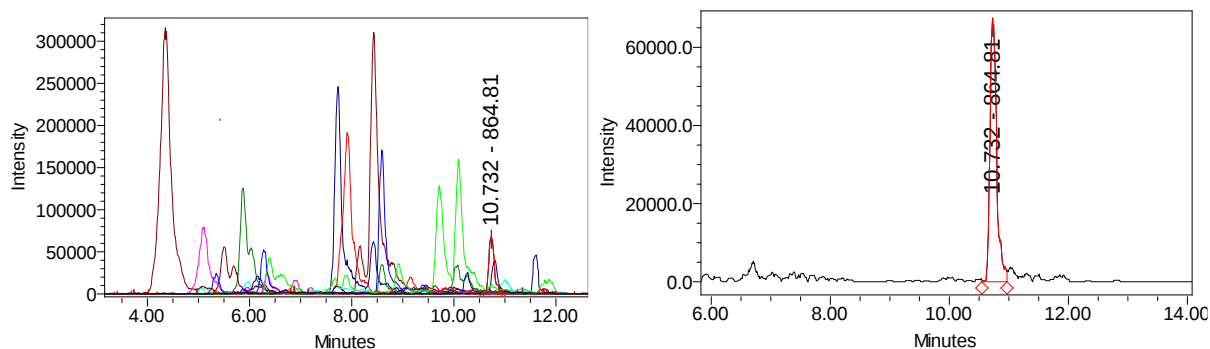
სურათი 31. ნივთიერება 29;30 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 31 [M-H] - m/z 576.85 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 11.004 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 278ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 30 შესაბამება პროციანიდინ B1, (Procyanidin B1) MF: $C_{30}H_{26}O_{12}$ MW: 578.5გ/მოლი, IUPAC Name: (2R,3S)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-8-[(2R,3R,4R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-3,4-dihydro-2H-chromen-4-yl]-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol.



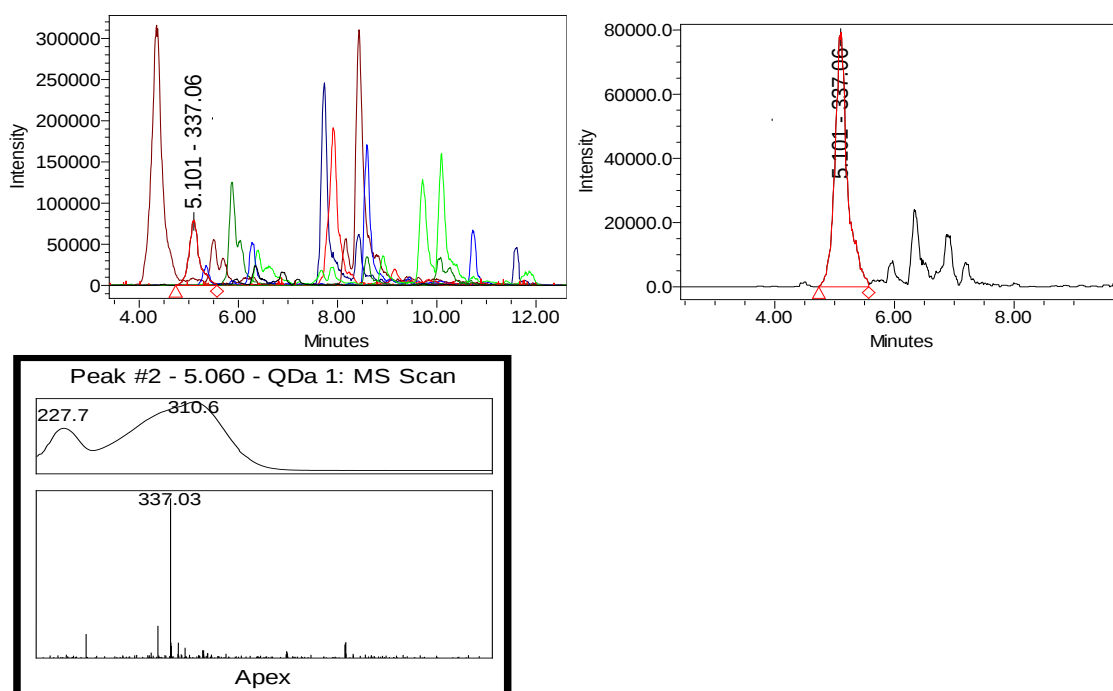
სურათი 32. ნივთიერება 31 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 32 [M-H] - m/z 864.81 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 10.732 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 276.3 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე წაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 31 შეესაბამება პროციანიდინ C1, (Procyanidin C1) MF: $C_{45}H_{38}O_{18}$ MW: 866.8გ/მოლი, IUPAC Name: 2R,3R,4S)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-4-[(2R,3R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-3,4-dihydro-2H-chromen-8-yl]-8-[(2R,3R,4R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-3,4-dihydro-2H-chromen-4-yl]-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol.



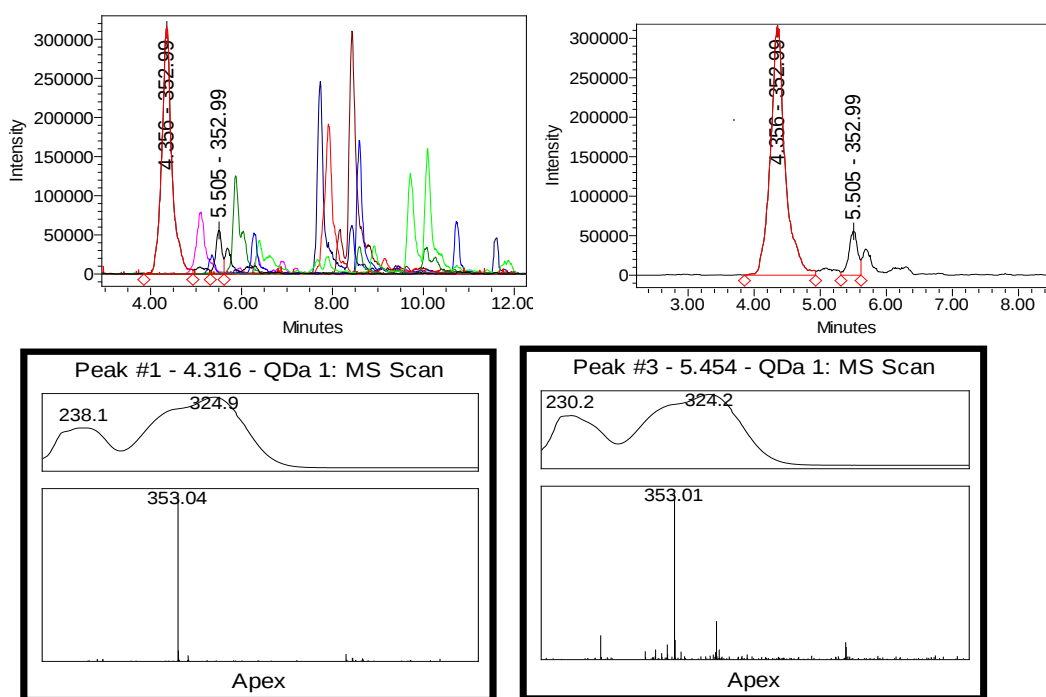
სურათი 33. ნივთიერება 32 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 33 [M-H] - m/z 337.06 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5.101 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 310.6 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე წაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 33 შეესაბამება კუმაროილქუინის მჟავას (3-p-coumaroylquinic acid), MF: $C_{16}H_{18}O_8$ MW: 338.31გ/მოლი, IUPAC Name: (1R,3R,4S,5R)-1,3,4-trihydroxy-5-[(E)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxycyclohexane-1-carboxylic acid.



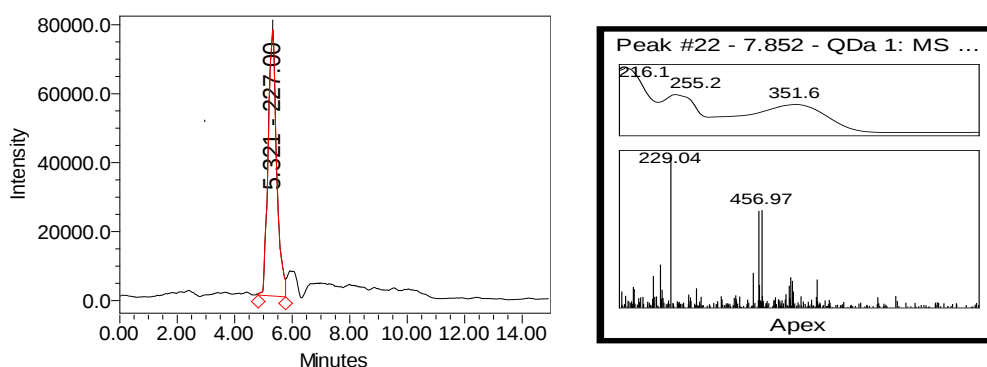
სურათი 34. ნივთიერება 33 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 34;35 [M-H] - m/z 353.04 და 353.01 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 4.316წთ და 5.454 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 324.9ნმ და 324.2ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 34 შეესაბამება ნეოქლოროგენის მჟავას (Neochlorogenic acid), MF: $C_{16}H_{18}O_9$ MW: 354.31გ/მოლი, IUPAC Name: (1R,3R,4S,5R)-3-[(E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxy-1,4,5 trihydroxycyclohexane-1-carboxylic acid, ხოლო ნივთიერება 35 ქლოროგენის მჟავას (Chlorogenic Acid), MF: $C_{16}H_{18}O_9$ MW: 354.31გ/მოლი, IUPAC Name: (1S,3R,4R,5R)-3-[(E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxy-1,4,5-trihydroxy cyclohexane-1-carboxylic acid.



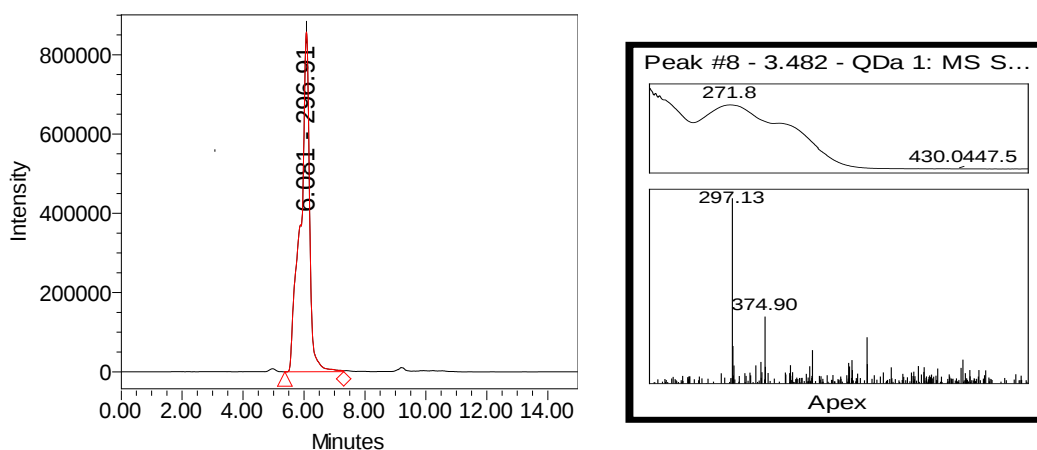
სურათი 35. ნივთიერება 34;35 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 36 [M-H] - m/z 227.00 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5.321 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 282.3 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 20 შეესაბამება რესვერატროლს (Resveratrol), MF: $C_{14}H_{12}O_3$ MW: 228.24გ/მოლი; IUPAC Name: 5-[(E)-2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl]benzene-1,3-diol.



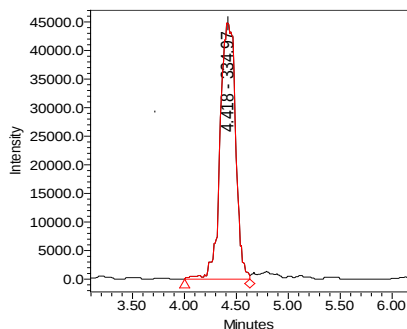
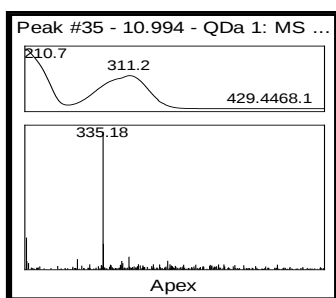
სურათი 36. ნივთიერება 36 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 37 [M-H] - m/z 296.91 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 6.081 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 271.8 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 37 შეესაბამება ჰექსოზილ ვაშლ მჟავას (Hexosyl-malic acid), MF: C₁₀H₁₈O₁₀ MW: 296 გ/მოლი;



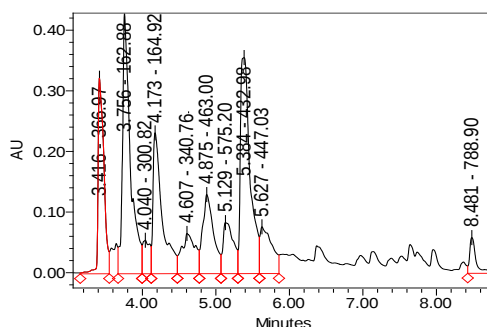
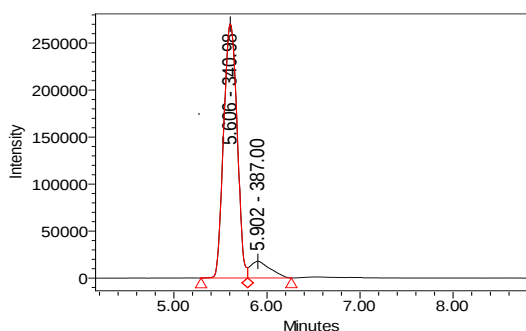
სურათი 37. ნივთიერება 37 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 38 [M-H] - m/z 335.18 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 10.994 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 311.2 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 38 შეესაბამება კაფეოილ შიკიმის მჟავას იზომერი (isomeric caffeoylshikimic acids), MF: C₁₆H₁₆O₈ MW: 336.29 გ/მოლი; IUPACName: (3R,4R,5R)-5-[(E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl) prop-2-enoyl]oxy-3,4-dihydroxycyclohexene-1-carboxylic acid



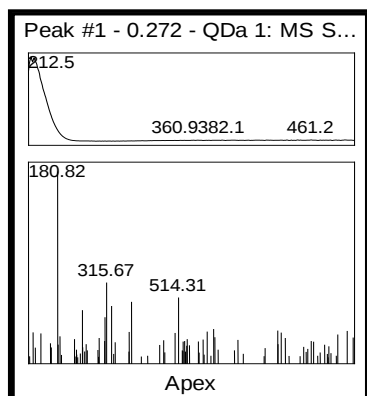
სურათი 38. ნივთიერება 38 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 39 [M-H] - m/z 340.98 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5.606 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 282.3 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 39 შეესაბამება ყავის მჟავას ჰექსოზიდი (Caffeic acid hexoside), MF: $C_{15}H_{18}O_9$ MW: 342.30 გ/მოლი; IUPAC Name: 3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl](E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoate .



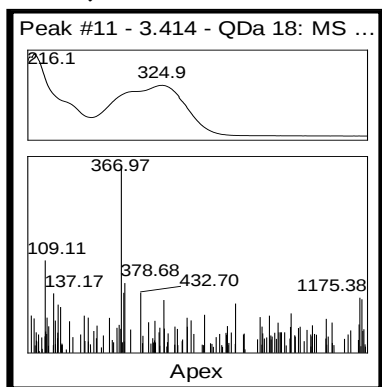
სურათი 39. ნივთიერება 39 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 40 [M-H] - m/z 180.82 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 9.040 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 212.5 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 40 შეესაბამება ჰექსოზე ალკოჰოლს (Hexose sugar alcohol), MF: $C_6H_{14}O_6$ MW: 180.02გ/მოლი;



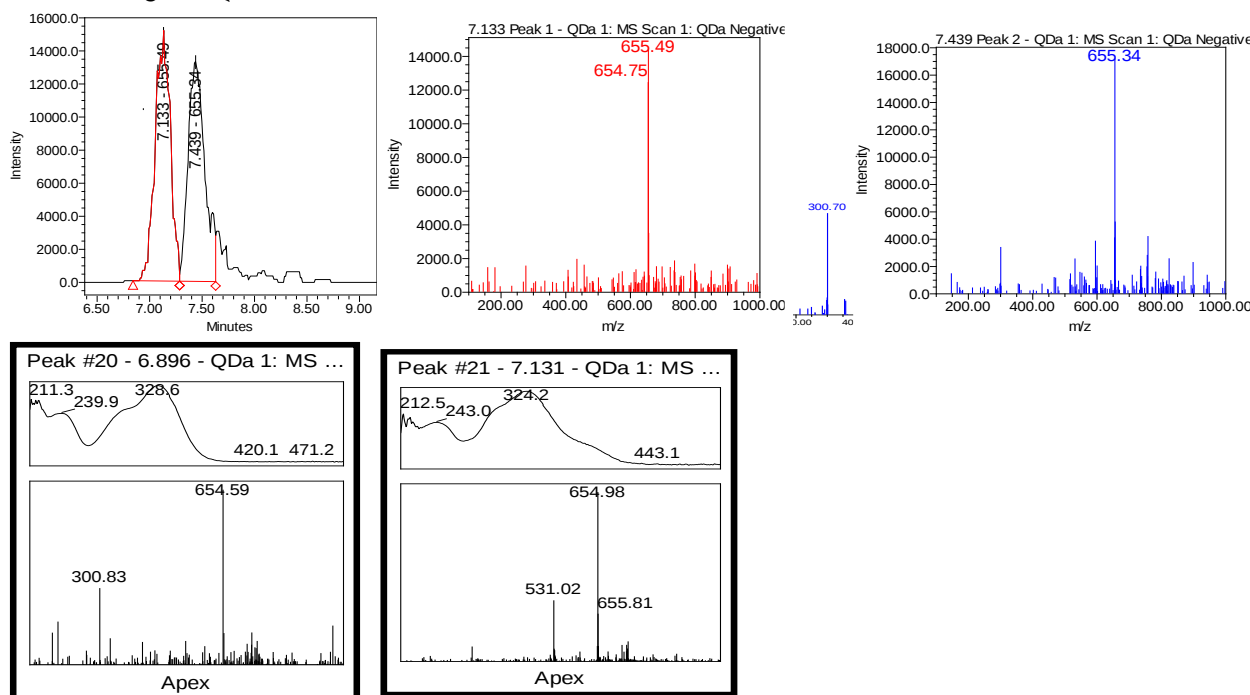
სურათი 40. ნივთიერება 40 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 41 [M-H] - m/z 366.97 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 3.414 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 324.9 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 41 შეესაბამება ფერულილქვინის მჟავას (4-Feruloylquinic Acid), MF: C₁₇H₂₀O₉ MW: 368.3 გ/მოლი; (3R,5R)-1,3,5-trihydroxy-4-[(E)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-enoyl]oxycyclohexane-1-carboxylic acid



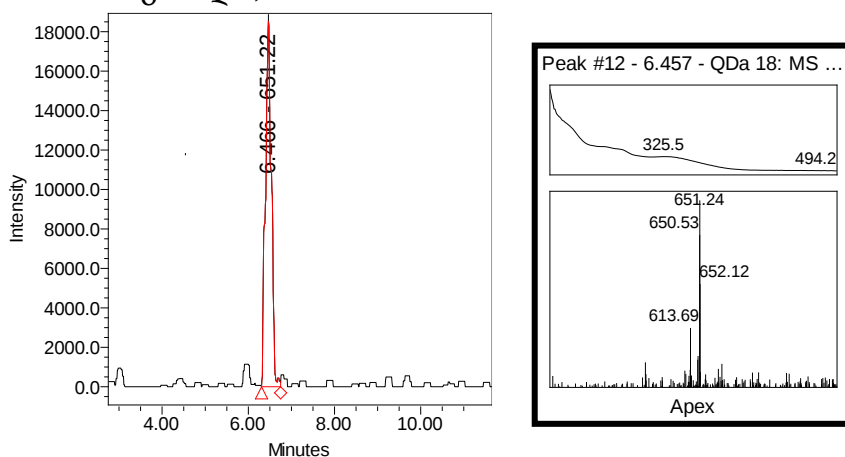
სურათი 41. ნივთიერება 41 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 42;43 [M-H] - m/z 655.49 და 655.34 (300.70) ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 7.133 და 7.439 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 324.2 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 42 და 43 შეესაბამება კუმაროილ (ტეტრააცეტატილ) დიჰექსოსიდის იზომერს (Coumaroyl(tetraacetyl)-dihexoside isomer), MF: C₂₉H₃₆O₁₇ MW: 656 გ/მოლი.



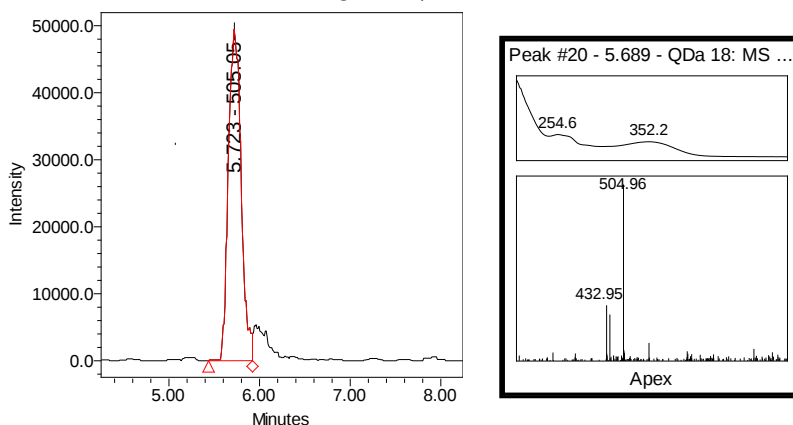
სურათი 42. ნივთიერება 42;43 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 44 [M-H] - m/z 651.22, ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 6.466 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 325,5 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 44 შეესაბამება კვერცეტინ-3-0-(აცეტილ) რუტინოზიდი (Quercetin-3-O-(acetyl) rutinoside), MF: [C₂₉H₃₄O₁₇](#) MW: 652 გ/მოლი;



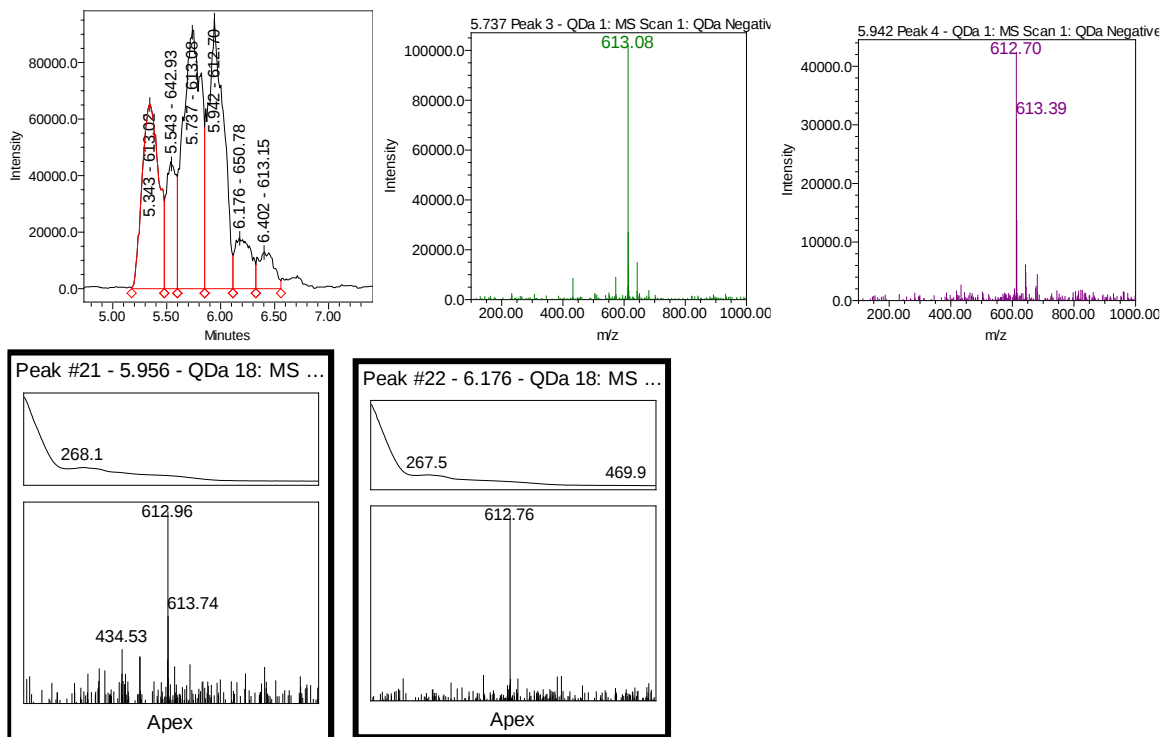
სურათი 44. ნივთიერება 44 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 45 [M-H] - m/z 505.1, ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5.723 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 254.6 და 352.2 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 45 შეესაბამება კვერცეტინ-3-0-აცეტილ ჰექსოზიდი (Quercetin-3-O-(acetyl)-hexoside), MF: [C₂₃H₂₂O₁₃](#) MW: 506 გ/მოლი;



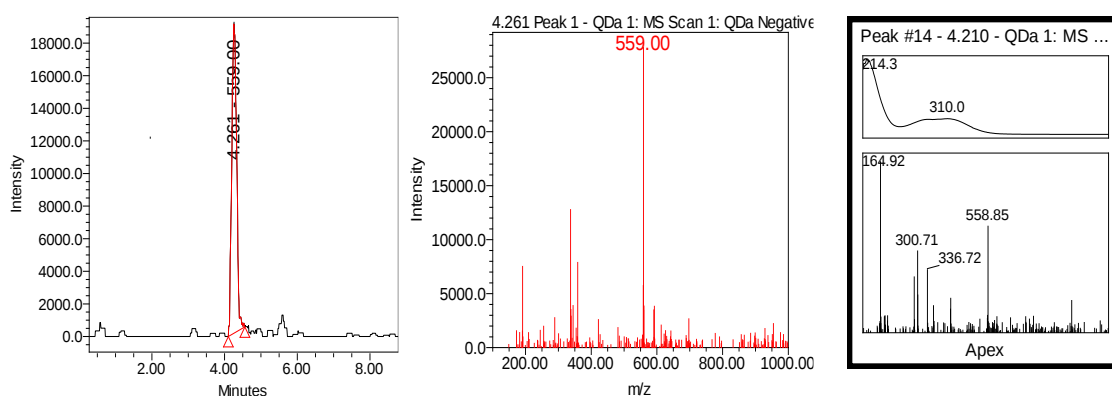
სურათი 45. ნივთიერება 45 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 46;47 [M-H] - m/z 613.08 და 613.39 (300.70) ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 5.737 და 5.942 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 268.1 და 267.5 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 46 და 47 შეესაბამება კუმაროილ (ტრიაცეტატილ) დიჰექსოზიდის იზომერს (Coumaroyl(triacetyl)-dihexoside isomer), MF: [C₂₇H₂₄O₁₆](#) MW: 614 გ/მოლი.



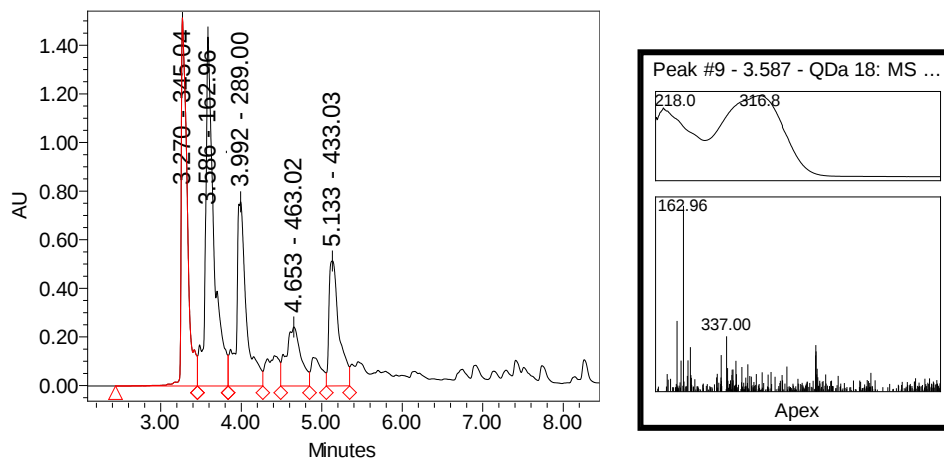
სურათი 46. ნივთიერება 46;47 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 48 [M-H] - m/z 559.00 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 4.261 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 310.0 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 48 შესაბამება ფერულილ-(აცეტილ) ჰექსოზიდი იზომერი (feruloil-(acetyl)-hexose-hexoside isomer), MF: $C_{24}H_{32}O_{15}$ MW: 560 გ/მოლი;



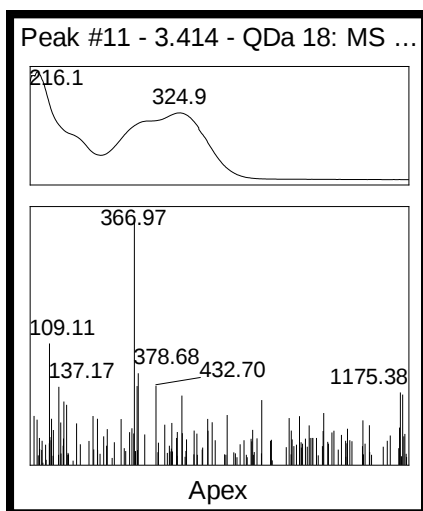
სურათი 47. ნივთიერება 48 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 49 [M-H] - m/z 162.96 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 3.587 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 316.8 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 49 შესაბამება კვერცეტინ-3-0-(აცეტილ)ჰექსოზიდი (Quercetin-(acetyl)-hexoside isomer), MF: $C_{23}H_{22}O_{13}$ MW: 506 გ/მოლი;



სურათი 48. ნივთიერება 49 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ნივთიერება 50 [M-H] - m/z 366.97 ფიქსირდება ქრომატოგრამაზე შეკავების დროით 3.414 წთ, შთანთქმის მაქსიმუმით 324.9 ნმ. მიღებული შედეგების შეჯერებით, ასევე ნაერთების მასების ბაზის (<https://metlin.scripps.edu>) შესაბამისად ნივთიერება 50 შეესაბამება ფერულოილ-ჟუინის მჟავას (feruloil-quinic acid), MF: $C_{17}H_{20}O_9$ MW: 367.1 გ/მოლი;



სურათი 49. ნივთიერება 50 UPLC-PDA- MS ქრომატოგრამა M/Z (M-H).

ცხრილი 4. ტყემლის ფენოლური ნაერთების UPLC-MS მახასიათებლები იონის LC-ESI MS negative და positive ანალიზისას

ნომერი	ნაერთი	RT (min)	მოლეკულის ფორმულა	m/z (M-H ⁺) ⁻	ფრაგმენტი	UV max. (nm)
19	კატეჟინი	5.348	C ₁₅ H ₁₄ O ₆ ,	288.97		281.7
20	ეპიკატეჟინი	6.278	C ₁₅ H ₁₄ O ₆ ,	288.85		281.7
21	კვერცეტინი	9.715	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	300.84		266.3
22	ნივთიერება 21	10.094	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	300.84		266.3
23	აპიგენინ 7-გლუკოზიდი	10.268	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	430.92		266.3
24	ბენზილ ჰექსოზე-ჰექსოზიდი	10.801	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	431.02		266.3
25	ლუტეოლინ-7-გლუკოზიდი	5.869	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.10		282.3
26	კვერცეტინ 3-რამნოზიდი	6.036	C₂₁H₂₀O₁₁	446.91		319.9
27	რუთინი (კვერცეტინ-3-რუტინოზიდი)	7.731	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	608.94		254.6; 351.6
28	კვერცეტინ-3-O-გლუკოზიდი	7.916	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	462.97		254.6; 352.2
29	კვერცეტინ-3-O-არაბინოზიდი	5.225	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	432.90		253.4
30	კვერცეტინ-3-O-ქსილოზიდი	5.457	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	433.01		352.2
31	პროცანიდინ B1	11.004	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	576.85		278
32	პროცანიდინ C1	10.732	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	864.81		276.3
33	კუმაროილქუინის მჟავა	5.101	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	337.06		310.6
34	ნეოქლოროგენის მჟავას	4.316	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.04		324.9
35	ქლოროგენის მჟავას	5.454	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.01		324.2
36	რესვერატროლი		C ₁₄ H ₁₂ O	227.24 (-) 229.09 (+)		282.3
37	ჰექსოსილ-ვამლმჟავა	6.081	C ₁₀ H ₁₈ O ₁₀	296.91		282.3
38	კოფეილი შიმინური მჟავები	4.634	C ₁₀ H ₁₈ O ₁₀	334.98		268.7
39	კოფეილის მჟავას ჰექსოზიდი	5.606	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	340.98		311.2
40	ჰექსოზა შაქრის სპირტი	9.040	C ₆ H ₁₄ O ₆	180.82		212.5
41	ფერულოილქუინის მჟავა	3.414	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	366.97		324.9
42	კუმაროილ(ტეტრააცეტილ)-დიჰექსოსიდის იზომერი	6.896	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₇	655.16		324.2
43	კუმაროილ(ტეტრააცეტილ)-დიჰექსოსიდის იზომერი	7.439	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₇	655.26	300.7	324.2
44	კვერცეტინ-3-O-(აცეტილ)-რუტინოზიდი	6.466	C ₂₉ H ₃₄ O ₁₇	651.22		325,5
45	კვერცეტინ-3-O-(აცეტილ)-ჰექსოზიდი	6.466	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃	505.05		352.2

46	კუმაროილ(ტრიაცეტილ)- დიჰექსოსიდის იზომერი	5.608	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₆	613.01		268.1
47	კუმაროილ(ტრიაცეტილ)- დიჰექსოსიდის იზომერი	6.103	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₆	613.04		267.5
48	ფერულოილ-(აცეტილ)- ჰექსოზა-ჰექსოზა იზომერი	4.261	C ₂₄ H ₃₂ O ₁₅	558.79		310.0
49	p-კუმარის მჟავა	3.587	C ₉ H ₈ O ₃	164.16		316.8
50	ფერულოილ- ქინაქინის მჟავა	3.414	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	366.97		324.9

4 ტყემლის ზოგიერთი ჯიშისა და სახეობის ნაყოფის წვენის კატიონების კვლევა კონდუქტომეტრული დეტექტორის გამოყენებით

ტყემლის ნაყოფის წვენის კატიონის კვლევა ჩატარდა ქრომატოგრაფიული მეთოდით, კონდუქტომეტრული დეტექტორით. იზოკრატული ტუმბო (Isocratic HPLC pump -Waters 1515), დეტექტორი (Waters 432 -Conductivity), ქრომატოგრაფიული სვეტი IC-PakCationMD, ელუენტი 3 mM HNO₃/0.1 mM EDTA, ელუენტის გამტარებლობა $1250 \pm 50 \mu\text{S}$, საბაზო მგრძნობელობა $2000 \mu\text{S}$, ინტეგრატორის მგრძნობელობა $0.01 \mu\text{S}$, სვეტის ტემპერატურა 35°C , პოლარობა-negative. ინჟექტირებამდე საანალიზო ნიმუშები ილექებოდა 1:1 თანაფარდობით 96%-იანი ეთილის სპირტით პექტინის დასალექად, ცენტრიფუგირების შემდეგ ნიმუშს 1:10 თანაფარდობით ემატებოდა დეიონიზირებული წყალი (განზავების ფაქტორი $F=20$) და იფილტრებოდა 0,45მკრ ზომის ფილტრში. მიღებული კომპონენტების იდენტიფიკაციისათვის და ნაერთების რაოდენობრივი შემცველობის დასადგენად (აგებული საკალიბრო მრუდები) გამოყენებული იქნა სტანდარტები: ლითიუმის ჰიდროქსიდის მონოჰიდრატი (Li^+), ნატრიუმის ქლორიდი (Na^+), ამონიუმის ქლორიდი (NH_4^+), კალიუმის ქლორიდი (K^+), მაგნიუმის ჰიდრატი (Mg^{2+}), კალციუმის ნიტრატი ტეტრაჰიდრატი (Ca^{2+}), სტრონციუმის ნიტრატი ტეტრაჰიდრატი (Sr^{2+}), ბარიუმის ქლორიდი დიჰიდრატი (Ba^{2+}) (FisherScientific), EDTA (Serva).

ლითიუმის საკალიბრო მრუდის ფორმულა $Y = 3.55e+005 X - 7.26e+003$

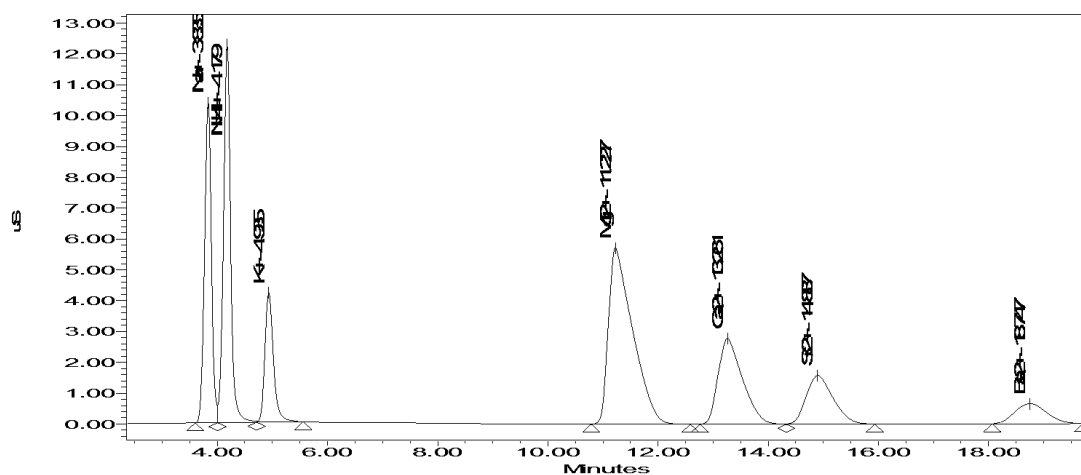
ნატრიუმის საკალიბრო მრუდის ფორმულა $Y = 1.44e+005 X + 9.50e+004$

ამონიუმის საკალიბრო მრუდის ფორმულა $Y = 1.65e+005 X + 1.21e+005$

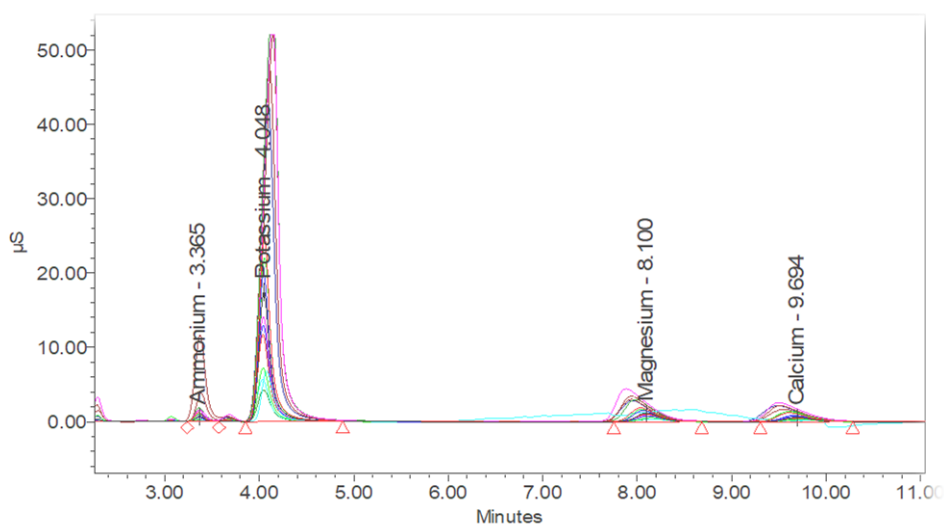
კალიუმის საკალიბრო მრუდის ფორმულა $Y = 7.79e+004 X + 6.01e+004$

მაგნიუმის საკალიბრო მრუდის ფორმულა $Y = 2.97e+005 X + 2.76e+005$

კალციუმის საკალიბრო მრუდის ფორმულა $Y = 1.28e+005 X + 2.28e+005$



ნახ.50. მინერალურ ნივთიერებათა სტანდარტული ქრომატოგრამა და სპექტრის მახასიათებლები



სურათი 50 . ტყემლის წვენის კატიონების დამახასიათებელი ქრომატოგრამა

ტყემლის წვენის კატიონების ქრომატოგრაფიული დამახასიათებელი ცხრილი: 9

ნიმუშის დასახელება	ამონიუმი	კალიუმი	მაგნიუმი	კალციუმი
გაზაფხულის მერცხლი	0,684±0.020	107,703±4.092	3,492±0.132	8,256±0.280
ახალციხურა	0,949±0.030	32,12±1.284	0,67±0.227	1,422±0.051
მირაბელა		13,046±0.391		0,108±0.004
აჭარული ვარდისფერი	1,209±0.041	155,11±4.963	3,433±0.123	4,305±0.172
წითელი ველური.ხულო	2,859±0.102	136,537±4.6422	4,308±0.163	7,886±0.252
აჟანის უნგრულა	0,221±0.008	36,939±1.329	0,874±0.034	1,313±0.044

ქრომატოგრამებზე სულ მცირე 4 ძირითადი კატიონი ფიქსირდება: ამონიუმი, კალიუმი, მაგნიუმი და კალციუმი. ტყემლის ნიმუშებში დომინანტი კალიუმის კატიონებია.

თავი 5. ტყემლის კურკის ლიპიდური ბუნების ნაერთები

ტყემლის კურკის კარბონმჟავების შედგენლობის კვლევა - განხორციელდა აირ-სითხური ქრომატოგრაფის (TRACE™ 1310 Gas Chromatograph - Thermo Scientific) საშუალებით. ქრომატოგრაფირება მიმდინარეობდა ქრომატოგრაფიულ კაპილარულ სვეტზე - SGE BPX5 Capillary GC Column 30 მ სიგრძის, 0,25 მმ დიამეტრის და 0,25 მკმ უძრავი ფაზის ნაწილაკების ზომით. უძრავ ფაზას წარმოადგენდა 5% Phenyl Polysilphenylene-siloxane.

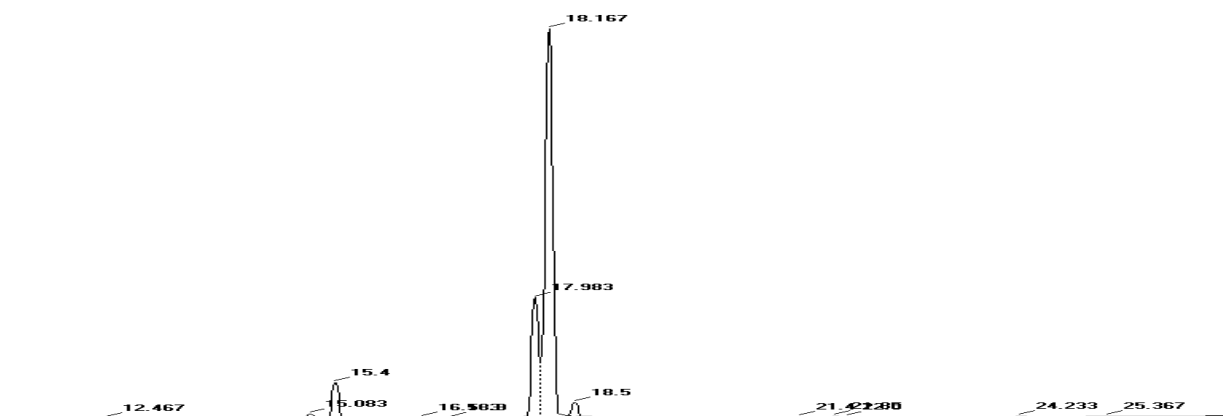
ტყემლის კურკისაგან ცხიმის მისაღებად აღებული იქნა 50 გრამი ჰაერზე გამშრალი წინასწარ დატეხილი კურკები, რომელიც დაქუცმაცდა Bosh-ის ფირმის საფქვავეში და მოთავსდა მუდმივ წონამდე მიყვანილ ფილტრის ქაღალდში. პაკეტი ნიმუშთან ერთად გამოშრა 70 °C (1 სთ) და საექსტრაქციოდ მოთავსებული იქნა სოქსლეტის აპარატში 48 საათის განმავლობაში. ექსტრაქცია მიმდინარეობდა ჰექსანით ცხიმოვანი და პიგმენტური ნაერთების სრულ მოცილებამდე. მიღებული მასა გაშრა საშრობ კარადაში 70°C -ზე მუდმივ წონამდე. დადგინდა, რომ ლიპიდები შეადგენს მასის 40-45%-ს.

ცხიმის აირ-სითხური ქრომატოგრაფირებისათვის აუცილებელია მათი ეთერიფიკაცია, რისთვისაც ისინი მექანიკური მინარევებისაგან გასაწმენდად წინასწარ გაიფილტრა. შემდგომ დაცენტრიფუგირდა და სუოერნანტანტს დაემატა 0.5 მლ 2 ნორმალური KOH-ის 96% სპირტ ხსნარი (შესაძლებელია ეთანოლის ან მეთანოლის გამოყენება). შემდეგ, დაემატა 10 მლ ჰექსანი (საერთო მოცულობა 11,5 მლ). მორევა განხორციელდა სრულ გახსნამდე (მინიმუმ 30 წამის განმავლობაში) და დაცენტრიფუგირდა 10 წუთის განმავლობაში 1000 ბრ/წთ-ზე.

ნიმუშის ზედა ფრაქციიდან 1 მკლ საკვლევი ნიმუშის ინჟექტირება ხორციელდებოდა SGE Analytical Science ფირმის 1.0 მკლ მიკროშპრიცის მეშვეობით. ქრომატოგრაფირებისას მოძრავ ფაზას წარმოადგენს ჰელიუმი, რომლის მოძრაობის სიჩქარე შეადგენს 0,700 მლ/წუთში. ინჟექტორის ტემპერატურული რეჟიმი 250°C-ია, ხოლო, სვეტში შესაყვანი ნიმუშის ჰელიუმის ნაკადში დაყოფა ხორციელდებოდა 1/100 თანაფარდობით.

ქრომატოგრაფირება განხორციელდა ტემპერატურულ გრადიენტით სამ ეტაპად. კერძოდ, ქრომატოგრაფირება იწყება 140°C -ზე, რომელიც მიმდინარეობდა 4 წუთის განმავლობაში. მეორე ეტაპზე ტემპერატურა 20°C/წუთში სიჩქარით იზრდებოდა 220°C-მდე და გრძელდებოდა 16 წუთი. მესამე ეტაპზე ტემპერატურა 7°C/წუთში სიჩქარით იზრდებოდა 300°C-მდე და გრძელდებოდა აღნიშნულ ტემპერატურაზე 7 წუთის განმავლობაში.

ქრომატოგრაფირების სრული დრო შეადგენდა 42,43 წუთს. კარბონმჟავების რაოდენობრივი შემცველობა ისაზღვრება პიკის ფართობის მიხედვით პროცენტებში 0,01%-ის სიზუსტით.



სურ.52. ლიპიდების მეთილ ესტერების აირ-სითხური ქრომატოგრამა

ქრომატოგრაფირების მეშვეობით მიღებული კომპონენტების იდენტიფიკაცია განხორციელდა ცნობილი შედგენილობის მქონე ნიმუშის, ასევე ზოგიერთი სტანდარტული ნაერთის გამოყენებით და ლიტერატურულ მონაცემებთან შედარებით. დადგინდა ტყემლის ზეთში კარბონმჟავების სპეციფიკური შედგენილობა. ანალიზის შედეგები მოყვანილია ქრომატოგრამაზე (სურ.52).

ქრომატოგრაფიულმა კვლევამ დაგინდა, რომ ტყემლის კურკიდან მიღებული ზეთი შეიცავს ცამეტამდე ცხიმმჟავას, კერძოდ C 16 -პალმიტინის მჟავა, C 17-ჰეპტადეკან მჟავა, C 18- ლინოლენის მჟავა (C18:2n6c) ცის-ლინოლის მჟავა (ომეგა-6), ოლეინის მჟავა (C18:1n9c), ელაიდური მჟავა (C18:1n9t), სტეარინის მჟავა (C18:0) (ცხ. №10).

ცხრილი №10. კარბონმჟავათა კომპონენტური შემადგენლობა

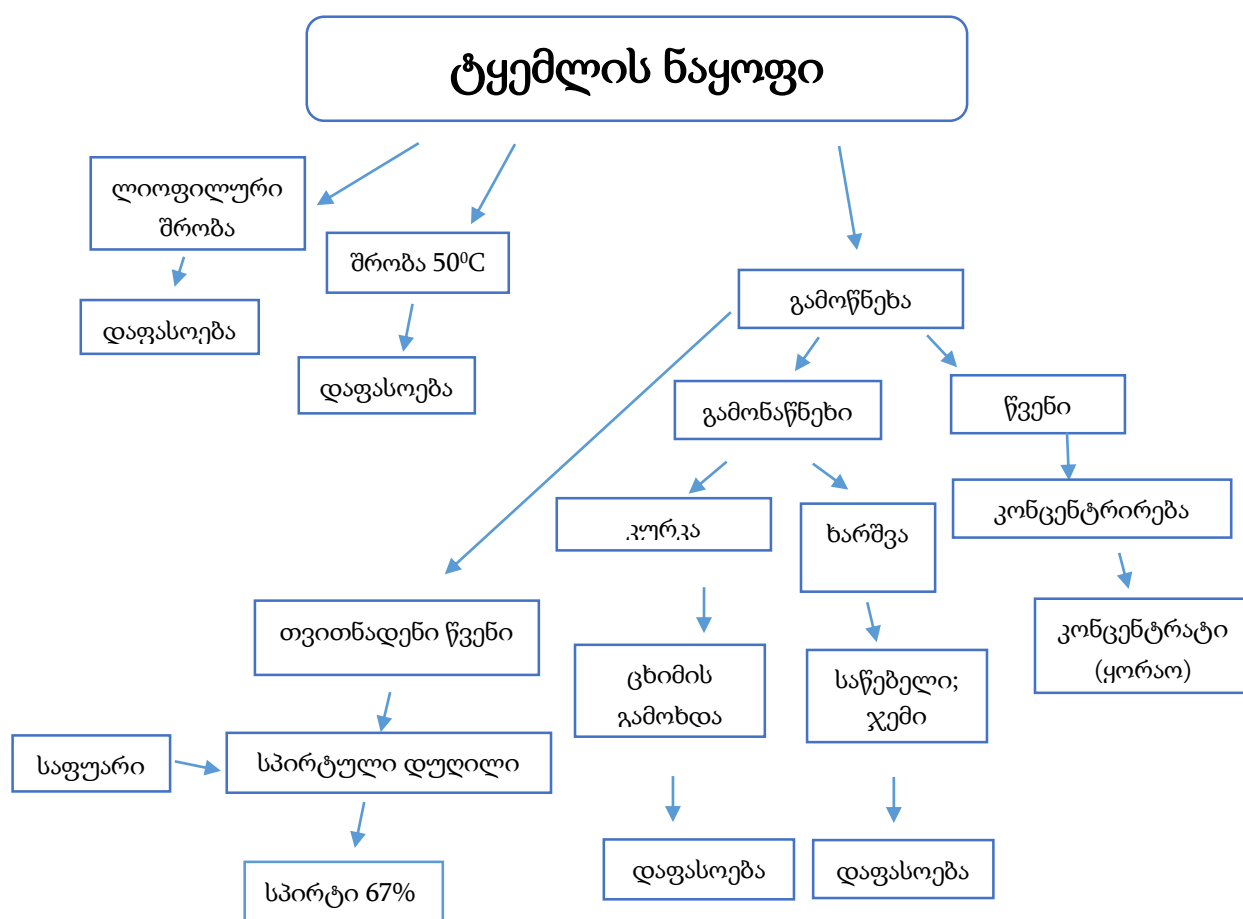
პიკი	კომპონენტის დასახელება	შეკავების დრო (წთ)	ფართობი %
1	Tetradecanoate acid methyl ester (C14:0)	12,467	0.022±0.001
2	Palmitoleic acid methyl ester (C16:1)	15,083	0.563±0.015
3	Palmitic acid methyl ester (C16:0)	15,400	5.199±0.135
4	Heptadecanoic acid methyl ester (C17:1)	16,533	0.107±0.003
5	Heptadecanoic acid methyl ester (C17:0)	16,900	0.049±0.001
6	Linoleic acid methyl ester (C18:2n6c)	17,983	20.246±0.526
7	Oleic acid methyl ester (C18:1n9c)	18,167	71.487±1.859
8	Stearic acid methyl ester (C18:0)	18,500	1.967±0.051
9	Eicosapentaenoic acid methyl ester (C20:5n3)	21,400	0.059±0.002
10	Eicosenoic acid methyl ester (C20:1)	21,850	0.177±0.005
11	Erucic acid methyl ester (C22:1)	24,233	0.080±0.002
12	Behenic acid methyl ester (C22:0)	25,367	0.025±0.001
13	Nervonic acid methyl ester (C24:1)	30,900	0.019±0.001

დასკვნის სახით შეიძლება ითქვას, რომ ტყემლის კურკიდან მიღებული ზეთის შემადგენლობაში C18 კარბონმჟავები დომინანტია, მათი შემცველობა ცხიმის საერთო შემცველობის 92,685%-ს შეადგენს. კერძოდ დომინანტ კარბონმჟავას წარმოადგენენ ოლეინის მჟავა (C18:1n9c) 61,488%-ს შემცველობით.

ტყემლის ნაყოფის გადამუშავების პროდუქტებში ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების ცვლილებების ქრომატოგრაფიული შესწავლა

ტყემლის ნაყოფი მაღალუჭეხადი ხილია თავისი ნაზი სტრუქტურის გამო. ეს კი მოითხოვს მოსავლის აღების შემდგომ შენახვასა და გადამუშავებას ტემპერატურული პირობების კონტროლით. რაც ხელს შეუწყოს ტყემლის გადამუშავების შემდგომ მის მოხმარებას მთელი წლის განმავლობაში. ტყემალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მაღალი შემცველობით ხასიათდება და შესაბამისად, მაღალი ანტიოქსიდანტური აქტივობით გამოირჩევა. გადამუშავება და პროდუქციის შენახვა მოითხოვს ოპტიმალური პირობების დაცვას, რითაც მაქსიმალურად იქნება შენარჩუნებული ნედლეულის ხარისხი.

ტყემლის ნაყოფში ინდივიდუალური ნაერთების იდენტიფიკაციის შემდგომ საინტერესო იყო თუ როგორ ხდება მათი გადანაწილება ნაყოფის სხვადასხვა ნაწილში - კანი, რბილობი, წვენი, ასევე რა ცვლილებები მიმდინარეობს ნაყოფის გადამუშავების დროს.



სქემა 2. ტყემლის ნაყოფის გადამუშავება

ტყემლის ნაყოფის გადამუშავება. საანალიზოდ მოწოდებული ნიმუშის საერთო მასა შეადგენდა 20 კგ, სადაც ნაყოფი - 19,7 კგ (საერთო მასის 98.5%), ფოთოლი და ყუნწი - 0,3 კგ (საერთო მასის 1.5%) წარმოადგენდა.

ტყემლის ნაყოფის ბიოლოგიურ აქტივობას განსაზღვრავს მაღალი ანტოქსიდანტური ანტოციანები, ფენოლკარბონმჟავები და ფლავონები. ტყემლის ნაყოფში მათი გადანაწილება არათანაბარია. ფენოლური ნაერთები მაღალი კონცენტრაციითაა ნაყოფის კანში (14752.15მგ/კგ), საიდანაც ძირითადი ნაწილი კატექინები (11889.02მგ/კგ) და ანტოციანებია (პროანტოციანებია). ნაყოფის ფენოლური ნაერთების წყალში ხსნადი ფორმების სიჭარბის გამო წვენიში ფენოლური ნაერთების 70%-მდე გადადის, მსგავსი სურათია სხვა ნაერთებთან მიმართებაშიც.

ტყემლის ნაყოფისა და მისგან მიღებული პროდუქტების ბიოაქტიური ნაერთები მნიშვნელოვან ცვლილებებს განიცდის ნაყოფის თერმული დამუშავების დროს. მურაბის მომზადებისას მათი შემცველობა 10-ჯერ მცირდება, ჯემში კი 5-ჯერ და მეტჯერ მცირდება. ნაწილობრივ ამის მიზეზი დამატკბობელის (შაქარი; გლუკოზა და სხვა) გამოყენებაა, მაგრამ ძირითადი ზეგავლენა სწორედ მაღალი ტემპერატურაა

ცხრილი 11. ტყემლის ნაყოფისა და მისგან მიღებული პროდუქტების ბიოაქტიური ნაერთები

ნიმუში	ფენოლები შშ.მ. გადაანგ. მგ/100გ	ფლავონოი დები მგ/100გ	ანტოციანებ ი მგ/100გ	ლეიკოანტ ოციანები მგ/100გ	კატექინები მგ/100გ	AA 0.1 mM DPPH 50% ინჰიბირება
მთლიანი ნაყოფი	10804.99±324.14	384.05±11.52	656.20±26.24	210.37±7.99	8930.80±267.92	9.56±0.28
რბილობი	10679.03±341.72	412.93±14.03	483.07±18.35	173.11±6.23	7902.57±252.88	8.22±0.263
კანი	14752.15±501.57	267.18±9.61	1662.96±59.86	608.61±20.69	11889.02±428.00	4.71±0.160
ანაწნები	7766.38±295.12	307.63±11.07	784.10±26.65	235.27±7.05	6770.34±257.27	9.50±0.361
ჯემი	2108.82±73.8087	43.25±1.64	117.48±3.75	42.02±1.34	1502.63±60.1052	11.99±0.35
მურაბა	1410.25±50.769	24.40±0.73	18.01±0.54	13.20±0.46	473.49±17.04	18.68±0.67
ყორაო	16335.62±620.75	490.45±15.69	2326.87±81.44	435.46±16.54	12242.90±428.50	2.12±0.08
წვენი	7313.08±277.89	264.829.53	481.18±17.32	162.96±4.88	6215.60±223.76	30.56±0.97
საწებელი	11392.49±387.34	233.25±8.397	726.06±23.23	239.46±8.62	8762.35±297.91	4.56±0.173
ტელაპი	5496.02±175.87	182.01±6.55	371.62±11.14	126.82±4.56	4896.89±176.28	6.90±0.276

წვენის მიღება. ტყემლის წვენი მიიღება ცივი დაწნეხით ან ბლანშირების შემდეგ. კარგად დამწიფებულ ნაყოფს ცილდება კურკა (კურკა გამცლელი დანადგარი) და შემდგომ დაქუცმაცებული მასა დაეწნეხეთ. მიღებული მასა გავფილტრეთ. მეორე ვარიანტი ნაყოფის ბლანშირებაა მწვავე ორთქლით ან მცირე რაოდენობით წყალთან გაცხელებით. ცხელი მასის დაყოვნებით და წვენის განშრეგების შემდეგ მისი მოცილებით. წვენის გამოსავალი ცივი დაწნეხის დროს შეადგენდა 60 – 62,5 %, მიღებულ წვენში წყალში ხსნადი ნაერთები - Brix იყო 7,9 – 8,1 % ((ექსტრაქტული ნაერთები 7,3 – 7,35 %), ტიტრული მჟავიანობა 5,21 – 5,24 %. ანტოციანების შემცველობა 140 - 145 მგ/ლ. ბლანშირებით მიღებული წვენის გამოსავალი შეადგენდა 60 – 62,5 %, მიღებულ წვენში წყალში ხსნადი

ნაერთები - Brix იყო 7,9 – 8,1 % ((ექსტრაქტული ნაერთები 7,3 – 7,35 %), ტიტრული მჟავიანობა 5,21 – 5,24 %. ანტოციანების შემცველობა 140 - 145 მგ/ლ. წვენი გარკვეული ნაწილი რბილობია (ცივი დაწნეხისას 30 %, ზღანშირებისას 33 %). ანარჩენის სახით რჩება კურკა (15-17%) და კანი რბილობით (3-5%-მდე).

წვენი კონცენტრატის წარმოება - წვენი დაკონცენტრირებულ იქნა ვაკუუმის პირობებში (40 – 45 °C ტემპერატურაზე). კონცენტრატის წარმოება წვენი მოცულობას ამცირებს 7 (Brix 55%) - 9 ჯერ (Brix 60%), რაც მნიშვნელოვნად ამცირებს შესანახი ნედლეულის მოცულობას. წვენი კონცენტრატში მაქსიმალურად არის შენარჩუნებული ანტოციანები შემცველობა-1305 – 1685 მგ/კგ.

ტყემლის წვენში წყალში ხსნადი ნაერთები ე.წ. Brix იყო 10-11%-მდე, ანტოციანების შემცველობა 191,67 მგ/ლ. წვენი გამოყენებულ იქნა, როგორც ტყემლის „ღვინო“ მასალა, შესაბამისად დამატებულ იქნა კულტურული საფუარი და აქტივატორი, მიღებულ „ღვინოში“, ანტოციანების შემცველობა 188,02 მგ/ლ. ალკოჰოლური დუდილის შედეგად დაგროვდა 5,5,-6 %-მდე ეთილის სპირტი. დადუღებული მასა გაფილტვრის შემდეგ გადავდენეთ (ვაკუუმის პირობებში). გადანადენში- ტყემლის არაყში ეთილის სპირტის შემცველობა 55%-მდეა (მეორადი გადანადენით). ჩავატარეთ სხვადასხვა მეთოდით მიღებული ტყემლის არაყის კვლევა. ვაკუუმის პირობებში მიღებული კონცენტრატი ინარჩუნებს სასიამოვნო საგემოვნო თვისებებს და გამოვიყენეთ ტყემლის საწებელის მომზადებისას რბილობის შემავსებლად.

ტყემლის ნაყოფის დაწნეხის შემდე დარჩენილი **ანაწნეხი** წარმოადგენს საერთო მასის დაახლოებით 20%. მისი ძირითადი ნაწილი ცხიმ შემცველი (39 % ცხიმი) კურკაა.

ტყემლის არაყის აირ-სითხური ქრომატოგრაფიული კვლევა.

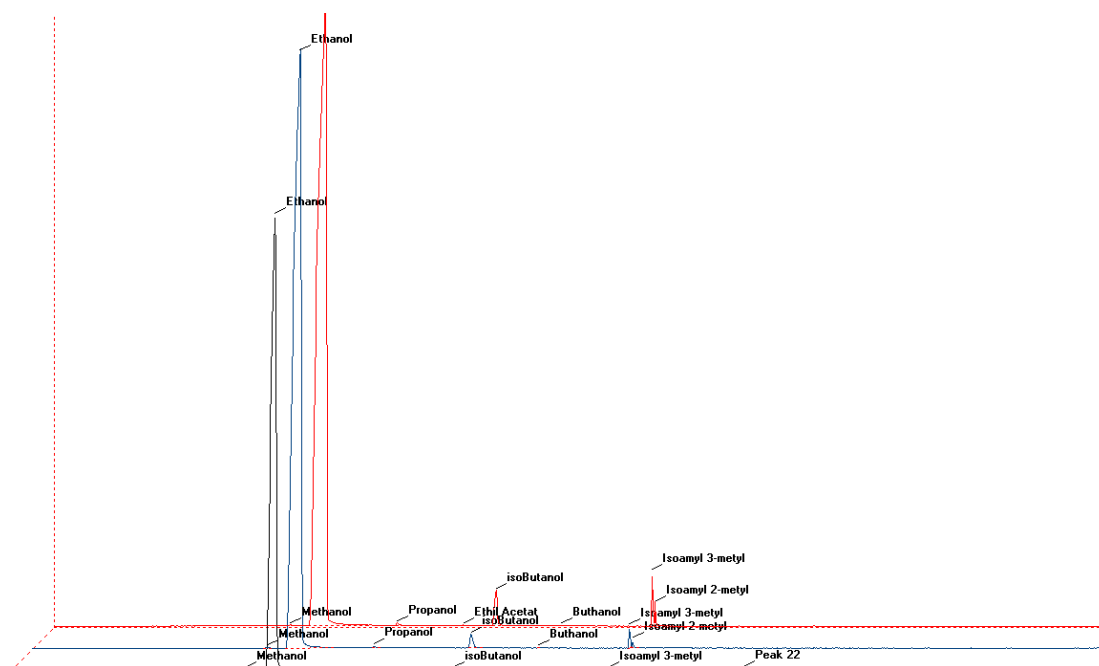
ტყემლის წვენი და სხვა პროდუქტების სპირტული დუდილი წარიმართა სპონტანური საფუარის გამოყენებით (დაახლოებით 15-20 დღე). გადანადენით მიღებულ ტყემლის დისტილატს კვლევა ჩატარდა აირ-სითხური ქრომატოგრაფის (TRACE™ 1310 Gas Chromatograph – Thermo Scientific) საშუალებით. ქრომატოგრაფირება მიმდინარეობდა ქრომატოგრაფიულ კაპილარულ სვეტზე - SGE BPX5 Capillary GC Column 30 მ სიგრძის, 0,25 მმ დიამეტრის და 0,25 მკმ უძრავი ფაზის ნაწილაკების ზომით. უძრავ ფაზას წარმოადგენდა **5% Phenyl Polysilphenylene-siloxane**.

ქრომატოგრაფირებისას მოძრავ ფაზას წარმოადგენს ჰელიუმი, რომლის სიჩქარის გრადიენტია შეადგენს: 1) 5 წუთი 0,500 მლ/წუთში, 2) 2 წუთი 0,700 მლ/წუთში, 3) 2 წუთი 1,000 მლ/წუთში, 4) 20,5 წუთი 2,000 მლ/წუთში. საკვლევი ნიმუშის ინჟექტირება ხორციელდებოდა SGE Analytical Science ფირმის 10 მკლ მიკროშპრიცის მეშვეობით.

ინჟექტორის ტემპერატურული რეჟიმი წარმოადგენდა 250°C-ს, ხოლო, სვეტში შესაყვანი ნიმუშის ჰელიუმის ნაკადში დაყოფა ხორციელდებოდა 1/300 თანაფარდობით.

ქრომატოგრაფირება ხორციელდებოდა ტემპერატურულ გრადიენტში ორ ეტაპად. კერძოდ ქრომატოგრაფირება დავიწყეთ 28°C -ზე, რომელიც მიმდინარეობდა 8 წუთის განმავლობაში. მეორე ეტაპზე 20 (°C/წუთში) სიჩქარით იზრდებოდა 280°C-მდე და ქრომატოგრაფირება გრძელდებოდა 7 წუთი. ქრომატოგრაფირების სრული დრო შეადგენდა 27,60 წუთს.

ქრომატოგრაფირების მეშვეობით დაყოფილი სპირტების დეტექტირება ხდებოდა ალურ-იონიზაციურ დეტექტორზე. დეტექტორის ტემპერატურა შეადგენდა 300°C -ს, წყალბადის მიეწოდებოდა 35 მლ/წთ., ჰაერი 300 მლ/წთ., აირების განდევნა ხორციელდებოდა ჰელიუმით 30 მლ/წთ. დეტექტორის სამუშაო რეჟიმი დიაგრამის სახით მოცემულია სურათ 53-ზე.



სურათი № 53 ტყემლის არაყი GC ქრომატოგრამა

ა-პექტინ მოცილებული; ბ-ტყემლის წვენი; გ- ტყემლის წვენის და რბილობის ნარევის

ტყემლის არაყი მიღებული იყო რამდენიმე მეთოდის გამოყენებით, რათა დაგვედგინა მეთანოლის შემცველობაზე მადულარა მასაში პექტინის შემცველობის კავშირი. საინტერესოა, რომ წვენიდან პექტინის მოცილებას არ გამოიწვია მიღებულ არაყში მეთანოლის შემცველობის შემცირება, პირიქით ის რამდენადმე მეტია (0.085%) ვიდრე ტყემლის წვენის (0.053 %) და ტყემლის წვენისა და რბილობისაგან მიღებულ არაყში (0.053). ამ მიმართულებით კვლევები გასაგრძელებელია. მაგრამ სხვა კომპონენტების შემცველობა მნიშვნელოვნად მცირდება პროპანოლი არ დეტექტირდება, მაშინ როდესაც

სხვა ნიმუშებში 0.1 %-მდეა. მნიშვნელოვანი სხვაობაა ბუთანოლის შემცველობაშიც 0.05% და 0.9 და 1.9 % შესაბამისად წვენიანსა და რბილობიანში. ასეთივე სურათია იზოამილის წარმოებულების შემთხვევაშიც. პექტინ მოცილებული მასიდან მიღებულ არაყში ის პრაქტიკულად არაა, მაშინ როდესაც სხვა ნიმუშებში ჯამურად თითქმის 2 %-ზე მეტია.

ცხრილი 12. ტყემლის არაყის ძირითადი კომპონენტები

№	კომპონენტის დასახელება	ტყემლის არაყი პექტინ მოცილებული	ტყემლის არაყი წვენის	ტყემლის წვენის და რბილობის არაყი
1	მეთანოლი	0.085±0.002	0.053±0.001	0.053±0.002
2	ეთანოლი	99.764±3.192	99.075±3.368	96.201±2.886
3	პროპანოლი	0.	0.107±0.004	0.094±0.003
4	ეთილ აცეტატი	0	0	0.027±0.001
5	იზო ბუთანოლი	0.054±0.001	0.914±0.031	1.978±0.069
6	ბუთანოლი	0	0.018±0.0005	0.033±0.001
7	იზოამილ 3-მეთილი	0.060±0.002	0.603±0.021	1.117±0.040
8	იზოამილ 2-მეთილი	0	0.231±0.008	0.495±0.018
9	Peak 22	0.037±0.001	0	0

ფენოლური ნაერთების ცვლილებები დამუშავების დროს

ტყემლის ნაყოფში ფენოლური ნაერთების ცალკეული წარმომადგენლის ცვლილება დამუშავების მეთოდებიდან გამომდინარე სხვადასხვა გზით ხდება. ანთოციანებზე თერმული მოქმედების შედეგად მათი შემცველობა მნიშვნელოვნად მცირდება რაოდენობრივად. მათი შემცველობა ჯემში თითქმის 30-ჯერ მცირდება. ასევე 10-ჯერ შემცირდა საწებელში და 4-ჯერ კონცენტრატში (ყორაო) (ცხ. 13).

ტყემლის პროდუქტების ანტოციანები ცხრილი №13

დასახელება	Cy-gal	Cy-rut	Peo-rut	სულ მგ/გ
მთლიანი ნაყოფი	70.300±2.109	57.7±1.846	21.128±0.8451	151.001±4.530
რბილობი	7.551±0.241	5.289±0.190	2.742±0.082	17.581±0.597
წვენი	9.268±0.296	5.541±0.210	2.466±0.093	17.983±0.539
კანი	60.309±1.929	31.025±1.241	135.158±4.325	393.669±4.738
ტყლაპი ტრადიციული	1.743±0.055	1.968±0.074	1.684±0.058	5.395±0.178
ტყლაპი ლიოფილურად გამშრალი	9.934±0.349	3.706±0.101	26.873±0.811	47.094±1.695
ყორაო ვაკუუმით	7.398±0.251	16.892±0.641	4.806±0.144	43.796±1.532
ყორაო ტრადიციული	3.903±0.156	10.246±0.327	3.384±0.121	41.538±1.453
მურაბა	0.818±0.024	3.365±0.107		6.049±0.205
ტყემლის საწებელი A	1.574±0.059	5.058±0.202	2.59±0.093	15.682±0.548
ტყემლის საწებელი C	10.470±0.353	13.195±0.501	2.903±0.087	30.049±0.967
ტყემლის საწებელი ლიოფილურად გამშრალი A	9.606±0.344	14.77±0.485	69.771±2.132	138.819±4.355

ტყემლის პროდუქტების ფენოლკარბონ მჟავები, კატექინები და პროანტოციანები
ცხრილი №14

დასახელება	ნეოქლოროგენის მჟავა	ქლოროგენის მჟავა	(+)-კატექინი	პროციანიდინი A2	სულ მგ/გ
მთლიანი ნაყოფი	0.47±0.016	0.46±0.017	0.2±0.006	0.052±0.001	1.182±0.02
რბილობი	0.13±0.004	0.24±0.009	0.03±0.0009	0.010±0.0035	0.41±0.01
წვენი	0.59±0.023	0.79±0.025	0.49±0.018	0.011±0.004	1.881±0.03
კანი	0.21±0.007	0.07±0.002	0.09±0.003	0.01±0.004	0.384±0.011
ტყლაპი ტრადიციული	0.09±0.003	0.14±0.005	0.07±0.002	0.003±0.0001	0.303±0.009
ტყლაპი ლიოფილურად გამშრალი	0.61±0.023	1.35±0.047	0.3±0.01	0.017±0.0006	2.277±0.033
ყორაო ვაკუუმით	0.09±0.002	0.17±0.005	0.08±0.002	0.003±0.0001	0.26±0.009
ყორაო ტრადიციული	0.09±0.003	0.16±0.006	0.07±0.002	0.003±0.0001	0.25±0.008
მურაბა	0.149±0.005	0.415±0.013	0.02±0.0007	0.003±0.0001	0.567±0.015
ტყემლის საწებელი A	0.04±0.001	0.11±0.003	0.02±0.0007	0.003±0.0001	0.15±0.004
ტყემლის საწებელი C	1.32±0.050	1.02±0.040	0.2±0.007	0.003±0.0001	2.413±0.07
ტყემლის საწებელი ლიოფილურად გამშრალიA	1,37±0.041	1.69±0.050	0.07±0.002	0.003±0.0001	3.15±0.085

ტყემლის პროდუქტების კვერცეტინის წარმოებულები ცხრილი №15

დასახელება	რუთინი	კვერცეტინ-3-O- გლუკოზიდი	კვერცეტინ-3-O- პენტოზიდი	სულ მგ/გ
მთლიანი ნაყოფი	1.27±0.038	0.75±0.03	0.91±0.029	2.93±0.087
რბილობი	0.31±0.009	0.56±0.016	0.8±0.027	1.67±0.053
წვენი	0.46±0.015	1.29±0.041	1.28±0.046	3.03±0.103
კანი	0.09±0.003	0.31±0.0105	0.16±0.006	0.56±0.020
ტყლაპი ტრადიციული	0.13±0.004	0.21±0.007	0.27±0.009	0.61±0.023
ტყლაპი ლიოფილურად გამშრალი	0.96±0.038	2.75±0.1045	0.345±0.013	4.055±0.141
ყორაო ვაკუუმით	0.023±0.0006	0.152±0.006	0.029±0.0009	0.204±0.007
ყორაო ტრადიციული	0.018±0.0005	0.117±0.003	1.47±0.049	1.605±0.060
მურაბა	0.32±0.0108	0.7±0.0245	0.47±0.016	1.49±0.059
ტყემლის საწებელი A	1.13±0.0406	0.78±0.029	0.4±0.015	2.31±0.08
ტყემლის საწებელი C	0.04±0.001	0.04±0.001	0.1±0.0004	0.18±0.005
ტყემლის საწებელი ლიოფილურად გამშრალიA	0.32±0.012	0.31±0.009	0.01±0.0004	0.64±0.024

ტყემლის ნაყოფში ნეოქლოროგენის და ქლოროგენის მჟავები დომინანტი ნაერთებია (მთლიან ნაყოფში 0.47 და 0.46 მგ/გ შესაბამისად). თუმცა ტემპერატური ზემოქმედება აქაც უარყოფითად მოქმედებს. მურაბაში მათი შემცველობა ნახევარზე ნაკლებია, საწებელში კი სანელებლების და მასის კონცენტრირების ხარჯზე მატულობს. ტრადიციულ ტყლაპში მნიშვნელოვნად კლებულობს, მაშინ როდესაც ლიოფილურად გამშრალში თითქმის 10-ჯერ მეტია (ცხრილი 14).

ტყემლის ნაყოფში მნიშვნელოვანი რაოდენობითაა კვერცეტინის წარმოებული ფლავონოიდური გლიკოზიდები (რუთინი, კვერცეტინ-3-O-გლუკოზიდი და პენტოზიდი. ტემპერატურის ზემოქმედება აქაც უარყოფით ზეგავლენას ახდენს, ამცირებს მათ შემცველობას (ცხრილი 15).

დასკვნები:

1. შესწავლილია დასავლეთ საქართველოში გავრცელებული ტყემლის (*Prunus cerasifera Ehrh*) ზოგიერთი ველური ფორმის (5 ფორმა) და კულტურული ჯიშის (5 ჯიში) ნაყოფის ტექნიკური მახასიათებლები და წვენის ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური მაჩვენებლები, რის საფუძველზეც დადგენილ იქნა, რომ ნაყოფი პასუხობს სტანდარტის მოთხოვნებს;

შესწავლილია ტყემლის ნაყოფის ზოგიერთი ველური ფორმის და კულტურული ჯიშის ქიმიური შედგენილობა HPLC პრეპარატული კოლექტორის და UPLC PDA-MS დეტექტორის გამოყენებით. ინდივიდუალურად გამოყოფილი და იდენტიფიცირებული იქნა 4 კარბონმჟავა (ვაშლ მჟავა, ქუინის მჟავა, ლიმონმჟავა და გალაქტურონის მჟავა) და 3 ნახშირწყალი (გლუკოზა, ფრუქტოზა და საქაროზა);

2. ტყემლის ნაყოფის ზოგიერთი ველური ფორმის და კულტურული ჯიშის ყველა შესწავლილ შემთხვევაში, რაოდენობრივად, ვაშლ მჟავა ჭარბობს სხვა კარბონმჟავების შემცველობას და მათი საერთო რაოდენობის 55–60%-მდეა. ქუინის მჟავა გროვდება მჟავათა მთელი მასის 20–25%-მდე, ხოლო ლიმონის მჟავა უმნიშვნელო რაოდენობითაა (საერთო მასის 5%-მდე). ამ ნაერთების უდიდესი რაოდენობა გადადის წვენში (85–90%);

3. ტყემლის ნაყოფის ზოგიერთი ველური ფორმის და კულტურული ჯიშის შესწავლილის შემთხვევაში წითელ ნაყოფა მწვანე ფოთლიან ჯიშებში და ფორმებში გლუკოზა დომინანტია და ნახშირწყლების შემცველობის 50%-ზე მეტია, ხოლო წითელ ფოთლიან ფორმებში დომინანტი საქაროზაა (60%-მდე). ტყემლის ნაყოფის წვენში შაქარ/მჟავა ინდექსი 4-ზე ნაკლებია;

4. წითელნაყოფა ტყემლის ნაყოფის ზოგიერთი ველური ფორმის და კულტურული ჯიშის რბილობისგან, წვენისა და გამოწანებისგან იდენტიფიცირებულია 5 ანტოციანური აგლიკონი (ციანიდინი; პეონიდინი; პეტუნიდინი; მალვიდინი;

პელარგონიდინი) და ანტოციანიდინი (ციანიდინ-3-0-გალაქტოზიდი; ციანიდინ-3-0-გლუკოზიდი; ციანიდინ-3-0-რუთინოზიდი; პეონიდინ-3-0-რუთინოზიდი; მალვიდინ-3-0-პარა-კუმაროილ გლუკოზიდი). დომინანტ ნაერთს ყველა შემთხვევაში წარმოადგენდა ციანიდინის წარმოებულები (ციანიდინ-3-0-რუთინოზიდი) და იგი შეადგენს შესაბამისად რბილობში, წვესა და გამონაწნეხში 25.6მგ/კგ–9.6მგ/კგ–12.48მგ/კგ-ს.

5. დადგენილია ტყემლის ზოგიერთი ველური ფორმის და კულტურული ჯიშის ნაყოფში კატექინისა და ეპიკატექინის შემცველობა, ასევე პროციანიდინები B1 და C1-ის არსებობა. ამ ნაერთების ჯამური შემცველობა 8930.80 მგ/ 100გ-შია (მ.მ.გ.)

6. ფლავონოიდური გლიკოზიდებიდან იდენტიფიცირებულია აპიგენინ 7-გლუკოზიდი; ლუტეოლინ-7-გლუკოზიდი; რუთინი (კვერცეტინ-3-რუტინოზიდი); კვერცეტინ-3-0-გლუკოზიდი; კვერცეტინ-3-0 არაბინოზიდი და აგლიკონი კვერცეტინი; მათი ჯამური შემცველობა 384.05 მგ/100 გ-მდეა;

7. ტყემლის ნაყოფი მდიდარია ფენოლკარბომჟავებით; იდენტიფიცირებულია კუმაროილქუინის მჟავა; ნეოქლოროგენის მჟავა; ქლოროგენის მჟავა;

8. ტყემლის ნაყოფში იდენტიფიცირებულია სტილბენი რესვერატროლი;

9. HPLC მეთოდით კონდუქტომეტრული დეტექტორის გამოყენებით დადგენილია, რომ ტყემლის წვენების კათიონებიდან დომინანტი კალიუმის იონებია ($2160.5 \pm 49.69 \text{ ppm}$). ტყემლის წვენებში ასევე ფიქსირდება კალციუმის $536-1000.02 \text{ ppm}$, და მაგნიუმის $536.73 \pm 12.34 \text{ ppm}$.

10. შემუშავდა ტყემლის ნაყოფის გადამუშავების კომპლექსური ტექნოლოგია, რომელიც იძლევა საშუალებას, ტყემლის წვენი გამოყენებული იქნას „ტყემლის არაყის,, მისაღებად, ხოლო კონცენტრატი შემდგომში გამოყენებული იქნას შემავსებლად;

11. დადგენილია, რომ ტყემლის კურკა შეიცავს 40-45 %-მდე ცხიმს, რომელიც ძირითადად უჯერი ლინოლისა და ოლეინის მჟავებითაა წარმოდგენილი.

12. ტყემლის არაყის შემუშავებული ტექნოლოგია საშუალებას იძლევა შემცირდეს მეთანოლის და მაღალი რიგის სპირტების შემცველობა;

Interest in raw materials from the *Prunus* family rich in biologically active compounds, as well as products obtained from it, is quite high all over the world. Biologically active compounds of fruits, bones and leaves have been studied [1-11]. Variety of *Prunus cerasifera* Ehrh has been of the greatest research interest recently. Many biologically active compounds have been identified in its fruits [12, 13], and the chemical composition of new selective forms of myrobela (*Prunus cerasifera* L.) and their effect on the taste characteristics of fruits have been studied [14, 15]. In several varieties (Turkey), there has been examined the content of carbohydrates, organic acids and other compounds during fruit ripening [16]. There has also been studied the quantitative content of phenolic compounds, organic acids [17-21], the chemical composition of hybrid varieties [22,23], the content of fat and fatty acids of *Prunus cerasifera* Ehrh skin [24-27], as well as the possibility of obtaining biodiesel [28], the antioxidant and antibacterial activity of fruits. [29-32]. Using the HPLC-DAD/ESI-MS method, the content of anthocyanins in the leaves of *Prunus cerasifera* was studied; several phenolic acids were identified [33-36]. The resulting preparations were used to obtain a nanopreparation [37]. A study of *Prunus cerasifera* tree gum showed that the dominant substances are arabinose and galactose [38].

Prunus cerasifera is a widespread plant in Georgia. There can be found both wild and cultivated species of this plant [39]. In different corners of Georgia, people prepare various products from the fruits of *Prunus cerasifera* Ehrh according to different recipes: sauce, tklap, korao, jam and others. Nevertheless, in the numerous literature sources reviewed by us, only works published in 1981 deal with studies of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits growing in Georgia [40,41], as well as their morphological diversity [42].

Problem statement - The current state of research in Georgia regarding *Prunus cerasifera* Ehrh fruits can be described as stagnant. There is no data available on their chemical composition, and the physical and chemical data available on *Prunus* fruits grown in Georgia are incomplete. Most of the research conducted on this topic was carried out 30-40 years ago using outdated technology. Despite several hundred scientific publications, not a single study on *Prunus* fruit or industrial waste by any Georgian scientist could be found

The potential uses of plant raw materials and waste from processing enterprises in the country have not been fully explored due to a lack of research methods. In Georgia, no studies have been conducted on the biologically active compounds of *Prunus* fruits or the potential use of products derived from them, including medicines. Mean while, our literature review indicates that several dozen recent publications highlight the importance of the valorization of plant raw materials and processing waste through innovative technologies. It also stresses the need to apply the principles of a circular economy to reduce the negative environmental impact. Considering the current food safety issues, it is crucial to optimize the methods for extracting the endemic plants in Georgia, develop technologies for producing bioactive drugs, study their chemical composition using modern methods, and determine their prospects for practical applications. Despite the popularity

of *Prunus cerasifera* Ehrh and its fruit-derived products, there has been no study on the bioactive compounds of *Prunus* fruits and the chemical composition of its products, nor the changes that occur during processing in Georgia.

Research Aim and Objectives: The aim of this research was to study the chemical composition of wild-growing forms and cultivars of *Prunus cerasifera* Ehrh common in Georgia.

In order to achieve the aim of the present study, many research activities were carried out in accordance with the following objectives/tasks:

Task 1. Isolation and identification of biologically active compounds (phenolic compounds, essential oils, lipoid compounds of tkemali peel, etc.)

Task 2. The Study of the quantitative content of biologically active compounds;

Task 3. Determination of optimal conditions for processing raw materials

Task 4. Development of technology for obtaining concentrates and preparations rich in biologically active compounds from its products

Task 5. Determination of the chemical composition and antioxidant activity of biologically active compounds of products obtained during the processing of *Prunus* fruits.

Scientific novelty. Systematic studies were conducted in Georgia for the first time to determine the full chemical composition of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits, using chromatography-HPLC-UV, VIS, RI, UPLC-MS, FDA-GC, spectral analysis, infrared analysis, and classical physico-chemical analysis

Additionally, the qualitative and quantitative composition of bioactive compounds in *Prunus* were analyzed. It was possible to develop innovative technologies based on the application of the principles of the circular economy, aiming to increase the value of integrated fruit processing and waste management while reducing the environmental impact.

5 anthocyanins, 17 flavonoids and 15 phenolic acids were isolated and identified using other modern physical-chemical methods. In addition, 21 out of 13 components in the fatty oil extracted from the peel of tkemali were identified, and their quantitative content was determined.

The practical significance of the work. The composition of bioactive compounds and the biological activity of fruits and products obtained during their processing using traditional technology were studied. Technological methods were selected that maximize the preservation of bioactive compounds. Waste valorization will allow entrepreneurs to produce biologically active products and preparations that are in demand on the market

II. Object of study, material and methodology

The fruits were harvested from 2016 to 2021 during different months of the ripening period. The study focuses on the fruits of wild forms and cultivars of *Prunus cerasifera* Ehrh, which belongs to the Rosaceae family and is a perennial fruit-bearing plant of the genus of stone fruit.

The plant can grow as a tree-like shrub with a highly branched structure and may have prickly or thornless characteristics. Its fruits can be round, oblong-round, or ovoid in shape. It is known to grow well in both cultivated and uncultivated areas, and it tends to form a dense, spiny mass along roads, canals, and wetlands on the leeward side

The fruit of *Prunus cerasifera* Ehrh displays a range of colours including yellow, red, purple, and sometimes nearly black. This species is known for its low soil demands, resistance to diseases, and ability to withstand drought and frost. Adult trees of *Prunus cerasifera* Ehrh can yield up to 300 kg of fruit. *Prunus cerasifera* Ehrh is widely distributed both as the wild and cultivated forms across the Balkans, Central Asia, Minor Asia, Iran, Transcaucasia, and other regions.



Photo 1 *Prunus cerasifera* Ehrh

For centuries, this plant has been widely distributed throughout Georgia, growing at altitudes ranging from 1600-1800 meters above sea level. Several varieties of the plant can be found in the region today, including Guldedava, Spring Swallow, Red Flag, Kuttaisky, Rion, Khvaviani, and others.

Prunus cerasifera Ehrh holds a significant place in Georgian cuisine, serving as a key ingredient in various products, such as high-quality juice, compote, jam, spices, "tklapi", and the famous "tkemali" sauce. This species is a unique and essential component of the Georgian table.



Photo 2. The fruits of the variety of *Prunus cerasifera* Ehrh "Gazapkulis" ripen evenly, starting from June 20th



Photo 3. Mirabele - fruit ripens from June - September



Photo 4. Adjaruli vardisferi (fruit ripens from 10/VIII - 25/VIII)



Photo 5. Witeli drosha Georgian breed, fruit ripens from July.



Photo 6. Akhalcikhura



Photo 7. Ajanis ungrula, fruit ripens from August



Photo 8. Wild *Prunus cerasifera* Ehrh



Photo 9. Wild *Prunus cerasifera* Ehrh

The fruits of *Prunus cerasifera* Ehrh vary significantly in size depending on their origin. Wild forms produce small fruits, measuring approximately 20 mm in cross-section and 25 mm in longitudinal section. Conversely, cultivars produce larger fruits, measuring 27-30 mm and 35-37 mm in the green-leaved, red-fruited and red-leaved, red-fruited forms, respectively. As a result, the fruits also differ in weight and volume, with wild-growing forms weighing 6-8 g and cultivated varieties weighing 18-25 g (Table 1).

Individual compounds were separated and identified using HPLC methods with UV, Vis, RI, conductivity detectors, preparative and analytical column and ultra high performance liquid chromatography (UPLC) with photodiode array (PDA) and mass (MS) detectors. Quantitative analysis of compounds was performed using UPLC-PDA-MS, HPLC-UV, Vis-detection.

The following physical-chemical methods were used for the study:

1. Isolation of individual compounds by selective extraction and preparative chromatography (HPLC-UV, Vis).
2. Identification of phenolic compounds (antocyanins, flavonoid glycosides and phenol carbon acid) by HPLC-UV, Vis, RI, UPLC-PDA, MS methods.
3. Quantitative study of carbon acids and carbohydrate by HPLC-UV, Vis, UPLC-PDA, MS methods.
4. Qualitative and quantitative determination of cations by HPLC methods —Conductivity detector.
5. Determination of antioxidant activity (AA) -using the stable radical of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) methods.
6. Quantitative determination of total flavonoids by spectral methods (AlCl_3 -reactive calculated by rutin).
7. Determination of total phenols by Folin-Ciocalteu method (calculated on gallic acid);
8. Analysis of lipids by Gas Chromatography (GC) methods (GC Thermo).
9. Analysis of alcohols by Gas Chromatography (GC) methods (GC Thermo).

All solvents used for study were HPLC-MS pure (Methanol, Acetonitrile, Formic acid, ethylene acetate -Merk, Germany).

Table 1 *Prunus cerifera* fruit characterization

Fruit	Shape	Color	Taste	Size (mm)		Mass of one piece, gr	Volume of one piece, ml
				Length	Width		
Gazafkhulis merckhali (Gonio) 29.06	Round, slightly elongated towards the tip, a groove can be seen along its entire length	reddish slightly pink	sweetish-sourish	27.4±0.82	25.6±0.76	10.4±0.41	10.0±0.3
Mirabela (Gonio 31.07)	Round	yellow	Sweetish	36.63±1.17	37.37±1.19	25.34±0.96	26.0±0.83
Adjaruli vardisferi (Khulo 03.08)	slightly elongated	reddish-pink	sweetish-sourish	31.24±1.06	28.49±0.96	13.46±0.48	13.46±0.45
Citeli drosha (Khulo 03.08)	Round, with a noticeable groove	dark red	sweetish-sourish	35.9±1.22	32.7±1.11	18.7±0.63	19.0±0.68
Citeli drosha (Gonio 05.08)	Round	Red	sweetish-sourish	32.7±1.17	27.9±0.97	13.5±0.43	14.0±0.56
Akhalcikhura 13.08	egg-shaped	dark red	Sweetish	22.89±0.80	23±0.82	7.1±0.21	7.0±0.21
Ajanis Ungrula (Batumi 16.08)	Oval	blackish-bluish, covered with candle-shaped snowflakes	sweetish-sourish	29.9±1.07	26.9±0.96	12.83±0.41	12,4±0.39
Wild red tkemali (Khulo Danisparauli 07.08)	Elongates	dark red	sweetish-sourish	23.8±0.90	20.6±0.78	6.3±0.21	6,1±0.23
Wild red tkemali (Khulo 24.09)	oblong-rounded	red	sweetish-sourish	26.4±1.05	27.4±1.09	10.2±0.35	10,0±0.35
Wild dark red tkemali (Khulo 24.09)	Elongates	dark red	sweetish-sourish	26.1±0.78	20.8±0.62	6.5±0.23	7,0±0.25
Wild dark red tkemali (Khulo Gorjomi, mountain Mkvirala)	Round	dark red	sweetish-sourish	21.28±0.68	20.48±0.65	5.3±0.20	5.2±0.17

Statistical Analysis

Data were subjected to ANOVA, and the means were compared using the Least Significant Difference test (LSD) with a 5% probability level to compare the means. The difference among means were compared using Duncan's Multiple Range Test at significant level 95% ($p \leq 0.05$). All statistical analysis was performed using Excel software package.

Chapter 2. Investigation of some compounds of *Prunus cerasifera* Ehrh using UPLC PDA-MS detector.

The *Prunus cerasifera* Ehrh fruit extracts were prepared according to a specific scheme. Prior to chromatographic separation, the samples were prepared for chromatography using the Solid Phase Extraction (Waters) method. This involved loading the sample onto a column (SPE-C18) and activating the column with methanol before loading the samples. The activated sorbent was then balanced with distilled water. The sample was obtained on the cartridge through the vacuum. Water-eluting compounds were obtained from the sorbent at the next stage and concentrated if necessary. Non-anthocyanin phenolic compounds were eluted with ethyl acetate and subsequently concentrated to dryness under vacuum, while anthocyanins were eluted with methanol acidified with 0.1% hydrochloric acid. Individual compounds were isolated using column and high-performance preparative column chromatography (Waters C18 10 mm x 250 mm) with UV and visible detection.

Individual compounds were identified using ultra high performance liquid chromatography (UPLC) with photodiode array (PDA) and mass (MS) detectors. Quantitative analysis of compounds was performed using UPLC-PDA-MS, HPLC-UV, Vis-detection.

To identify compounds, it is important to consider their fragmentation, as well as changes in their masses (due to the addition of ions) and the magnitude of absorption maxima in the UV region. The fruit extract concentrates were subjected to solid-phase extraction using a SPE-C18 column (Waters).

The eluents obtained after introducing the samples into the activated column mainly contain organic acids and carbohydrates. Identification of the organic acids was carried out by means of UPLC PDA-MS chromatography using an analytical column (Phenyl 3.5 μm , 4.6 x 150 mm) and a solvent system consisting of a 0.1% deionized water and acetonitrile gradient. The quantitative analysis was conducted using a chromatographic method with a UV-Vis 2489 detector. For the quantitative analysis of carbohydrate content, High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with a Waters RI detector and Binary HPLC Pump 1525 was used.

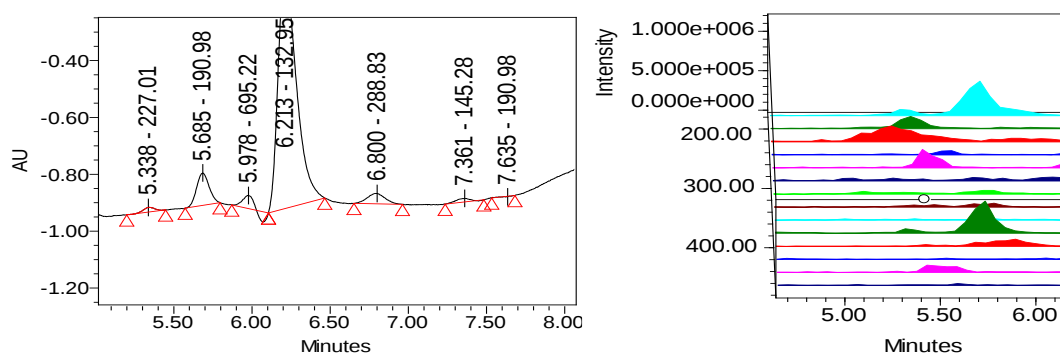


Figure 1. *Prunus cerasifera* fruit extract UPLC-PDA-MS spectrum

To identify and quantify substances, the standard compounds were used (rutin and chlorogenic acid from Sigma-Aldrich), as well as the free database of substance masses (<https://metlin.scripps.edu>), and data from peer-reviewed literature. Several compounds were identified.

Substance 1-ESI-MS - m/z 132.93 [M-H -] dominant compounds, fragmentation ESI-MS m/z 114.99. retention time 6.286 min, maximum absorbance UV- λ_{max} 215.5 nm. According of the standard compound (Malic acids (Sigma-Aldrich)) and the METLIN mass database of compounds, substance 1 corresponds to malic acid (Figure 1).

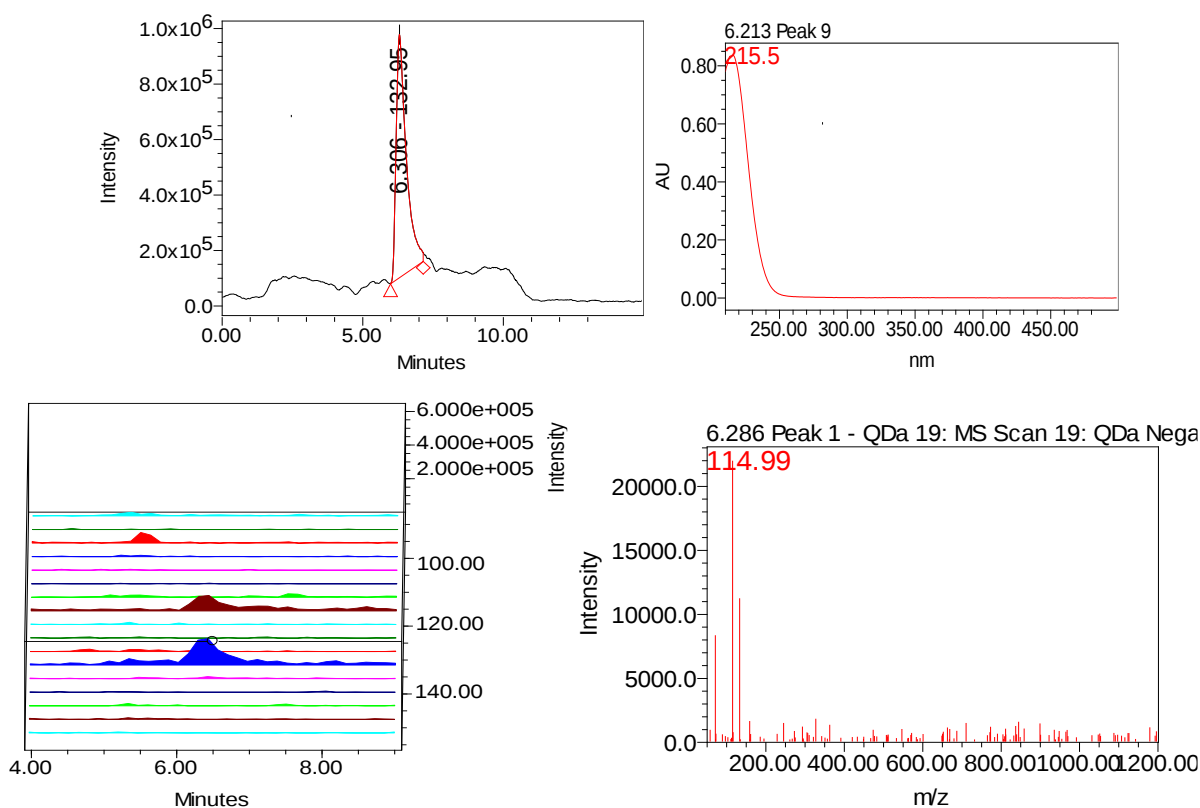
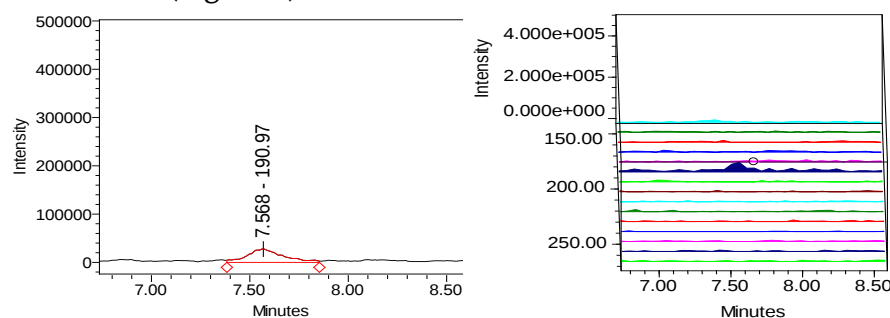


Figure 2. Substance 1 UPLC-PDA-MS spectrum; m/z 132.95

Substance 2 - ESI-MS - m/z 190.97[M-H -], fragmentation result - m/z 111 peak; retention time - 7.568 min, maximum absorbance - UV-210.7 nm. According of the standard compound (Citric acids (Sigma-Aldrich)) and the METLIN mass database of compounds, substance 2 corresponds to Citric acids (Figure 2).



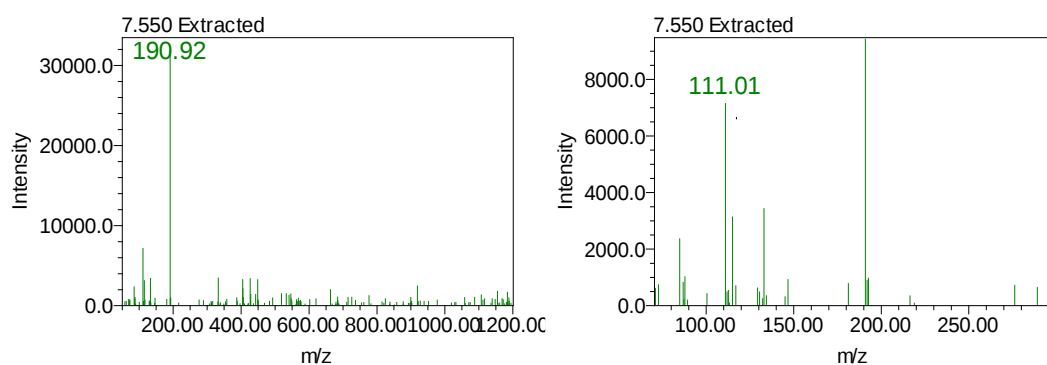


Figure 3. Substance 2 UPLC-PDA-MS spectrum; m/z 190.97

Substance 3 - ESI-MS - m/z 190.98 [M-H⁻]; retention time - 5.744 min, maximum absorbance - UV-213.1 nm. According of the standard compound (Quinic acids (Sigma-Aldrich)) and the METLIN mass database of compounds, substance 3 corresponds to Quinic acids (C₇H₁₂O₆) (Figure 3).

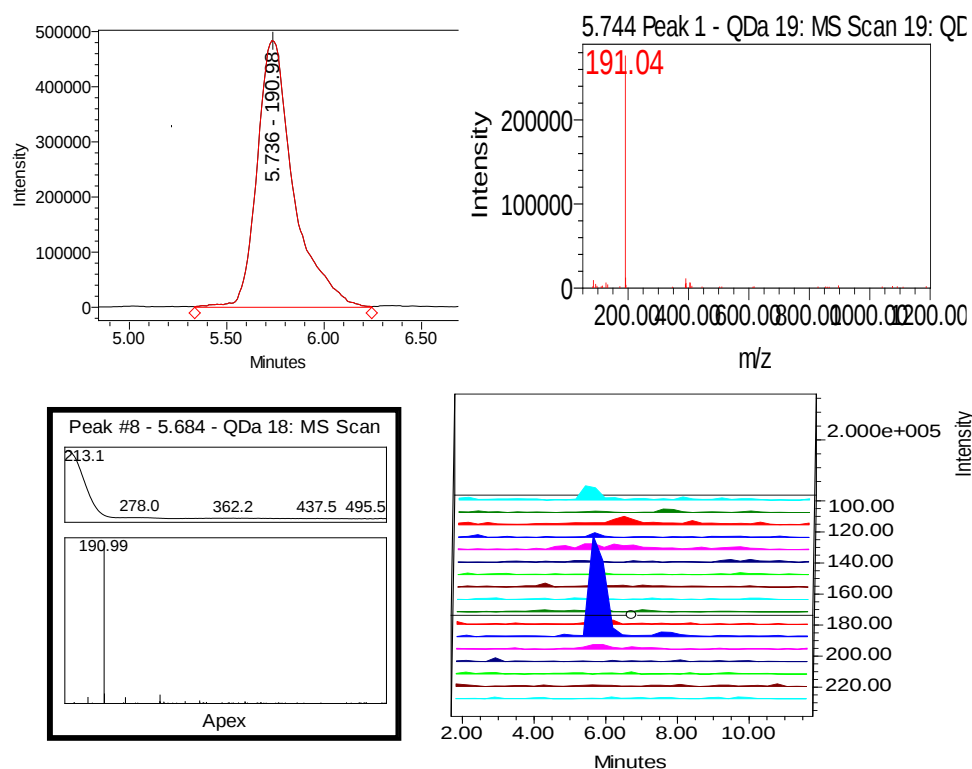


Figure 4. Substance 3 UPLC-PDA-MS spectrum; m/z 190.99

Substance 4 - ESI-MS - m/z 192.96 [M-H⁻]; after prunus pectin hydrolize determination on the chromatogram, retention time - 5.460 min, maximum absorbance - UV-non detection. According of the standard compound (α -D-Galacturonic acid (Sigma-Aldrich)) and the METLIN mass database of compounds, substance 4 corresponds to (α -D-Galacturonic acid C₆H₁₀O₇), molecular weight 194.14 g/mol. (Figure 4).

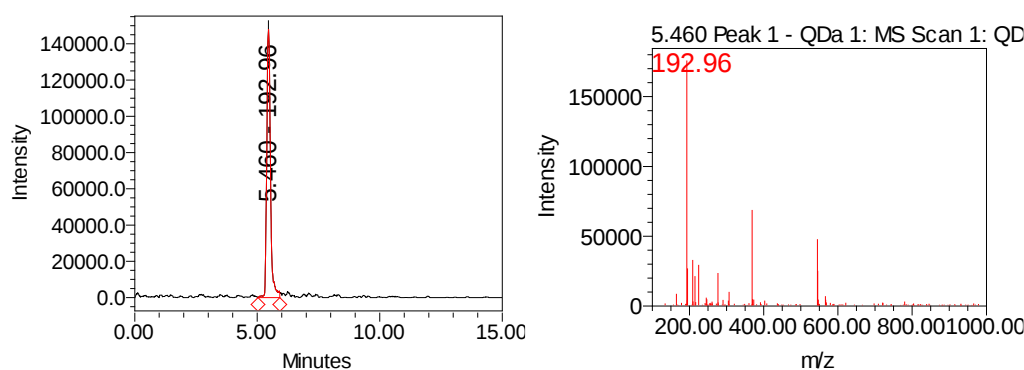


Figure 5. Substance 3 UPLC-PDA-MS spectrum; m/z 192.96

4 carboxylic acids have been identified in prunus juices: malic, citric, quinic and galacturonic.

Substance 5 - ESI-MS - m/z 179.06 [M-H⁻], but the addition of formic acid leads to the formation of a pseudomolecule m/z+F.A 224.98. The retention time of the chromatogram is 5.146 min, the absorption maximum is not visible in the UV spectrum. Compared to the standard compound and the mass of METLIN compounds, substance 5 corresponds to glucose(Figura5).

Substance 6 - ESI-MS - m / z 178.92 [M-H⁻], but the addition of formic acid leads to the formation of a pseudomolecule m/z+F.A. 225.01, and the addition of chloride ions leads to the formation of m / z 214.87. Retention time 5.284 min, maximum absorbance not visible in UV spectrum. According to the standard composition and weight of METLIN compounds, substance 6 corresponds to fructose(Figura 5).

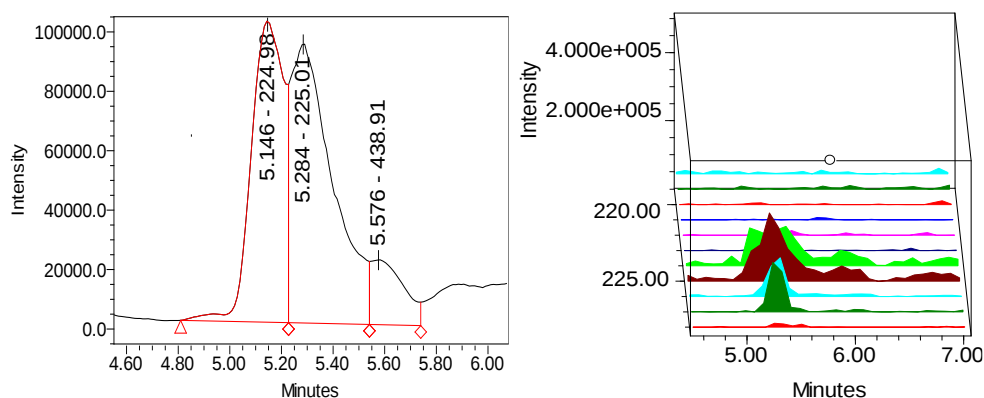


Figure 6. Substance 5 and 6 UPLC-PDA-MS spectrum

Substance 7 - ESI-MS - m / z 341.10 [M-H⁻], but the addition of formic acid leads to the formation of a pseudomolecule m/z+F.A. 387.04, and the addition of chlorine ion gives m/z+Cl 377.04. Retention time – 5.600 min, maximum absorption is not visible in the UV spectrum. According to the standard composition and mass of METLIN compounds, substance 7 corresponds to sucrose(Figura 6).

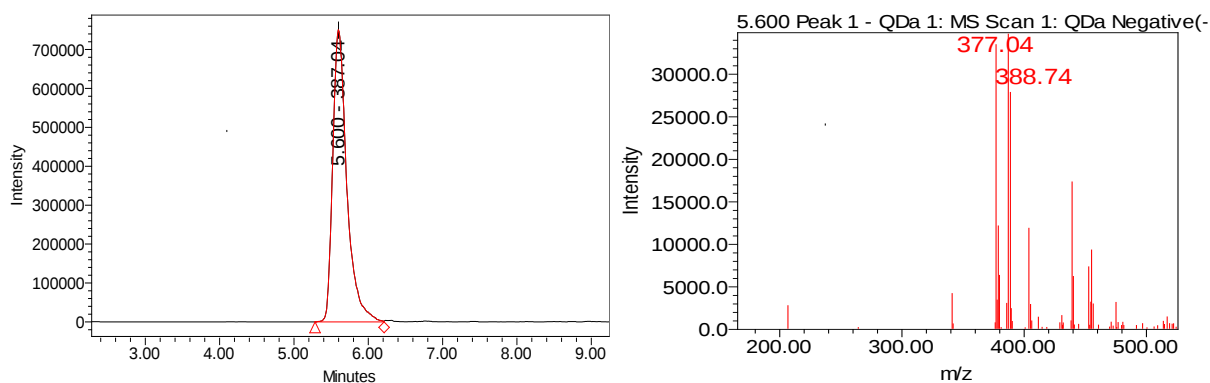


Figure 7. Substance 7 UPLC-PDA-MS spectrum; m/z 387.04

3 dominant carbohydrates have been identified in prunus juice: glucose, fructose and sucrose.

Quantitative study of organic acids by HPLC method

After identifying carboxylic acids in juices by high-pressure liquid chromatography, the content of the dominant substances, including L-ascorbic, malic, and citric acids, was determined. Samples for chromatography were prepared as follows: ethanol (96%) was added to fruit juice in a ratio of 1:1 to precipitate pectin. After centrifugation, the sample was mixed with the mobile phase, which contained 0.1% phosphoric acid, in a ratio of 1:1.

Prior to injection, the sample was filtered through a 0.45 μm filter. Chromatographic analysis was performed using a UV-Vis 2489 detector for L-ascorbic acid at 254 nm, for citric acid at 214 nm and for malic acid using UPLC-MS detectors. Separation was achieved using a Shodex-KC-811 column, and the mobile phase consisted of 0.1% H_3PO_4 . After the identification of L-ascorbic acid, a quantitative calculation was performed according to the calibration curve, taking into account the dilution factor that was used during sample preparation

Table 2 Characterization of calibration curve

	Name	Time	R	R ²	Standard Error	Equation	X-axis	Y-axis	Units
1	Oxalic Acid	2.337	0.997572	0.995150	4.046815e+004	$Y = 1.48e+007 X + 1.28e+004$	Amount	Area	g/L
2	Tartaric Acid	2.635	0.999497	0.998994	2.405589e+004	$Y = 3.46e+006 X + 9.82e+003$	Amount	Area	g/L
3	Malic Acid	3.108	1.000000	1.000000	0.000000e+000	$Y = 3.97e+006 X + 5.82e-011$	Amount	Area	g/L
4	L-Ascorbic Acid	3.446	0.999994	0.999987	4.102706e+003	$Y = 2.86e+007 X + 1.67e+003$	Amount	Area	g/L
5	Citric Acid	5.130	0.999894	0.999789	6.100186e+003	$Y = 2.02e+006 X + 2.49e+003$	Amount	Area	g/L

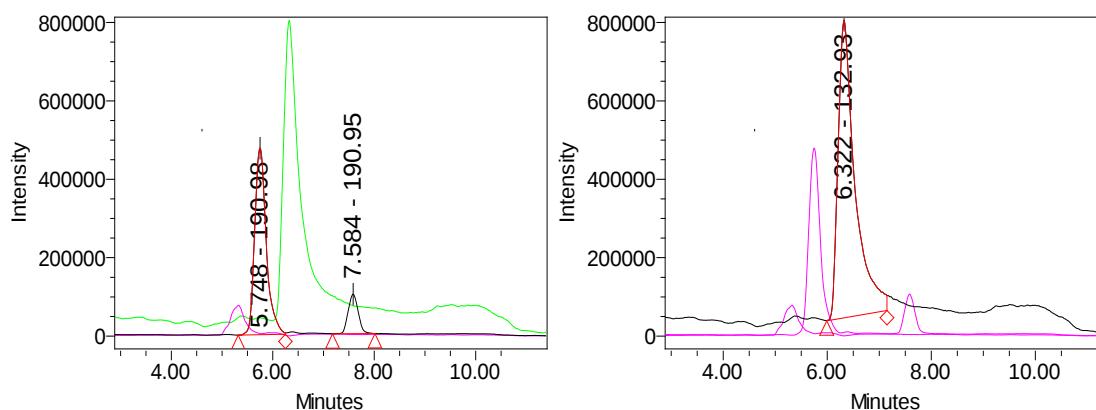


Figure 8. *Prunus cerasifera* Ehrh juice organic acid UPLC-MS chromatogram

Table 3: The content of organic acid in the fruit and juice in different varieties of *Prunus cerasifera* Ehrh

Sample name	Quinic acid %	Citric acid %	Malic acid %	Total acid, %
Akhalcikhura	0.78±0.023	0.01±0.0003	2.18±0.065	3.3±0.099
Adjaruli vardisferi	0.64±0.020	0.03±0.0009	2.21±0.070	3.2±0.102
Citeli drosha(Gonio)	0.48±0.016	0.06±0.0002	2.52±0.085	3.4±0.115
Gazafkhulis merckhali	1.04±0.037	0.02±0.0007	2.10±0.079	3.5±0.126
Citeli drosha (Khulo)	0.42±0.015	0.09±0.003	2.55±0.096	3.4±0.129
Wild red	0.53±0.021	0.03±0.001	2.32±0.092	3.2±0.112

The total organic acid content in all samples analyzed was found to be quite high, ranging from 3.2% to 5.5%. Malic acid was the dominant acid in all cases, accounting for 1.89% to 2.59% of the total acid content. More than 5% of the citric acid content is derived from quinic acid, which ranges from 0.8% to 1.06%. Citric acid is present in the smallest quantity in the fruit of *Prunus cerasifera* Ehrh, ranging from 0.01% to 0.06%.

Quantitative study of carbohydrates in *Prunus cerasifera* Ehrh juices using HPLC method.

High-performance liquid chromatography (HPLC) with waters that included an RI detector and a Binary HPLC Pump 1525, as well as a chromatographic column with amide (250 mm x 4.5 mm) and carbohydrate (Merck; Sigma-Aldrich) were used. The column temperature was set to 40°C, and the eluent used was 80% acetonitrile (Merck; Sigma-Aldrich), which was detected by refractometry.

To prepare the samples for chromatography, a 1:1 ratio of 96% ethanol was added to the juice to precipitate pectin. After centrifugation, the sample was mixed with the mobile phase in a 1:1 ratio containing 80% acetonitrile. Before injection, the sample was filtered through a 0.45 µm filter

Dominant carbohydrates, including glucose, fructose, and sucrose, have been identified in the juices of various *Prunus cerasifera* Ehrh varieties. The quantification of carbohydrates was carried out using a calibration curve based on standard glucose, fructose, sucrose, and maltose.

Table 4: Characterization of carbohydrates curves

	Name	Time	R	R ²	Standard Error	Equation
1	Fructose	4.344	0.999791	0.999582	1.577167e+004	$Y = 4.36e+005 X + 6.44e+003$
2	Glucose	5.351	0.999930	0.999860	2.187388e+004	$Y = 8.71e+005 X + 8.93e+003$
3	Sucrose	7.236	0.999894	0.999788	2.178549e+004	$Y = 8.47e+005 X + 8.89e+003$
4	Maltose	8.640	0.999877	0.999753	1.705166e+004	$Y = 6.14e+005 X + 6.96e+003$

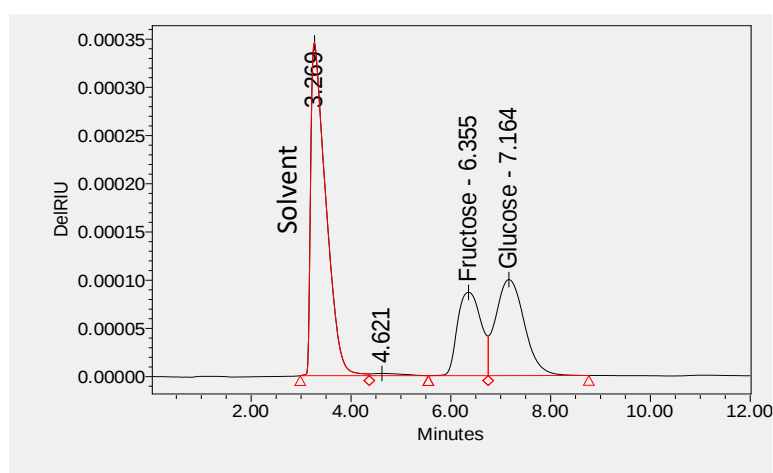


Figure 9. Common chromatogram of carbohydrates in *Prunus cerasifera* Ehrh juice

Table 5: Carbohydrate content in *Prunus cerasifera* Ehrh juice

	Sample name	Fructose g/L	Glucose g/L	Sucrose g/L	Total sugar g/L	brix
1	Gazafkhulis merckhali	1,4805±0.044	6,1155±0.207	0,018±0.0007	7,614±0.274	8,30±298
2	Mirabela	1,701±0.054	6,767±0.236	0,2475±0.007	8,7155±0.305	9,6±0.336
3	Adjaruli vardisferi	1,5345±0.052	7,182±0.272	1,282±0.044	9,9985±0.319	10,5±0.339
4	Citeli drosha(Khulo)	0,4815±0.017	4,707±0.188	7,4115±0.281	12,6±0.453	12,7±0.406
5	Citeli drosha(Gonio)	1,9035±0.072	6,29±0.201	0,774±0.024	8,9675±0.3587	9,9±0.336
6	Wild red tkemali	0,161±0.006	1,503±0.051	10,2735±0.359	11,9375±0.358	12,2±0.427
7	Akhalcikhura(Gonio)	0,459±0.013	4,1895±0.150	5,534±0.199	10,1825±0.325	10,96±0.328
8	Wild red tkemali(Khulo)	2,493±0.079	5,497±0.208	1,7325±0.065	9,7225±0.330	10,7±0.374

Glucose, fructose, and sucrose were identified as the dominant carbohydrates in the juices of various varieties of *Prunus cerasifera* Ehrh. Glucose is typically the predominant carbohydrate in these fruits, with a content of up to 6.7%, which is almost twice as high as that of fructose (up to 2.5%). The sucrose content varies between different varieties and forms. Red-leaved red-fruited

varieties are characterized by a high sucrose content (more than 60%) regardless of the place of sampling

Table 6: Total acidity, carbohydrates and sugar/acid index of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits

Nº	Sample name	Total acid %	Total carbohydrate, %	Sugar/acid index
1	Gazafkhulis merckhali	3.2±0.096	7,61±0.228	2.38±0,11
2	Wild red tkemali	3.5±0.112	11,41±0.365	3,27±0.16
3	Mirabela	3.3±0.118	9,72±0.3303	2.94±0,14
4	Adjaruli vardisferi	3.2±0.121	9,99±0.349	3.12±0,15
5	Citeli drosha(Khulo)	3.4±0.129	12,60±0.453	3.70±0,18
6	Citeli drosha(Gonio)	3.3±0.132	9,96±0.378	3.02±0,15
7	Wild red tkemali(Khulo)	3.2±0.102	11,94±0.453	3.73±0,19
8	Akhalcikhura	3.3±0.112	10,18±0.346	3.39±0,17
9	Wild dark red tkemali (likani)	3.2±0.115	10,72±0.321	3.35±0,32

Malic acid is the dominant carboxylic acid and accounts for more than 65% of the total organic acid content. Quinic acid levels range from 0.5% to 1.0%. Citric acid represents only 3-4% of the total organic acids and its content ranges from 0.01% to 0.09% (wet weight).

The sugar-acid index is an essential technological characteristic of fruits, and it is noteworthy that it is usually low and rarely exceeds 3.

Chapter 2. Determination of some phenolic compounds in *Prunus cerasifera* Ehrh using UPLC PDA-MS detector.

The extracts of *Prunus cerasifera* Ehrh fruit were prepared using the following procedure: First, prior to chromatographic separation, the samples were prepared for chromatography using the Solid Phase Extraction (Waters) method. This involved loading the sample onto a column (SPE-C18) and activating it with methanol before loading the samples. After this, the activated sorbent was balanced with distilled water, and the sample was obtained on the cartridge through a vacuum. Next, water-eluting compounds were obtained from the sorbent and concentrated if necessary. Non-anthocyanin phenolic compounds were eluted using ethyl acetate and subsequently dried in a vacuum. Finally, anthocyanins were eluted using methanol acidified with 0.1% hydrochloric acid.

High-performance liquid chromatography was used to isolate individual compounds from the samples of interest. The column and preparative chromatography (Waters C18 10 mm x 250 mm) were used to isolate individual compounds using UV and visible detection. For the identification

of the individual compounds, ultra-high-performance liquid chromatography (UPLC) with both photodiode array (PDA) and mass spectrometry (MS) detectors were used. Quantitative analysis of the compounds was performed using UPLC-PDA-MS, HPLC-UV, and Vis-detection

The extraction of samples (10 g) was carried out using acidified (0.1%) methanol at a low temperature (exposure -250C). The resulting extract was then subjected to vacuum extraction at 40°C. To separate the compounds in the resulting concentrate, solid-phase extraction was performed, specifically separating the carbohydrates and organic acids, phenolic carboxylic acids, and the anthocyanin complex. This was done by sampling into a Waters Sep-Pak C18 (500 mg) cartridge. Prior to sampling, the column was activated with methanol and the sorbent was equilibrated with water. The next step involved sampling the sorbent

After sampling for the sorbent, the cartridge was treated with acidified (0.1%) water to separate carbohydrates and organic acids, and the resulting fractions were collected to identify compounds. In the next step, we fractionated the phenolic acids with ethyl acetate and finally eluted the anthocyanins with acidified methanol. After concentrating the resulting eluant, the sample was filtered through a Waters Acrodisc LC PVDF 13 mm 0.45 µm filter.

Ultra Performance Liquid Chromatography photodiode array and mass (UPLC-PDA, MS) detectors (Waters (USA): Acquity H class Quaternary Solvent Manager, Acquity H class Sample manager-FTN, Acquity H class PDA Detector, Acquity H class mass QDa Detector) method Analysis of phenolic compounds by column BEN C18, 1.7 µm, Solvent 1- 0.2 % F.A, solvent 2- ACN, (gradient), Flow 0.3 mL min⁻¹, column tem. 40°C, MS scan 100-1200 da, Probe 600°C, Positive (ESI-MS) + or negative (ESI-MS)-, Spray voltage at 0.8 kV, capillary 1.5 kV, CV 5-40; PDA UV-Vis spectra were scan 215-500 nm. (Figure 10).

To identify compounds, it is important to consider their fragmentation, as well as the change in their masses (due to the addition of ions) and the magnitude of absorption maxima in the UV region.

The standard compounds available to us (rutin and chlorogenic acid from Sigma-Aldrich) and the free substance mass database (<https://metlin.scripps.edu>), as well as data from peer-reviewed literature publications, were used to identify and quantitatively analyze the substances. Several compounds were identified

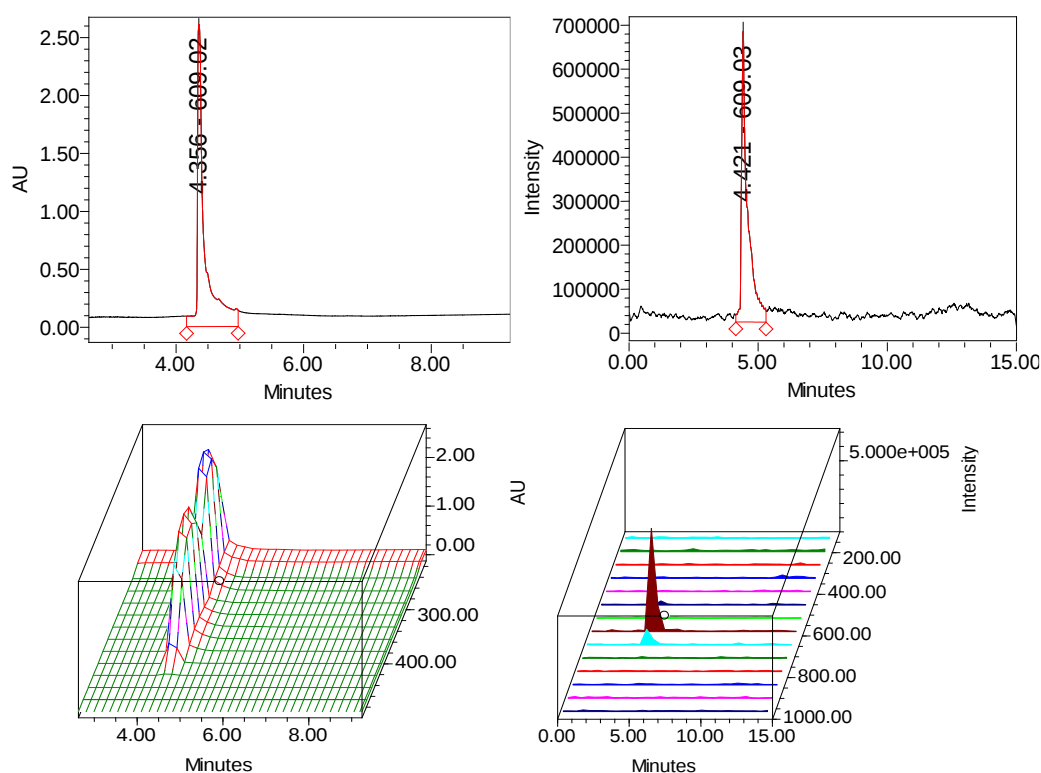


Figure: 10 UPLC-PDA-MS 3D Spectr of standard Rutin

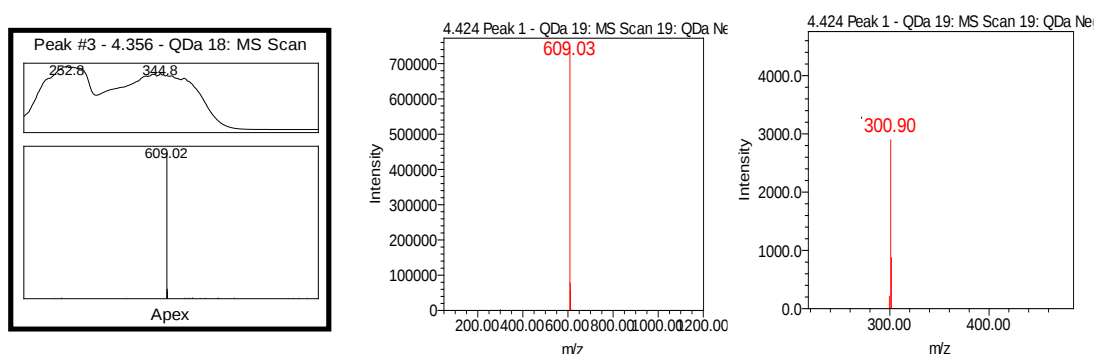


Figure 11 : Standard Rutin UPLC-PDA-MS λ_{max} -344.8; M/Z (M-H) 609.03 (fr 300.9)

The chromatogram showed three dominant and three minor compounds. The dominant anthocyanins in *Prunus cerasifera* Ehrh fruit were identified using HPLC on a preparative column (Waters C18, 10 x 250 mm, 5.0 μm). The mobile phase consisted of eluent A, which was composed of water/formic acid (F.A.)/acetonitrile (CAN) in the ratio of 87:10:3, and eluent B, which was composed of water/formic acid/acetonitrile in the ratio of 40:10:50. The gradient was as follows: from 0 to 15 min, the proportion of element B increased from 6% to 30%, and then held constant at 50% for 30 min, then increased to 60% over the next 5 min, and finally decreased to 6% over the last 5 min. Detection was performed at 518 nm using a Waters HPLC-UV-Vis detector. Three main compound fractions were obtained. Further chromatography (UPLC-PDA, MS) with positive ionization identified two dominant compounds with aglycones having M/Z (M+H)-286.90 and M/Z (M+H)-300.91. (figur.12)

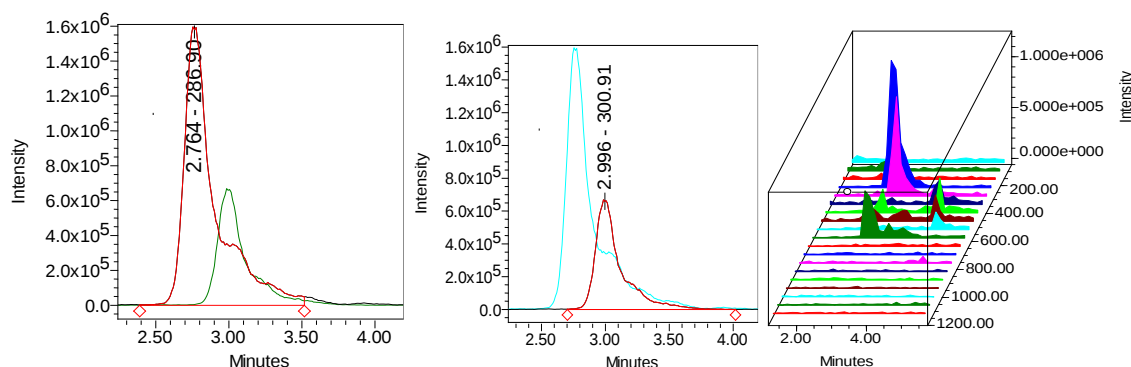


Figure 12. Fraction 3 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

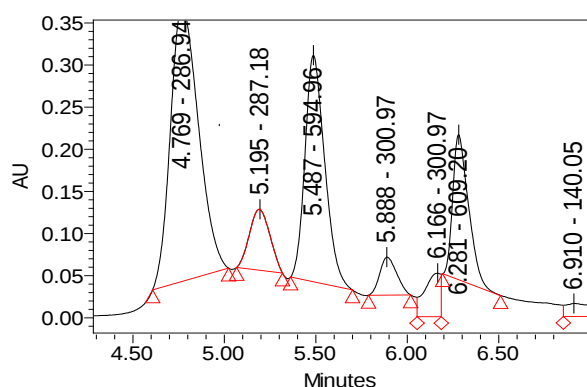


Figure 13. Fraction 3 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

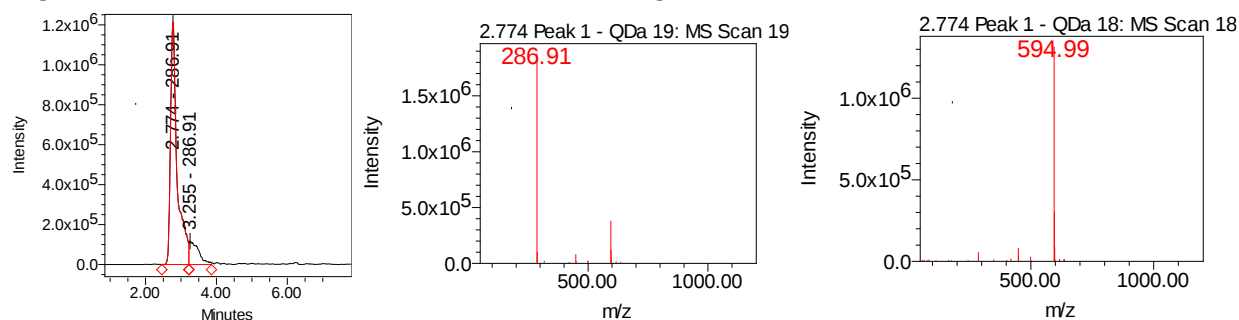


Figure 14. fraction 3 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

Substance 8 with ESI-MS - m/z 289.90[M+H] ($M-H-284.91$) was detected on the chromatogram with a retention time of 4.083, and its maximum absorption in the ultraviolet light was recorded at 279.8 nm (see Figure 15). The PDA could not provide readings above 500 nm in the visible area, but we used a spectrophotometer (Mettled Toledo UV 5 Bio) with an indicator at 519 nm. According to a metabolite mass spectral database (METLIN), substance 8 corresponded to cyanidin, with an empirical formula of $C_{15}H_{11}O_6$ and a molecular weight of 287.24 g/mol (1-Benzopyrylium, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-, chloride; 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-1-benzopyrylium) ($C_{15}H_{11}O_6$)($C_{15}H_{11}O_6$).

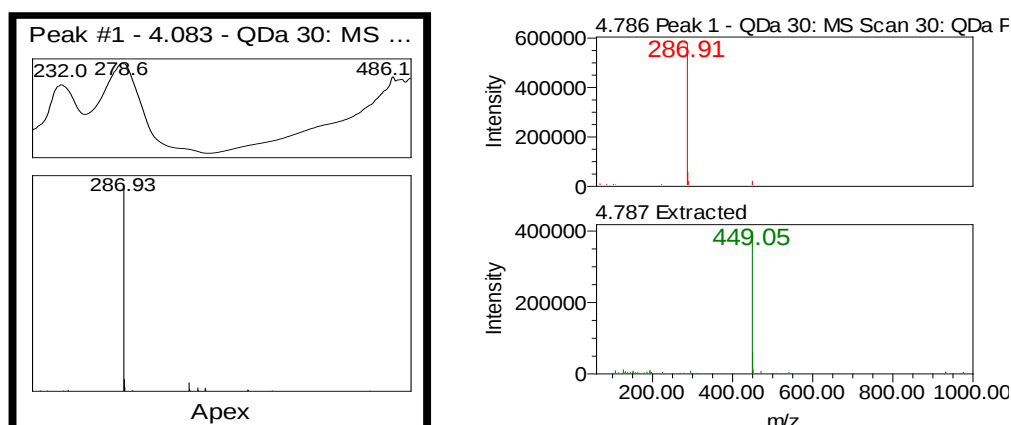


Figure 15. UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

Substance 9 ESI-MS - m/z 300.91[M+H] was detected on the chromatogram with a retention time of 2.764 min, and its maximum absorption in the ultraviolet light was recorded at 282,9nm and 518.3 nm. According to a metabolite mass spectral database (METLIN) (<https://metlin.scripps.edu>), substance 9 corresponded to Peonidine, with an empirical formula of $C_{16}H_{13}O_6^+$ MW: 301.27g/mol (2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) chromenylium-3,5,7-triol)

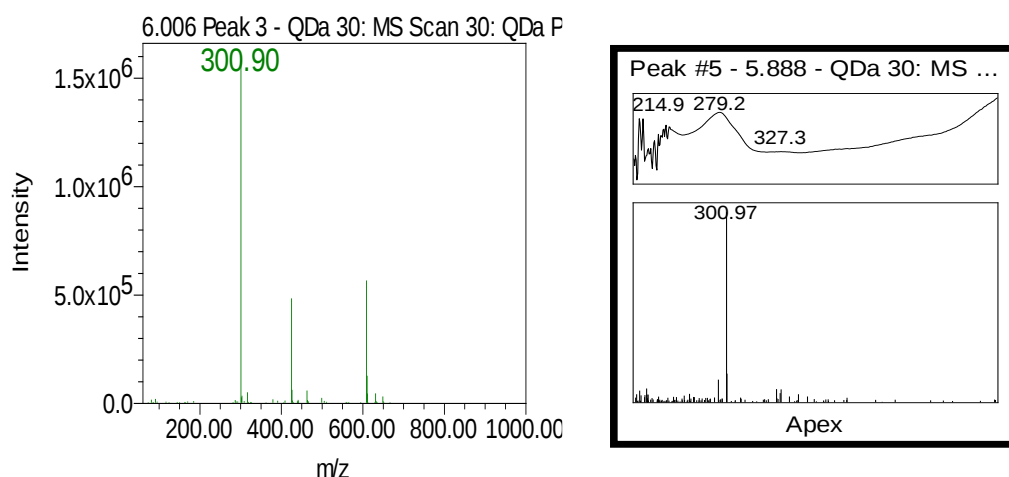


Figure 16. UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

Substance 10, with ESI-MS - m/z 316.95[M+H], was detected on the chromatogram with a [M-H]⁺ - m/z 316.91 molecular weight and a retention time of 8.511 min. The maximum absorption in the ultraviolet range was recorded at 282.8 nm, while in the visible range, it was 518.3 nm (Figure 5). According to a metabolite mass spectral database, substance 10 corresponded to petunidin (2-(3,4-Dihydroxy-5-methoxyphenyl)-3,5,7-trihydroxychromenium), with an empirical formula of $C_{16}H_{13}O_7$ and a molecular weight of 317.065 g/mol.

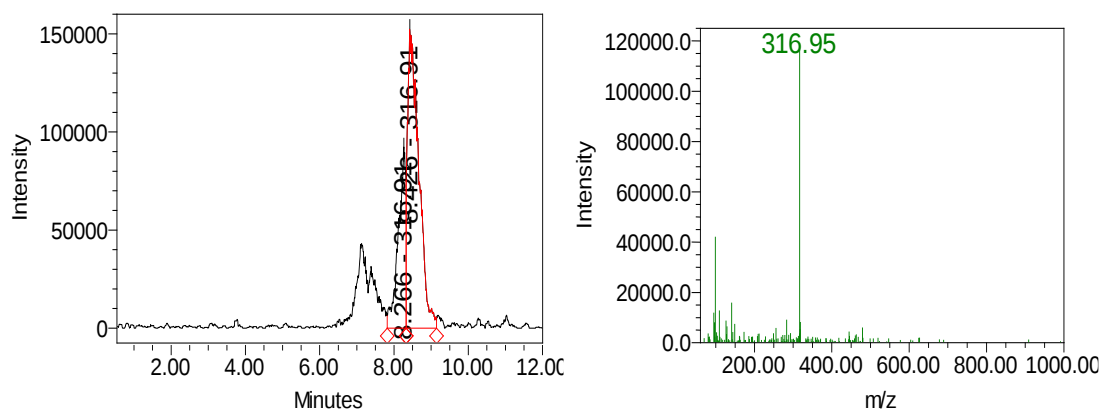


Figure 17. UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

Substance 11, with ESI-MS- m/z 331.95[M+H], was detected on the chromatogram with a molecular mass of [M+H] - m/z 330.96. Its retention time was 8.391 min, and the maximum absorption in the ultraviolet light was recorded at 282.7 nm, while in the visible area, it was 518.4 nm (Figure 17). According to the METLIN mass database, substance 11 corresponded to Malvidin (2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) chromenylium-3,5,7-triol), with an empirical formula of $C_{17}H_{15}O_7$ and a molecular weight of 331.30 g/mol.

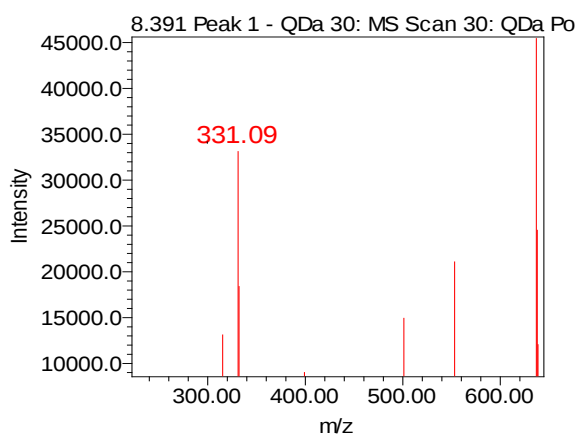


Figure 18. UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

Substance 12 was detected on the chromatogram with a molecular mass of ESI-MS m/z 270.96[M+H]. It had a retention time of 7.827 min, and its maximum absorption in the ultraviolet beam was recorded at 282.7 nm, while in the visible area, it was 518.4 nm (Figure 18). According to the METLIN database, substance 12 corresponded to Pelargonidin with an empirical formula of $C_{15}H_{11}O_5$ and a molecular weight of 271.06 g/mol (2-(4-hydroxyphenyl) chromenylium-3,5,7-triol).

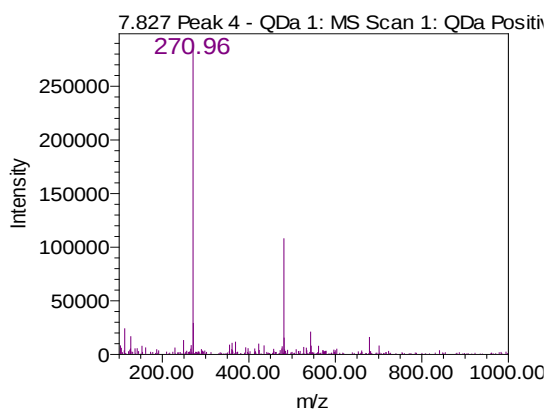
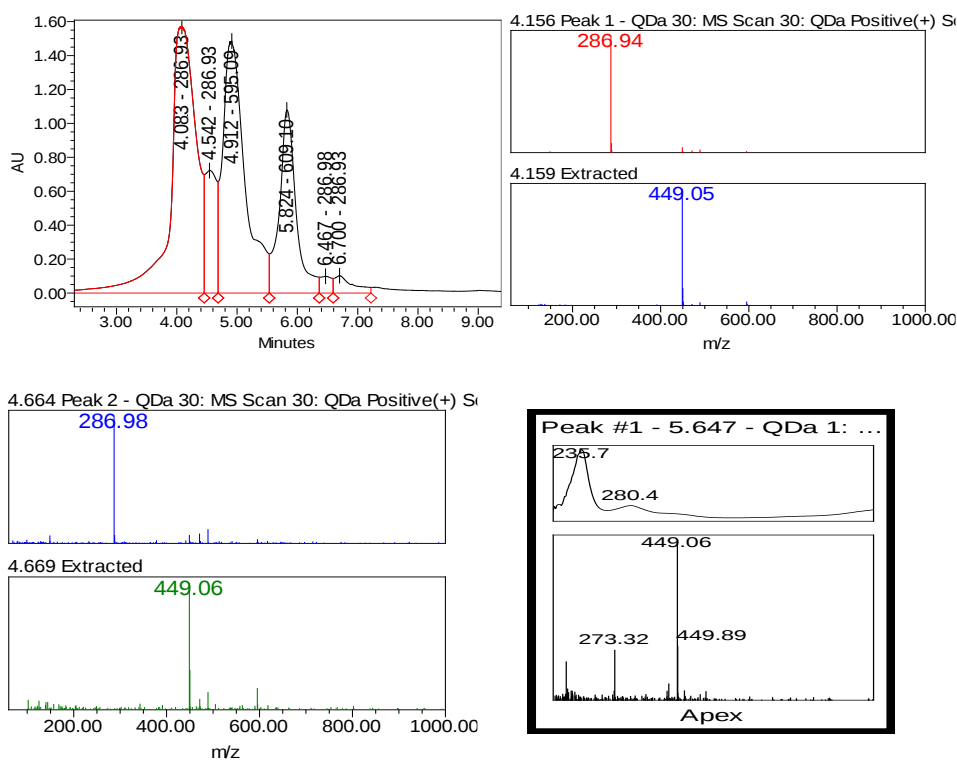


Figure 19. UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

Substances 13 and 14, with ESI-MS - m/z 449.08[M+H] and 449.05 (447.10) were detected on the chromatogram as two compounds. The retention times were 4.156 and 4.664 minutes, respectively. The maximum absorption in the ultraviolet beam was at 279.8 nm and 518 nm (Figure 19). The molecular weight of the fragment m/z 286.92 corresponded to Cyanidin. According to the METLIN database, substance 13 corresponded to Cyanidin-3-O-galactoside (2S,3R,4S,5R,6R)-2-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxychromenylium-3-yl]oxy-6-(hydroxymethyl)oxane-3,4,5-triol, with an empirical formula of $C_{21}H_{21}O_{11}^+$ and a molecular weight of 449.4 g/mol. Substance 14 corresponds to Cyanidin-3-O-glucoside (2S,3R,4S,5R,6R)-2-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-chromen-3-yl]oxy-6-(hydroxymethyl)oxane-3,4,5-triol, with an empirical formula of $C_{21}H_{21}O_{11}^+$ and a molecular weight of 449.4 g/mol.



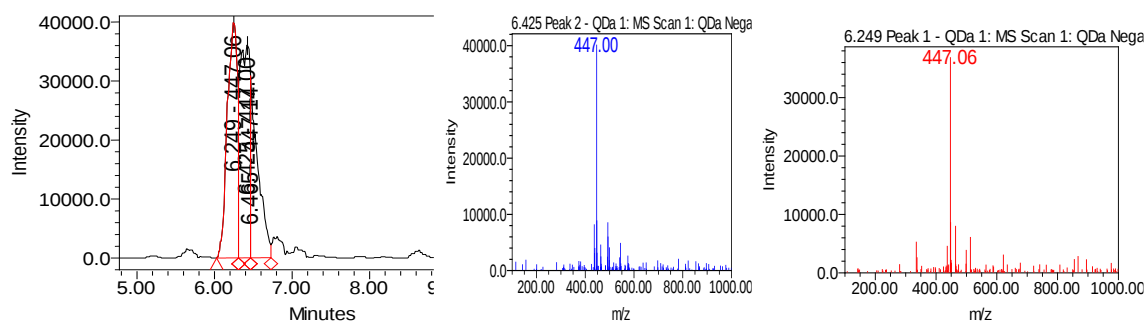
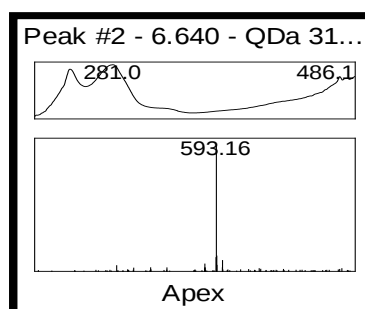
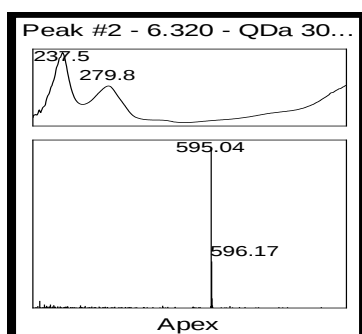
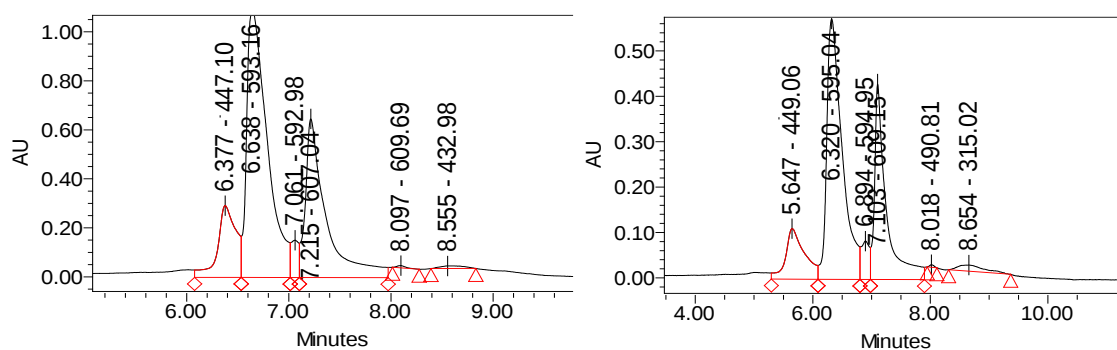


Figure 20. Substance 13 and 14 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H) and M/Z (M-H).

Substances 15 and 16, with ESI-MS - m/z 595.04 and 594.95[M+H] (593.16), were detected on the chromatogram at retention times of 6.320 and 6.894 min, respectively. The maximum absorption in the UV was found to be 279.8nm and 518 nm. The fragmentation resulted in m/z 286.89 (cyanidin). According to the METLIN compound mass database (<https://metlin.scripps.edu>), substance 15 corresponded to Cyanidin-3-O-Rutinoside, with an empirical formula of C₂₇H₃₁O₁₅ and molecular weight of 595.5 g/mol. The compound is represented by the following structure:

((2R,3R,4R,5R,6S)-2-[[[(2R,3S,4S,5R,6S)-6-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxychromenylium-3-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]methoxy]-6-methyloxane-3,4,5-triol). Substance 16 corresponded to Cyanidin-3-(6-trans-pcoumaroyl)glucoside with an empirical formula of C₃₀H₂₇O₁₃ and molecular weight of 595.5 g/mol. The compound is represented by the following structure:

(2R,3S,4S,5R,6S)-6-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxychromenylium-3-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl methyl (E)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoate.



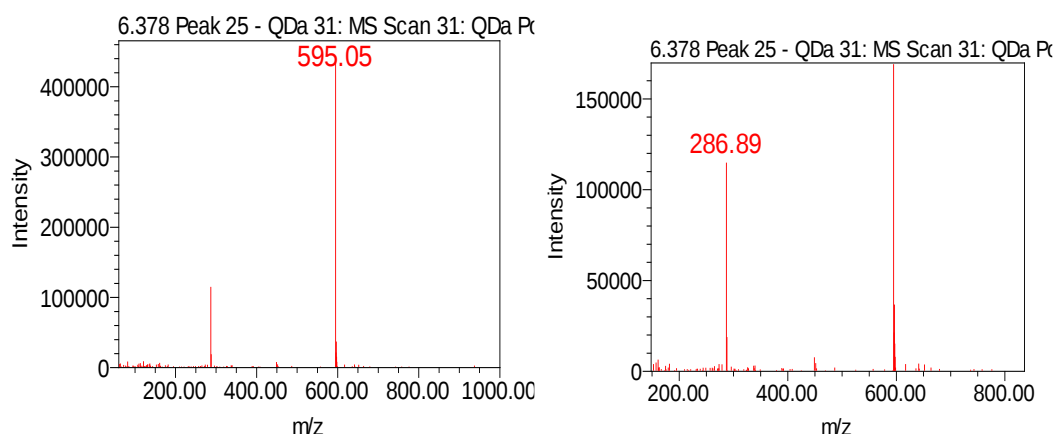


Figure 21. Substance 15 and 16 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H) and M/Z (M-H).

Substance 17 with ESI-MS - m/z 609.15 [M+H] (607.04) was detected on the chromatogram with a retention time of 7.103 min. The maximum absorption in the UV was found to be 279.8 nm and 518 nm, and the fragmentation result was m/z 300.91 (Peonidine). According to the METLIN compound mass database (<https://metlin.scripps.edu>), substance 17 corresponded to Peonidin 3-rutinoside with an empirical formula of $C_{28}H_{33}O_{15}+$ and a molecular weight of 609.6 g/mol ((2R,4S,5R)-2-[[[(3S,6S)-6-[5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)chromenylium-3-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]methoxy]-6-methyloxane-3,4,5-triol).

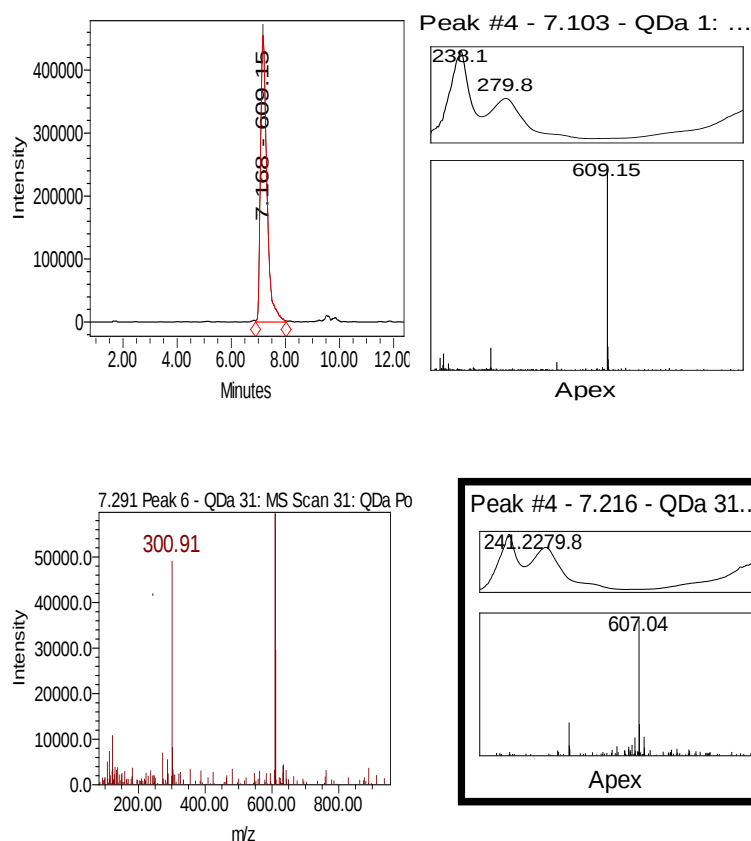


Figure 22. Substance 17 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H).

Substance 18, with ESI-MS - m/z 637.00[M+H]⁺, was detected on the chromatogram with a retention time of 8.391 min and absorption maxima at 279.8nm and 518nm. The result of fragmentation was m/z 331.09, corresponding to Malvidin. According to the METLIN compound database (<https://metlin.scripps.edu>), substance 18 is Malvidin-3-O-(6-p-coumaroyl)glucoside, with a molecular weight of 639.6 g/mol and empirical formula C₃₂H₃₁O₁₄⁺. The structure of the compound is ((2S,3R,4R,5S,6R)-6-[5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)chromenylium-3-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl)methyl (E)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoate.

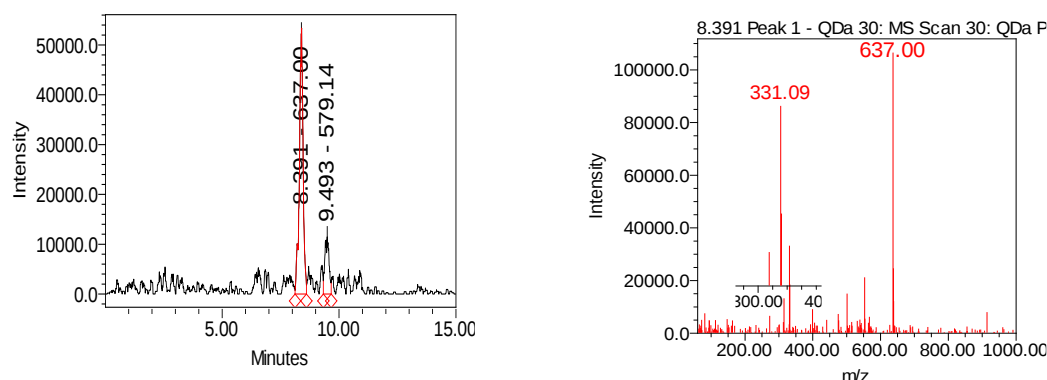


Figure 23. Substance 18 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M+H)⁺ and M/Z (M-H)⁺.

Six anthocyanin glycosides were identified (Plum fruit Anthocyane) using the UPLC-MS method

Table N7: Tkemali fruit Anthociane UPLC-PDA-MS characterization

#	Compound name	RT (min)	Molecular formule	[M-H] ⁺ (m/z)	Fragment	UV max. (nm)
8	Cyanidin	2.764	C ₁₅ H ₁₁ O ₆ ⁺	289.90		279.8; 519
9	Peonidin	6.006	C ₁₆ H ₁₃ O ₆ ⁺	300.91		282,9;518.3
10	Petunidin	8.511	C ₁₆ H ₁₃ O ₇	316.95		282,8;518.3
11	Malvidin	8.391	C ₁₇ H ₁₅ O ₇	331.95		282,7;518.4
12	Pelargonidin	7.827	C ₁₅ H ₁₁ O ₅	270.96		
13	Cyanidin-3-O-galactoside	6.229	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁ ⁺	449.08	286.98	279.8;518
14	Cyanidin-3-O-glucoside	6.425	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁ ⁺	449.4	286.98	279.8;518
15	Cyanidin-3-O-rutinoside	6.320	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₅ ⁺	595.04	286.98	279.8;518
16	Cyanidin-3-(6-trans-pcoumaroyl)glucoside	6.894	C₃₀H₂₇O₁₃⁺	594.95	286.98	279.8;518
17	Peonidin-3-O-rutinoside	7.103	C ₂₈ H ₃₃ O ₁₅ ⁺	609.15	300.91	279.8;518
18	Malvidin-3-O-para-kumaroil glucoside	8.391	C₃₂H₃₁O₁₄⁺	637.00	331.09	279.8; 518

For identification phenolic acids and flavonoid glycosides of tkemli fruits, ethyl acetate fractions of the alcohol extract of whole fruits were used. Detection was performed under both negative (ESI-MS)⁻ and positive (ESI-MS)⁺ ionization conditions.

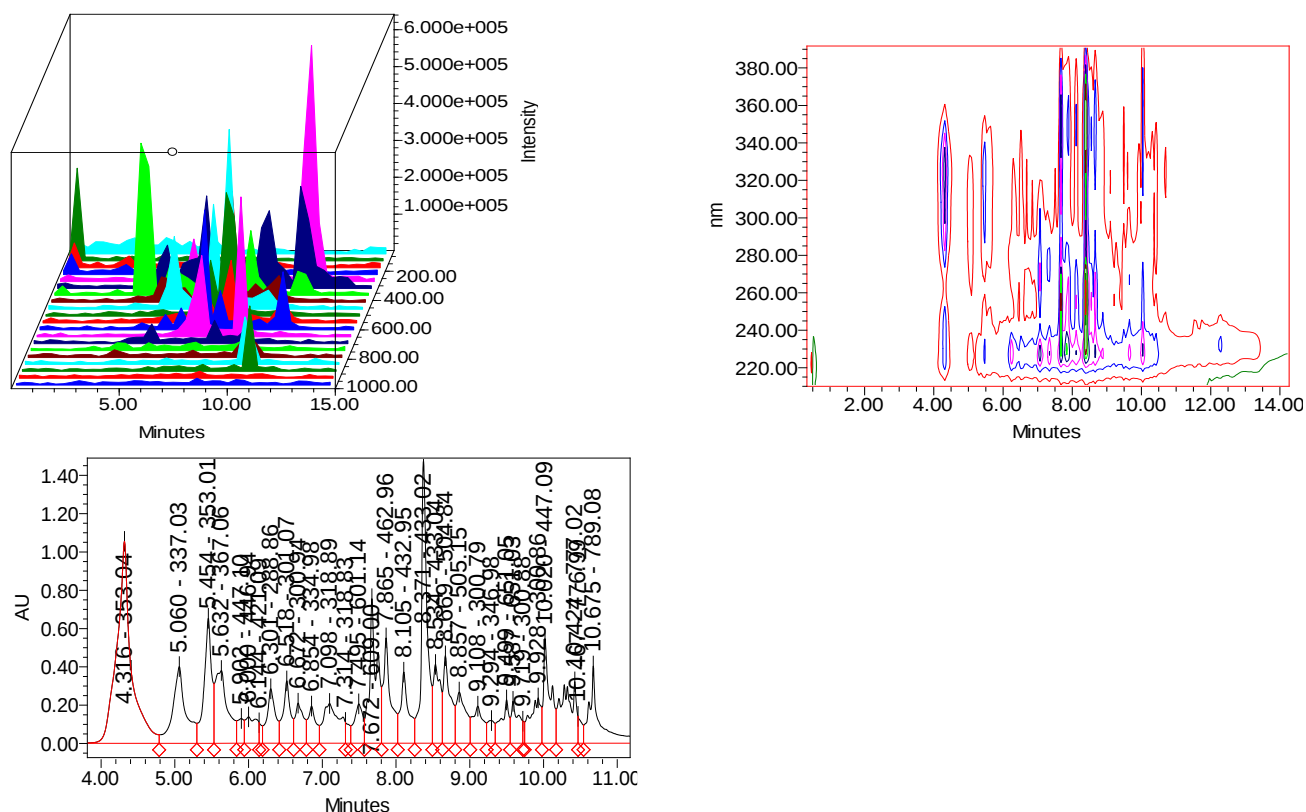
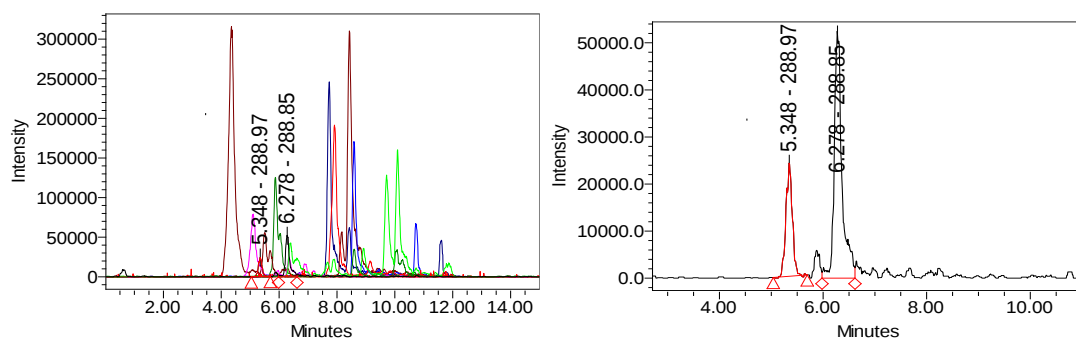


Figure 25. *Prunus cerasifera* Ehrh etilacetate fraction UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

The substances 19 and 20, with ESI-MS m/z values of 288.97 and 288.85[M-H], respectively, were detected with retention times of 5.348 min and 6.278 min, and an absorption maximum at 281.7 nm. According to the METLIN compound database (<https://metlin.scripps.edu>), substance 19 corresponded to Catechin with the molecular formula (MF) C₁₅H₁₄O₆ and molecular weight (MW) of 290.27 g/mol, namely (2R,3S)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol. Substance 20 is epi-Catechin with MF C₁₅H₁₄O₆ and MW of 290.27 g/mol, namely (2R,3R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol.



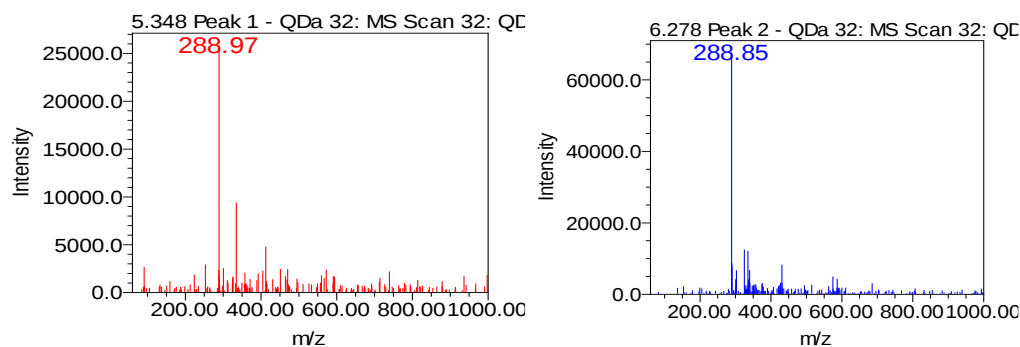


Figure 26. Substance 19,20 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Two substances, 21 and 22, with ESI-MS - m/z values of 300.84 and 300.91[M-H], were detected with retention times of 9.715 and 10.094 min, respectively, and an absorption maximum in the UV of 266.3 nm. Substance 21 was identified as quercetin with a molecular formula of $C_{15}H_{10}O_7$, a molecular weight of 302.23 g/mol, and an IUPAC name of 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxychromen-4-one. Substance 22 was not identified according to the METLIN compounds database (<https://metlin.scripps.edu>).

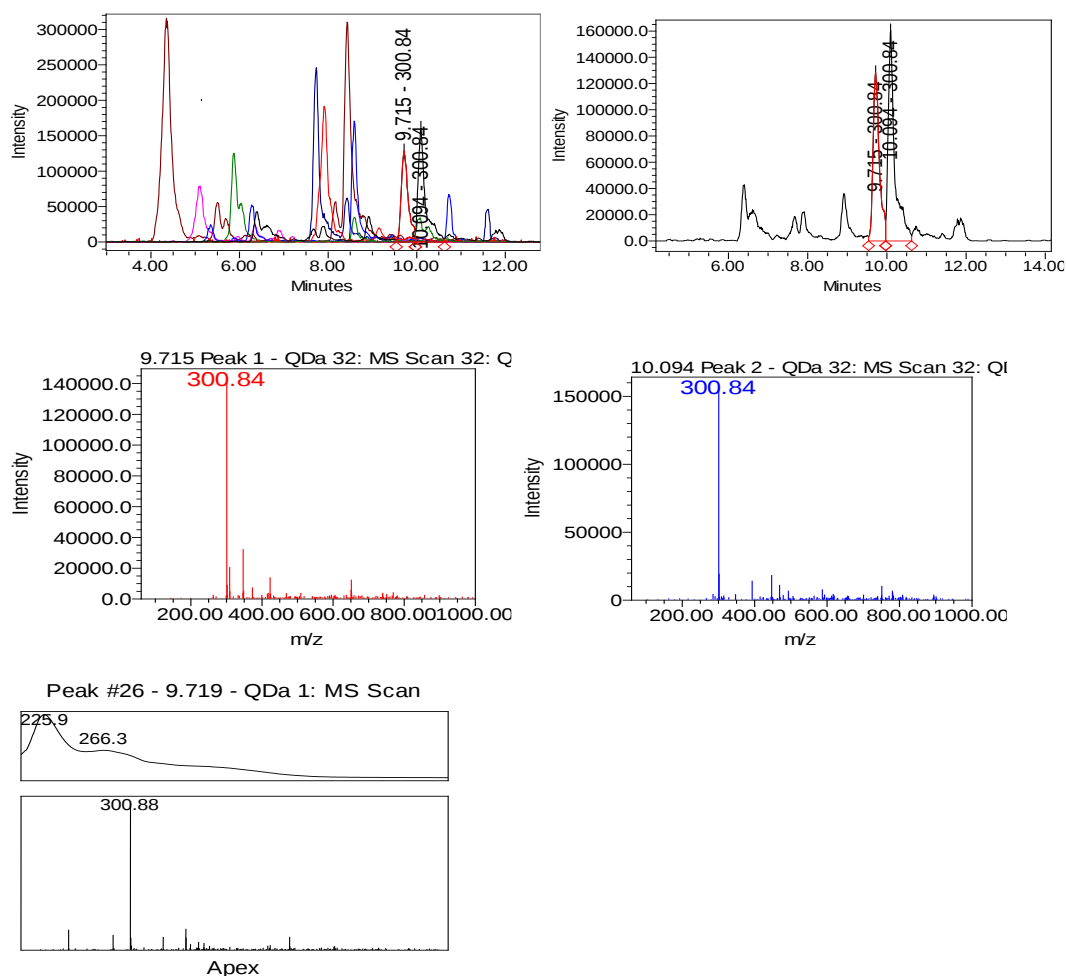


Figure 27. Substance 21;22 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substances 23 and 24, with ESI-MS m/z values of 430.92 and 431.02[M-H]⁻, were identified with retention times of 10.268 min and 10.801 min, respectively, and maximum UV absorption at 266.3 nm. According to the METLIN compounds database (<https://metlin.scripps.edu>), substance 23 was identified as Apigenin 7-O-glucoside with the molecular formula C₂₁H₂₀O₁₀ and molecular weight of 432.4 g/mol. Its IUPAC name is (5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-7-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxychromen-4-one. Substance 24, on the other hand, could not be identified

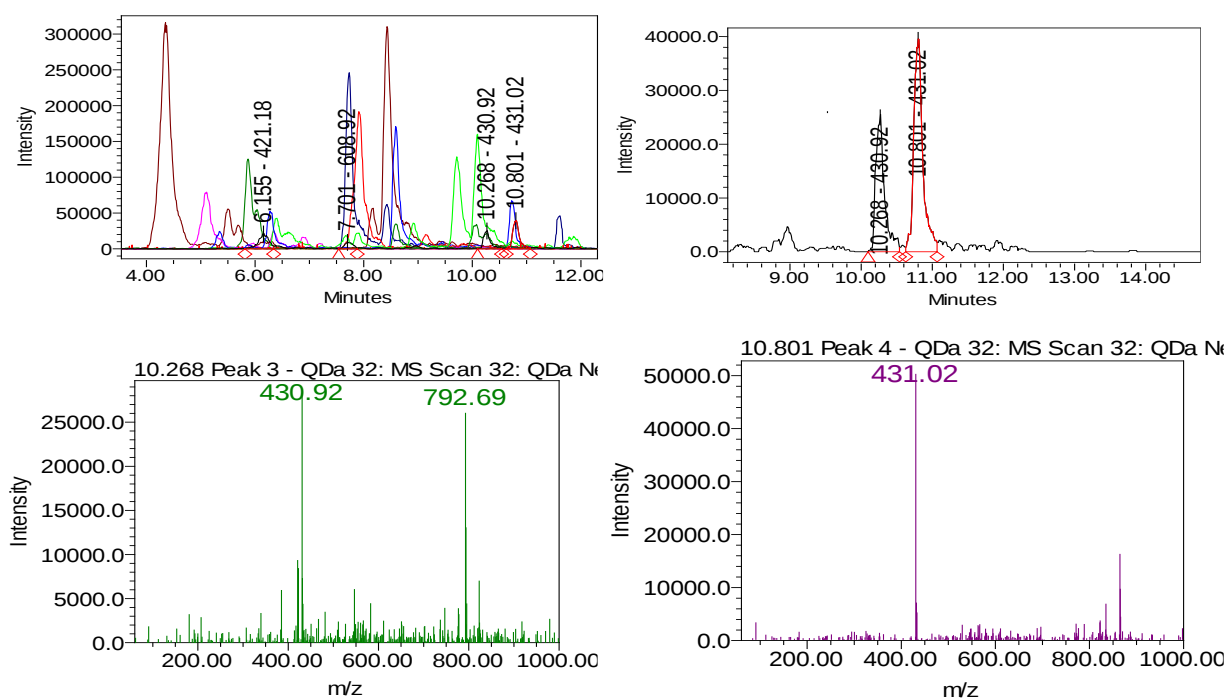


Figure 28. Substance 23;24 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substances 25 and 26, with ESI-MS - m/z 447.10 and 446.91[M-H]⁻, respectively, were detected with retention times of 5.869 min and 6.036 min, and maximum absorbances at 282.3 nm and 319.9 nm. According to the METLIN compounds database (<https://metlin.scripps.edu>), substance 25 corresponded to Luteolin 7-O-glucoside with MF C₂₁H₂₀O₁₁ and MW 448.4 g/mol. Its IUPAC name is 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-7-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxychromen-4-one. Substance 26 corresponded to Quercetin 3-ramnoside with MF C₂₁H₂₀O₁₁ and MW 448.4 g/mol. Its IUPAC name is 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-(3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl)oxychromen-4-one. MF: C₂₁H₂₀O₁₁; MW 448.4 g/mol.

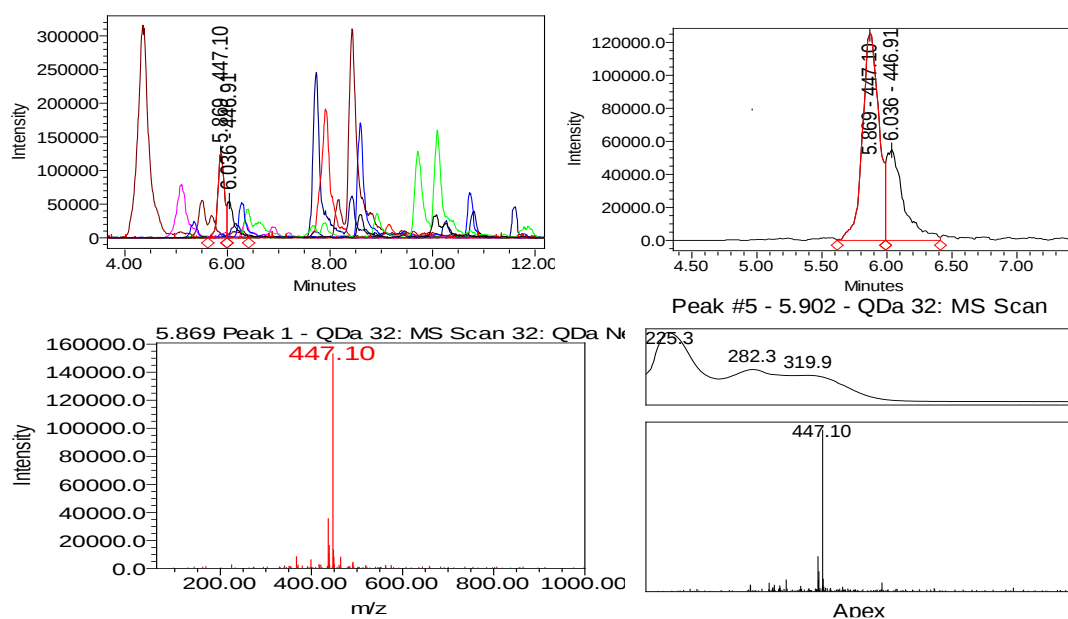


Figure 29. Substance 25;26 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 27 ESI-MS - m/z 608.94 [M-H] was identified with a retention time of 7.731 min and an absorption maximum in the UV at 254.6 nm and 351.6 nm. According to the METLIN compound database (<https://metlin.scripps.edu>), substance 27 corresponded to Rutin (Quercetin 3-rutinoside), with a molecular formula of $C_{27}H_{30}O_{16}$ and a molecular weight of 610.5 g/mol. Its IUPAC name is 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-[(2R,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxymethyl]oxan-2-yl]oxychromen-4-one

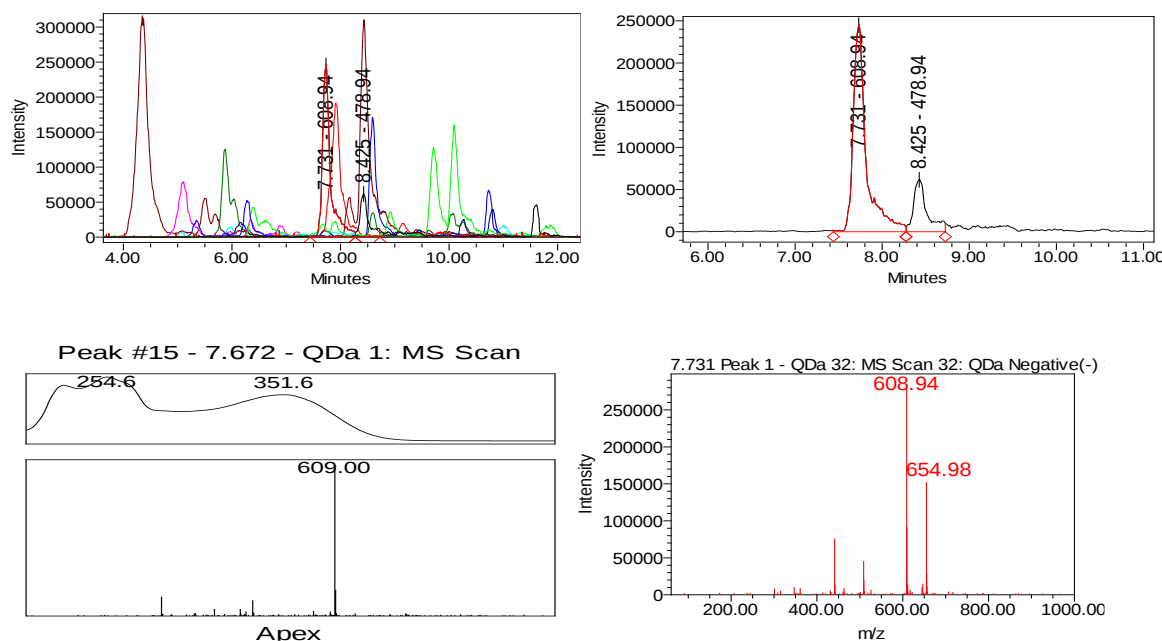


Figure 30. Substance 27 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 28 ESI-MS - m/z 462.97 [M-H] was identified with a retention time of 7.916 min and a fragment m/z of 300.94. Absorption maxima were observed in the UV spectrum at 254.6 nm and 352.2 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 28 is Quercetin-3-O-glucoside, with a molecular formula of $C_{21}H_{20}O_{12}$, a molecular weight of 464.4 g/mol, and an IUPAC Name of 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxychromen-4-one.

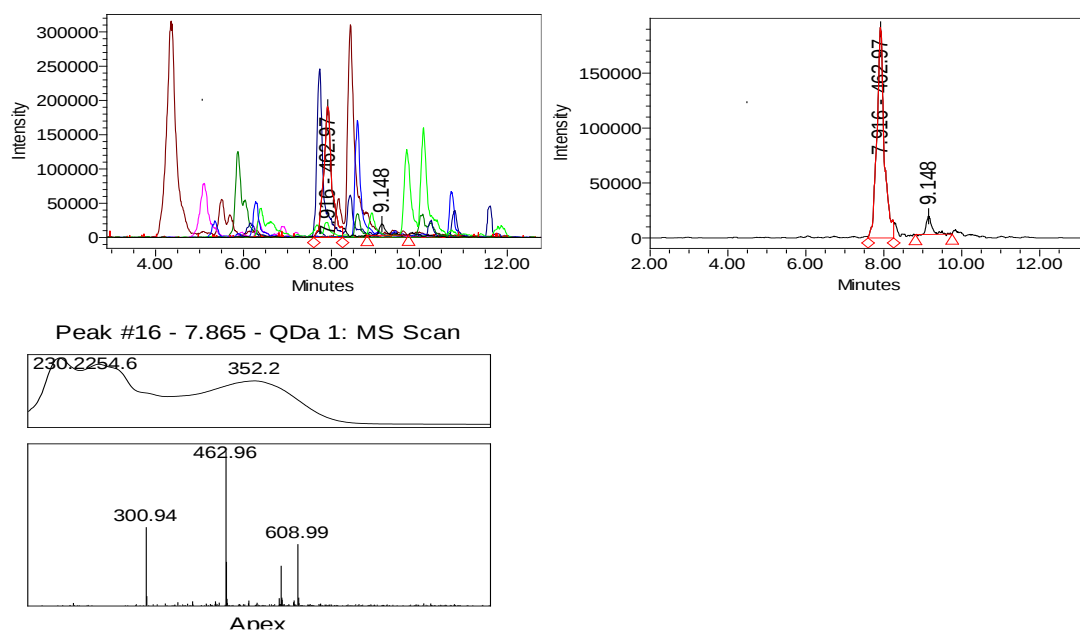


Figure 31. Substance 28 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substances 29 and 30, ESI-MS- m/z 432.96 and 478.94 (432.96) [M-H], were identified with retention times of 8.164 min and 8.431 min, respectively, and absorption maxima in the UV spectrum at 253.4 nm and 352.2 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), Substance 29 corresponds to Quercetin-3-O-arabinoside, with a molecular formula of $C_{20}H_{18}O_{11}$, a molecular weight of 434.3 g/mol, and an IUPAC Name of 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[(2R,3S,4R,5R)-3,4,5-trihydroxyoxanyl]oxychromen-4-one. Substance 30 is Quercetin-3-D-xyloside, with a molecular formula of $C_{20}H_{18}O_{11}$, a molecular weight of 434.3 g/mol, and an IUPAC Name of 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-(3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl)oxychromen-4-one

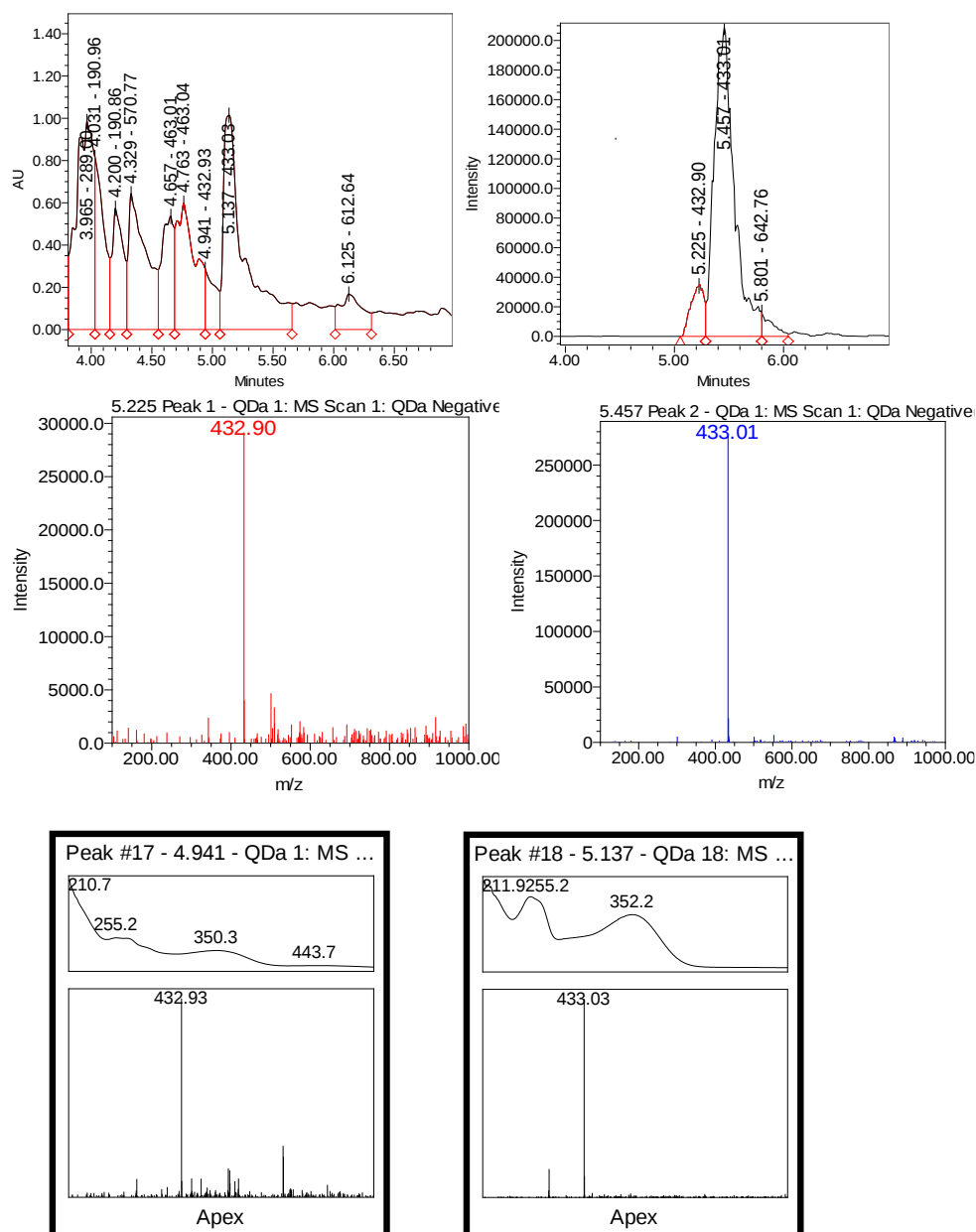


Figure 32. Substance 29;30 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 31 ESI-MS- m/z 576.85[M-H] was identified with a retention time of 11.004 min and an absorption maximum in the UV spectrum at 278 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 31 corresponds to Procyanidin B1 with a molecular formula of $C_{30}H_{26}O_{12}$, a molecular weight of 578.5 g/mol, and an IUPAC Name of (2R,3S)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-8-[(2R,3R,4R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-3,4-dihydro-2H-chromen-4-yl]-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol.

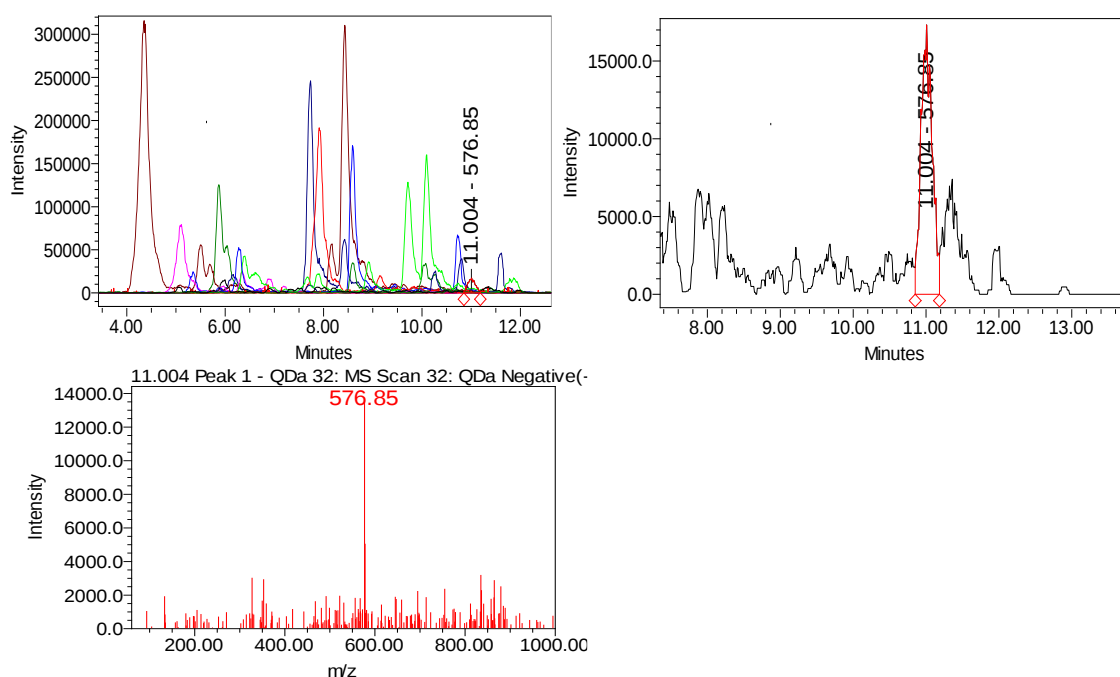


Figure 33. Substance 31 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 32 with m ESI-MS /z 864.81[M-H] was identified with a retention time of 10.732 min and an absorption maximum in the UV at 276.3 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), Substance 32 corresponds to Procyanidin C1 with a molecular formula of C₄₅H₃₈O₁₈, a molecular weight of 866.8 g/mol, and an IUPAC Name of (2R,3R,4S)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-4-[(2R,3R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-3,4-dihydro-2H-chromen-8-yl]-8-[(2R,3R,4R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-3,4-dihydro-2H-chromen-4-yl]-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol

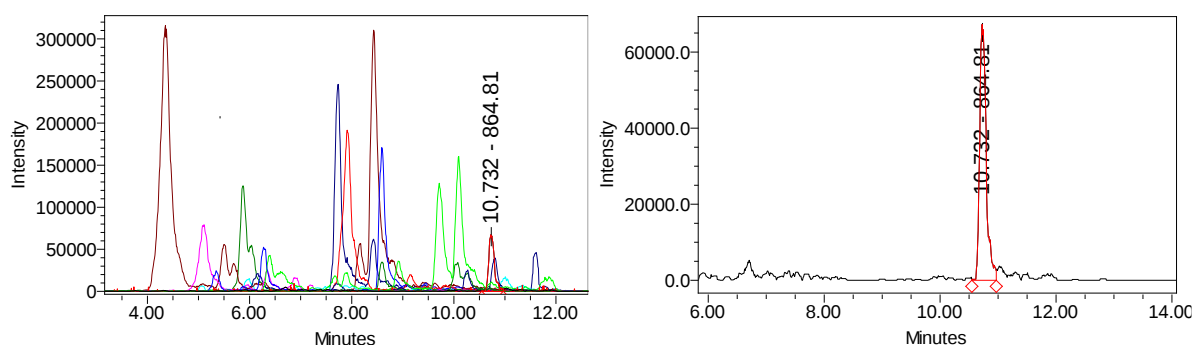


Figure 34. Substance 32 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 33 with ESI-MS m/z 337.06[M-H] was identified with a retention time of 5.101 min and an absorption maximum in the UV at 310.6 nm. According to the METLIN compounds mass base (<https://metlin.scripps.edu>), substance 33 corresponds to 3-p-coumaroylquinic acid, with a molecular formula of C₁₆H₁₈O₈, a molecular weight of 338.31 g/mol, and an IUPAC Name of (1R,3R,4S,5R)-1,3,4-trihydroxy-5-[(E)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxycyclohexane-1-carboxylic acid.

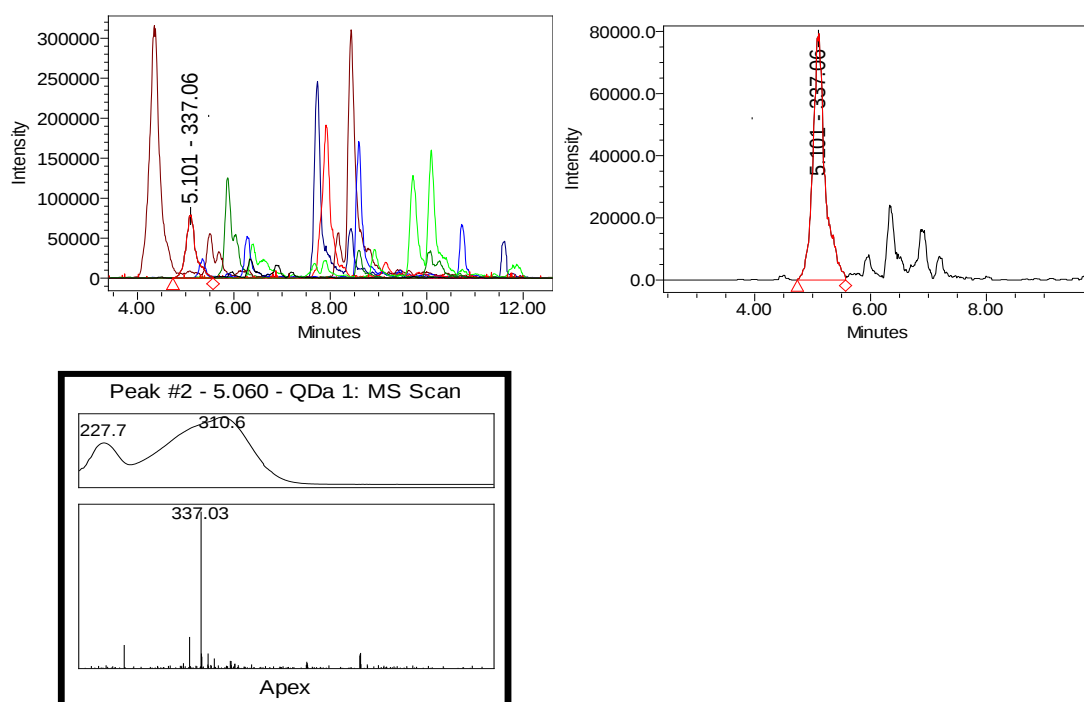
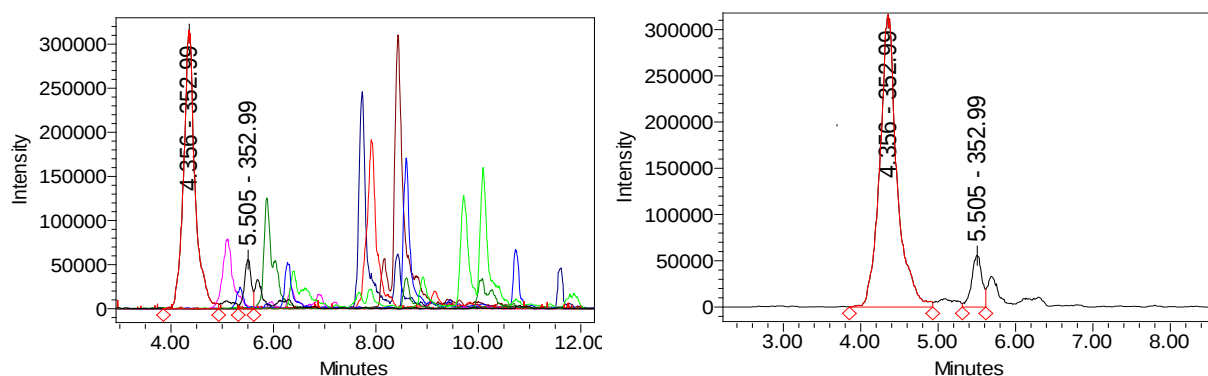


Figure 35. Substance 33 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substances 34 and 35, with ESI-MS- m/z 353.04 and 353.01[M-H], respectively, were identified with retention times of 4.316 and 5.454 minutes, and maximum absorption in the UV at 324.9 nm and 324.2 nm, respectively. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 34 is Neochlorogenic acid, with a molecular formula of $C_{16}H_{18}O_9$, a molecular weight of 354.31g/mol, and an IUPAC Name of (1R,3R,4S,5R)-3-[(E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxy-1,4,5-trihydroxycyclohexane-1-carboxylic acid. Substance 35 is Chlorogenic Acid, with the same molecular formula, molecular weight, and a slightly different IUPAC Name of (1S,3R,4R,5R)-3-[(E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxy-1,4,5-trihydroxycyclohexane-1-carboxylic acid.



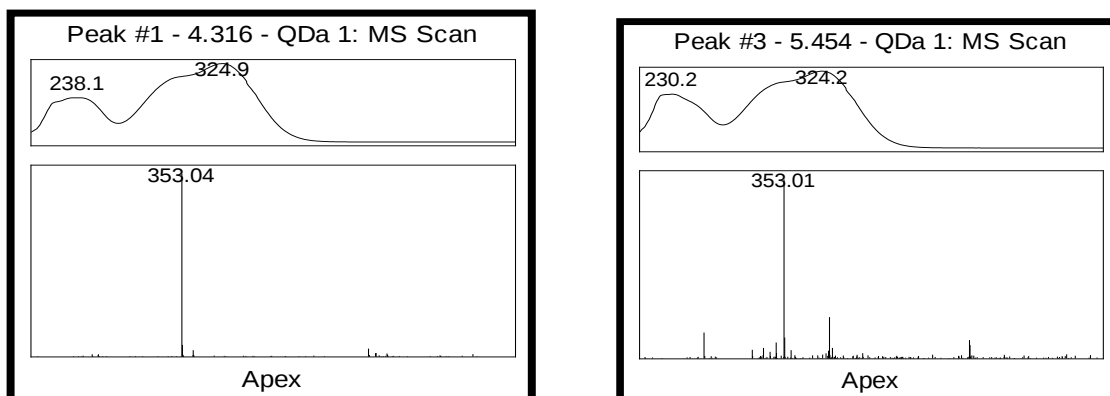


Figure 36. Substance 34;35 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 36 ESI-MS - m/z 227.00 [M-H] (229.04) was detected at retention times of 5.321 (7.852) min, with absorption maxima in the UV at 255.2 and 351.6 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 36 is Resveratrol with a molecular formula of MF: C₁₄H₁₂O₃ and molecular weight of 228.24 g/mol. Its IUPAC name is 5-[(E)-2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl]benzene-1,3-diol.

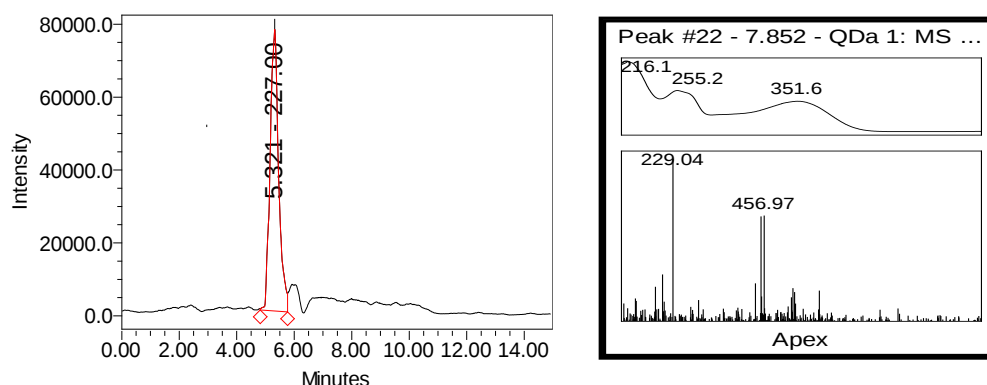


Figure 37. Substance 36 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 37 ESI-MS-m/z 296.91[M-H] was identified with a retention time of 6.081 min and an absorption maximum in the UV of 282.3 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 37 is Hexosyl-malic acid with a molecular formula of C₁₀H₁₈O₁₀ and a molecular weight of 296 g/mol.

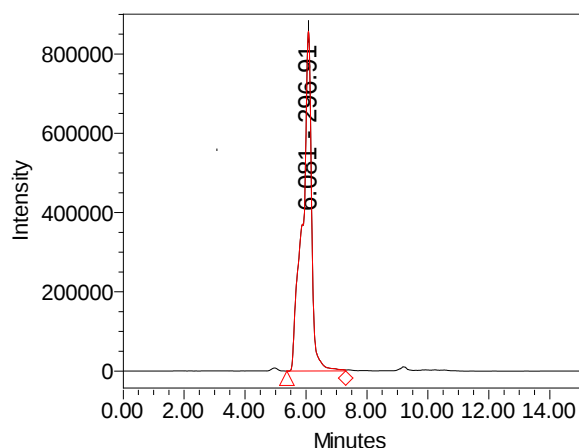


Figure 38. Substance 37 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 38 ESI-MS - m/z 334.98 [M-H] was detected with a retention time of 4.634 min and an absorption maximum in the UV of 268.7 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 38 is isomeric caffeoylshikimic acids with a molecular formula of $C_{10}H_{18}O_{10}$ and a molecular weight of 336.29 g/mol. The IUPAC name of the compound is (3R,4R,5R)-5-[(E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxy-3,4-dihydroxycyclohexene-1-carboxylic acid.

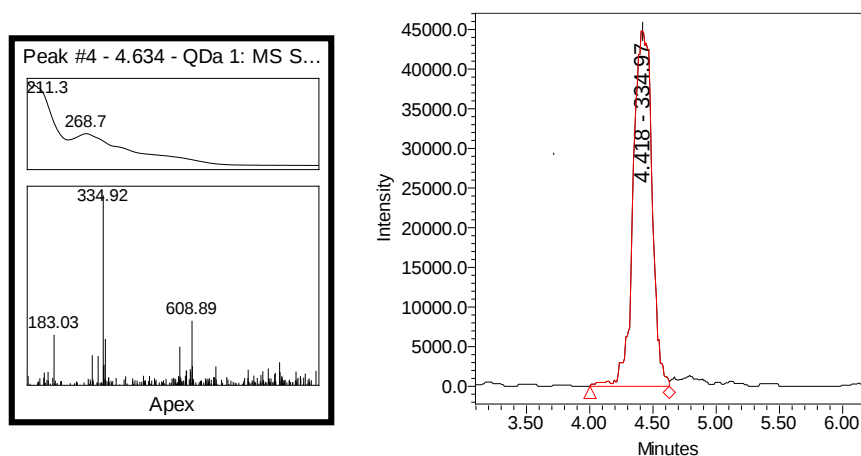


Figure 39. Substance 38 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 39, with ESI-MS - m/z 340.98 [M-H], was detected with a retention time of 5.606 min and an absorption maximum in the UV at 311.2 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 39 is identified as Caffeic acid hexoside with the molecular formula MF: $C_{15}H_{18}O_9$, molecular weight MW: 342.30 g/mol, and IUPAC Name: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-[[[(2Z)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxy]-6-(hydroxymethyl)oxane-3,4,5-triol.

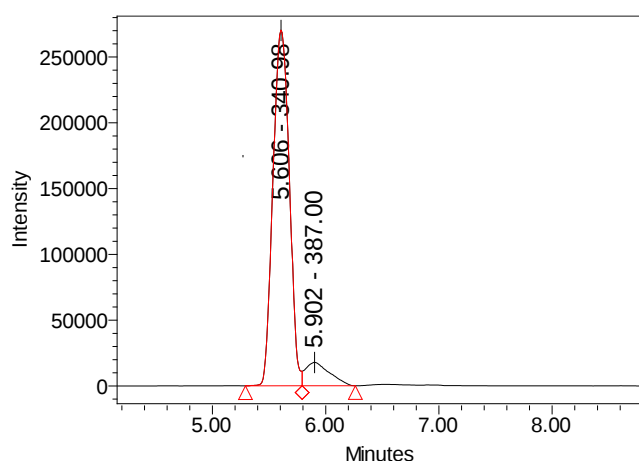


Figure 40. Substance 39 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 40 ESI-MS - m/z 180.82[M-H] was detected with a retention time of 9.040 min and an absorption maximum at 212.5 nm in the UV. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 40 is a hexose sugar alcohol with the molecular formula $C_6H_{14}O_6$ and molecular weight of 180.02 g/mol.

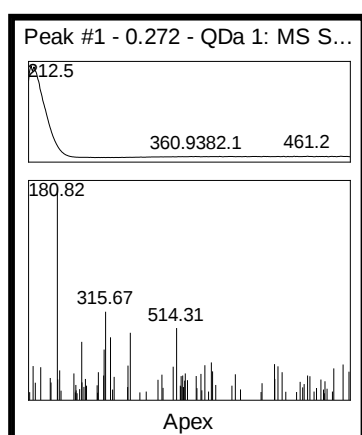


Figure 41. Substance 40 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 41 with ESI-MS m/z 366.97 [M-H] was detected with a retention time of 3.414 min and an absorption maximum in the UV at 324.9 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 41 is 4-Feruloylquinic Acid with a molecular formula of $C_{17}H_{20}O_9$ and a molecular weight of 368.3 g/mol. Its IUPAC name is (3R,5R)-1,3,5-trihydroxy-4-[(E)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-enoyl]oxycyclohexane-1-carboxylic acid.

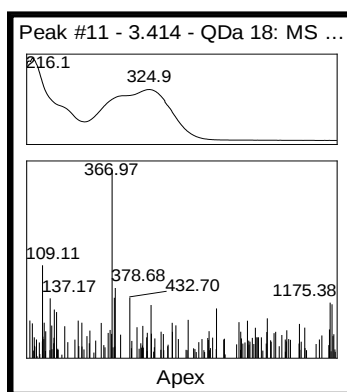


Figure 42. Substance 41 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substances 42 and 43 were detected with ESI-MS- m/z 655.49 and 655.34[M-H] (300.70), respectively, and were found to have retention times of 6.896 and 7.439 min, as well as an absorption maximum in the UV at 324.2 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substances 42 and 43 are isomeric forms of Coumaroyl(tetraacetyl)-dihexsosite, with a molecular formula of $C_{29}H_{36}O_{17}$ and a molecular weight of 656 g/mol.

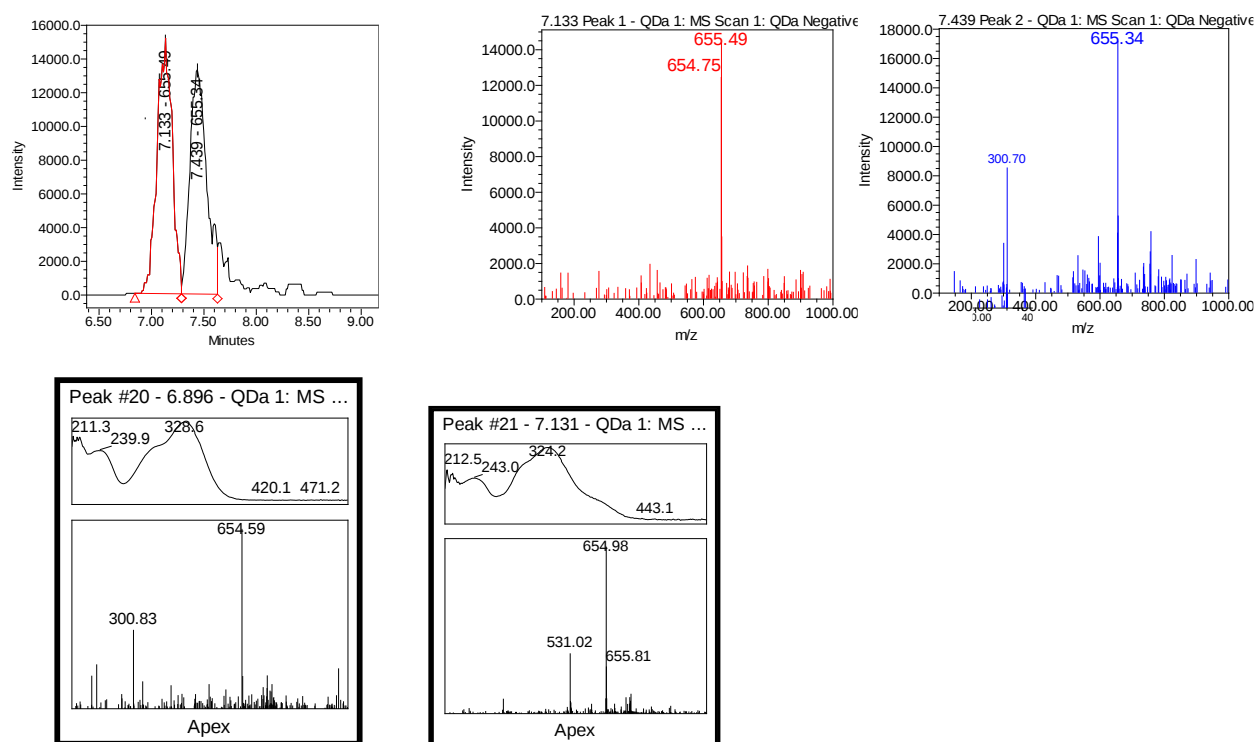


Figure 43. Substances 42;43 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 44 ESI-MS - m/z 651.22 [M-H] was detected with a retention time of 6.466 min and an absorption maximum in the UV of 325.5 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 44 is Quercetin-3-O-(acetyl)rutinoside with a molecular formula of $C_{29}H_{34}O_{17}$ and a molecular weight of 652 g/mol.

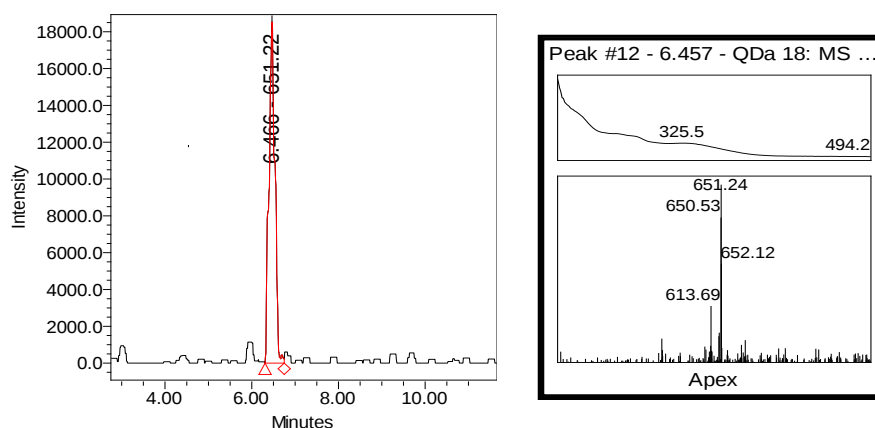


Figure 44. Substance 44 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 45 ESI-MS- m/z 505[M-H] was identified with a retention time of 6.466 min and absorption maxima in the UV of 254.6 and 352.2 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 45 is Quercetin-3-O-(acetyl)-hexoside with a molecular formula of $C_{23}H_{22}O_{13}$ and a molecular weight of 506 g/mol.

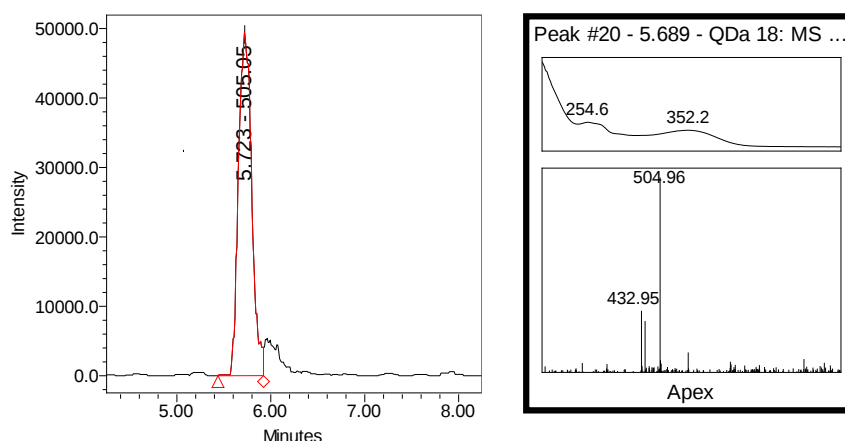


Figure 45. Substance 45 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substances 46 and 47 ESI-MS - with m/z values of 613.08 and 613.39 (300.70) [M-H], respectively, were detected with retention times of 5.737 and 5.942 min, and an absorption maximum in the UV of 268.1 and 267.5 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substances 46 and 47 are isomeric forms of Coumaroyl(triacetyl)-dihexoside, with the molecular formula $C_{27}H_{24}O_{16}$ and molecular weight of 614 g/mol. Substances 46 and 47 [M-H] - with m/z values of 613.08 and 613.39 (300.70), respectively, were detected with retention times of 5.737 and 5.942 min, and an absorption maximum in the UV of 268.1 and 267.5 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substances 46 and 47 are isomeric forms of Coumaroyl(triacetyl)-dihexoside, with the molecular formula $C_{27}H_{24}O_{16}$ and molecular weight of 614 g/mol.

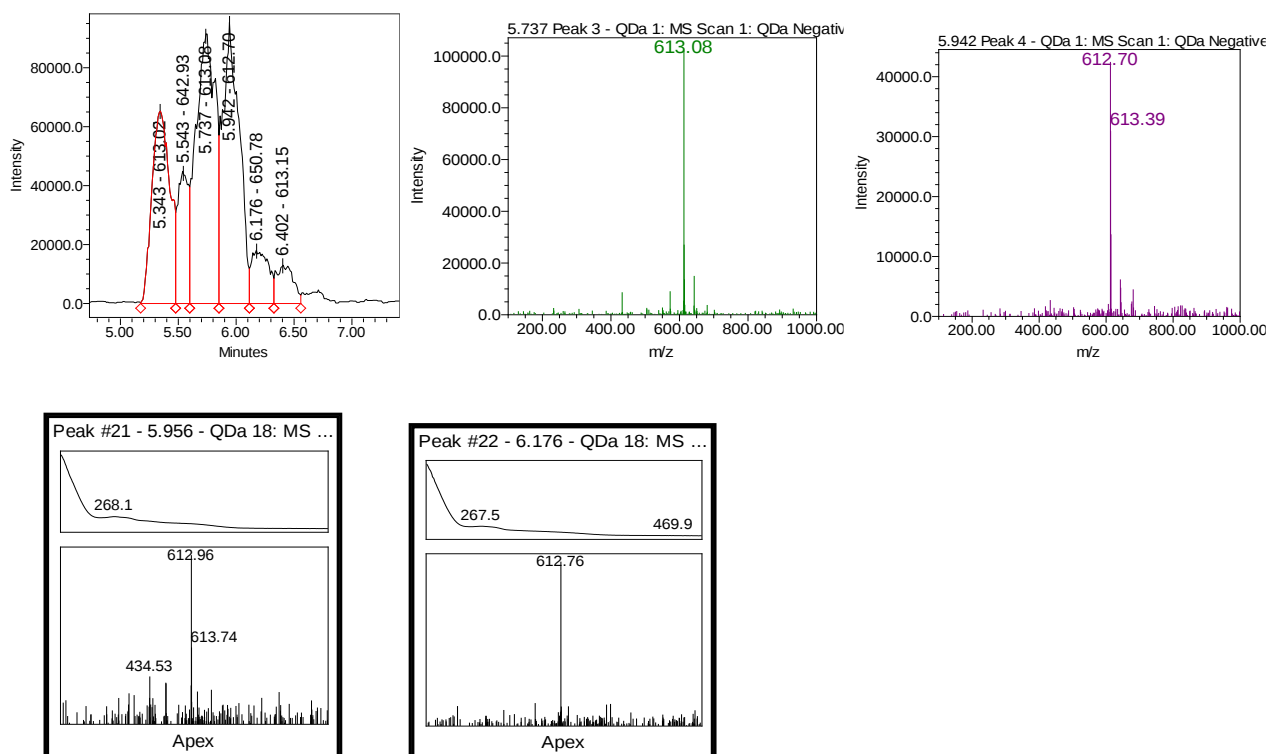


Figure 46. Substance 46;47 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 48 ESI-MS - m/z 559.00 [M-H] was detected with a retention time of 4.261 min and an absorption maximum in the UV of 310.0 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 48 is an isomeric form of feruloyl-(acetyl)-hexose-hexoside with the molecular formula $C_{24}H_{32}O_{15}$ and a molecular weight of 560 g/mol.

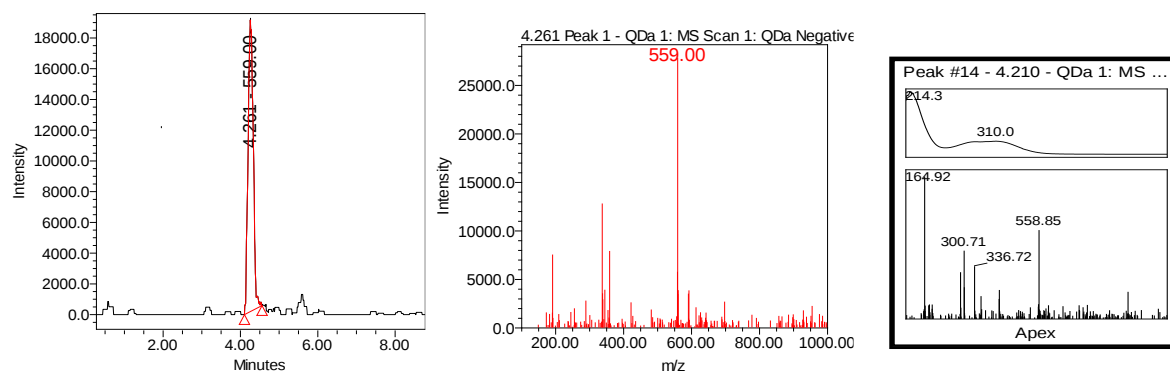


Figure 47. Substance 48 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 49 with ESI-MS ion at m/z 162.96[M-H] was detected with a retention time of 3.587 min and an absorption maximum in the UV at 316.8 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 49 is identified as p-Coumaric acid with a molecular formula of $C_9H_8O_3$ and a molecular weight of 164.16 g/mol.

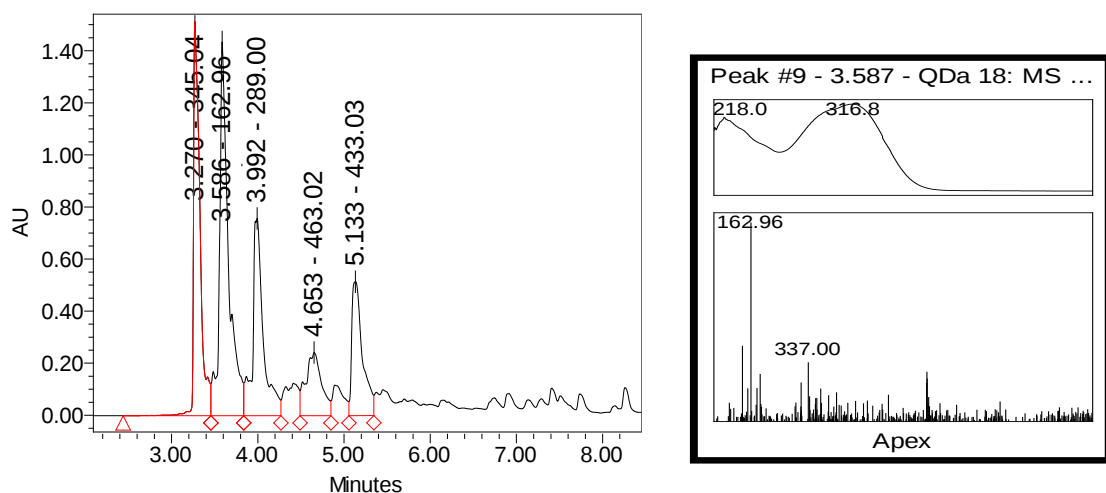


Figure 48. Substance 49 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Substance 50 [M-H] - m/z 366.97 was detected with a retention time of 3.414 min and an absorption maximum in the UV of 324.9 nm. According to the mass base of METLIN compounds (<https://metlin.scripps.edu>), substance 50 is feruloyl-quinic acid, with the molecular formula $C_{17}H_{20}O_9$ and a molecular weight of 367.1 g/mol.

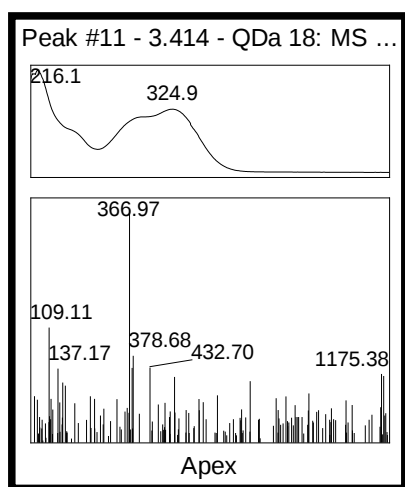


Figure 49. Substance 50 UPLC-PDA- MS chromatogram M/Z (M-H).

Table 8: UPLC-MS characterization, LC-ESI MS negative and positive analysis of phenolic compounds of *Prunus cerasifera* Ehrh

Compound	Name	RT (min)	Molecular formula	m/z (M-H ⁺) ⁻	Fragment	UV max. (nm)
19	Catechin	5.348	C ₁₅ H ₁₄ O ₆ ,	288.97		281.7
20	Epicatechin	6.278	C ₁₅ H ₁₄ O ₆ ,	288.85		281.7
21	Quercetine	9.715	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	300.84		266.3
22	Compound 22	10.094	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	300.84		266.3
23	apigenin 7-glucoside	10.268	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	430.92		266.3
24	compound 24	10.801	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	431.02		266.3
25	Luteolin-7-glucoside	5.869	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.10		282.3
26	Quercetin 3-ramnoside	6.036	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	446.91		319.9
27	Rutin (Querceti-3-rutinoside)	7.731	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	608.94		254.6; 351.6
28	Quercetin-3-O-glucoside	7.916	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	462.97		254.6; 352.2
29	Quercetin-3-O-arabinoside	5.225	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	432.90		253.4
30	Quercetin-3-D-xyloside	5.457	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	433.01		352.2
31	procyanidin B1	11.004	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	576.85		278
32	procyanidin C1	10.732	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	864.81		276.3
33	Coumaroyl-quinic acid	5.101	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	337.06		310.6
34	Neochlorogenic acid	4.316	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.04		324.9
35	Chlorogenic acid	5.454	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.01		324.2
36	Resveratrol		C ₁₄ H ₁₂ O	227.24 (-) 229.09 (+)		282.3
37	Hexosyl-malic acid	6.081	C ₁₀ H ₁₈ O ₁₀	296.91		282.3
38	caffeoylshikimic acids	4.634	C ₁₀ H ₁₈ O ₁₀	334.98		268.7
39	Caffeic acid hexoside	5.606	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	340.98		311.2
40	Hexose sugar alcohol (Sorbitol)	9.040	C ₆ H ₁₄ O ₆	180.82		212.5
41	feruloylquinic acids	3.414	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	366.97		324.9
42	Coumaroyl(tetraacetyl)-dihexsosite isomer	6.896	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₇	655.16		324.2
43	Coumaroyl(tetraacetyl)-dihexsosite isomer	7.439	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₇	655.26	300.7	324.2
44	Quercetin-3-O-(acetyl)-rutinoside	6.466	C ₂₉ H ₃₄ O ₁₇	651.22		325,5
45	Quercetin-3-O-(acetyl)-hexoside	6.466	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃	505.1		352.2
46	Coumaroyl(triacetyl)-dihexsosite isomer	5.608	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₆	613.01		268.1
47	Coumaroyl(triacetyl)-dihexsosite isomer	6.103	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₆	613.04		267.5
48	feruloyl-(acetyl)-hexose-hexoside isomer	4.261	C ₂₄ H ₃₂ O ₁₅	558.79		310.0
49	<i>p</i> -Coumaric acid	3.587	C ₉ H ₈ O ₃	164.16		316.8
50	feruloil-quinic acid	3.414	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	366.97		324.9

4. The study of cations in the juice of fruits of some varieties and types of *Prunus cerasifera* Ehrh using a conductometric detector.

The cations present in the juice of *Prunus cerasifera* Ehrh fruit were studied using the chromatographic method with a conductometric detector. The experiment was carried out using an isocratic HPLC pump -Waters 1515 and a detector (Waters 432 - Conductivity). The chromatographic column IC-PakCationMD was used with an eluent of 3 mM HNO₃/0.1 mM EDTA and an eluent conductivity of 1250 ± 50 μ S. The base sensitivity was set at 2000 μ S, the integrator sensitivity at 0.01 μ S, and the column temperature at 35°C, with negative polarity. Prior to injection, analytical samples were precipitated in a 1:1 ratio with 96% ethyl alcohol to precipitate pectin. After centrifugation, deionized water was added to the sample in a 1:10 ratio (dilution factor F = 20) and filtered through a 0.45 μ m filter.

In order to identify the components obtained and determine the quantitative content of compounds by building calibration curves, the following standards were used:

lithium hydroxide monohydrate (Li⁺), sodium chloride (Na⁺), ammonium chloride (NH₄⁺), potassium chloride (K⁺), magnesium hydrate(Mg²⁺), calcium nitrate tetrahydrate (Ca²⁺), strontium nitrate tetrahydrate (Sr²⁺), barium chloride dihydrate (Ba²⁺) (FisherScientific), EDTA (Serva).

Lithium calibration curve formula $Y = 3.55e+005 X - 7.26e+003$

Sodium calibration curve formula $Y = 1.44e+005 X + 9.50e+004$

Ammonia calibration curve formula $Y = 1.65e+005 X + 1.21e+005$

Potassium calibration curve formula $Y = 7.79e+004 X + 6.01e+004$

Magnesium calibration curve formula $Y = 2.97e+005 X + 2.76e+005$

Calcium calibration curve formula $Y = 1.28e+005 X + 2.28e+005$

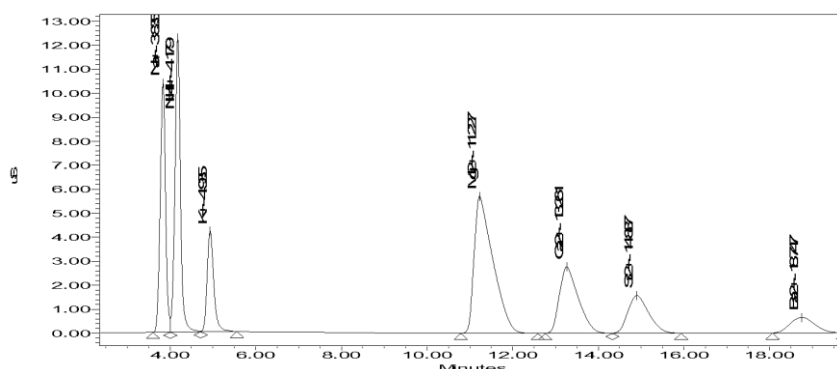


Figure 50. Standard chromatogram and spectral characteristics of minerals

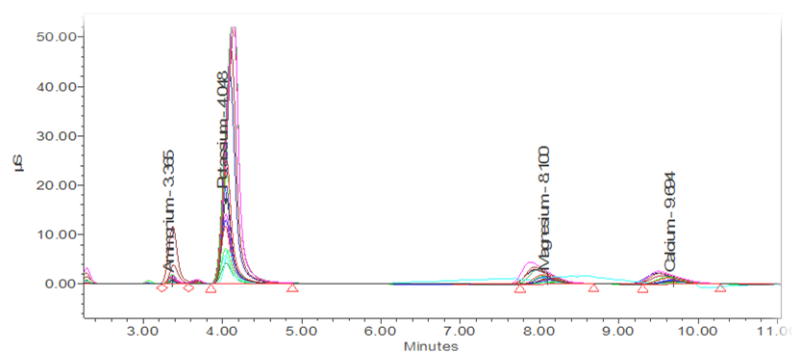


Figure 51 Characteristic chromatogram of cations of *Prunus cerasifera* Ehrh juice

Table:9: **Cations of *Prunus cerasifera* Ehrh juice**

Sample Name	Ammonium	Potassium	Magnesium	Calcium
Gazafkhulis merckhali	0,684±0.020	107,703±4.092	3,492±0.132	8,256±0.280
Akhalcikhura	0,949±0.030	32,12±1.284	0,67±0.023	1,422±0.051
Mirabela	0,442±0.015	13,046±0.391	0,87±0.029	0,108±0.004
Adjaruli vardisferi	1,209±0.041	155,11±4.963	3,433±0.123	4,305±0.172
Wild red tkemali(Khulo)	2,859±0.102	136,537±4.6422	4,308±0.163	7,886±0.252
Ajanis Ungrula	0,221±0.008	36,939±1.329	0,874±0.034	1,313±0.044

The chromatograms revealed the presence of at least 4 main cations, namely ammonium, potassium, magnesium, and calcium. The samples of *Prunus cerasifera* Ehrh were found to be predominantly rich in potassium cations.

Chapter 5. Compounds of lipid nature of *Prunus cerasifera* Ehrh's stone.

The composition of carboxylic acids in *Prunus cerasifera* Ehrh's stones was studied using a gas-liquid chromatograph (TRACE™ 1310 Gas Chromatograph - Thermo Scientific). Chromatography was performed on an SGE BPX5 Capillary GC Column, which was 30 m long, 0.25 mm in diameter, and had a stationary phase particle size of 0.25 µm. The column contained 5% phenylpolysilphenylenesiloxane. Extraction was carried out using hexane until the complete removal of fatty and pigment compounds. The resulting mass was dried in an oven at 70°C until constant weight was achieved. It was determined that lipids constitute 40-45% of the mass.

To perform gas-liquid chromatography of fats, esterification (the conversion of fats to esters) was necessary. To achieve this, the fats were pre-filtered to remove mechanical impurities. After filtration, they were centrifuged, and then 0.5 ml of a 2N 96% alcoholic solution of KOH (either ethanol or methanol) was added to the supernatant. Next, 10 ml of hexane was added, bringing the total volume to 11.5 ml. The mixture was stirred until completely dissolved (at least 30 seconds) and centrifuged for 10 minutes at 1000 rpm.

1 μ L test sample was injected via a 1.0 μ L microsyringe manufactured by SGE Analytical Science from the upper fraction of the sample. The mobile phase used in chromatography was helium at a rate of 0.700 mL/min. The injector temperature was set at 250°C and the sample was introduced into the column, which was divided into a helium flow at a ratio of 1:100.

Chromatography was performed in three stages using a temperature gradient. Initially, chromatography was carried out at 140°C for 4 minutes. In the second stage, the temperature was increased to 220°C at a rate of 20°C/min and held for 16 minutes. Finally, in the third stage, the temperature was raised to 300°C at a rate of 7°C/min and held for 7 minutes. The chromatography temperature regime is illustrated in Figure 10. The entire chromatography process took 42.43 minutes. The quantitative content of carboxylic acids was determined by calculating the peak area in percentage, with an accuracy of 0.01%.

The identification of components obtained through chromatography was carried out using a sample of known composition, as well as standard compounds, and was compared with literature data to determine the specific composition of carboxylic acids in tkemali seed oil. The results of the analysis are presented in the chromatogram (Fig.52).

Chromatographic studies have shown that the oil obtained from the *Prunus cerasifera* Ehrh's stones contains up to thirteen fatty acids, namely: C 16-palmitic acid, C 17-heptadecanic acid, C 18-linolenic acid (C18: 2n6c), cis-linolenic cid (omega- 6), oleic acid (C18:1n9c), elaidic acid (C18:1n9t), stearic acid (C18:0) (Table №10).

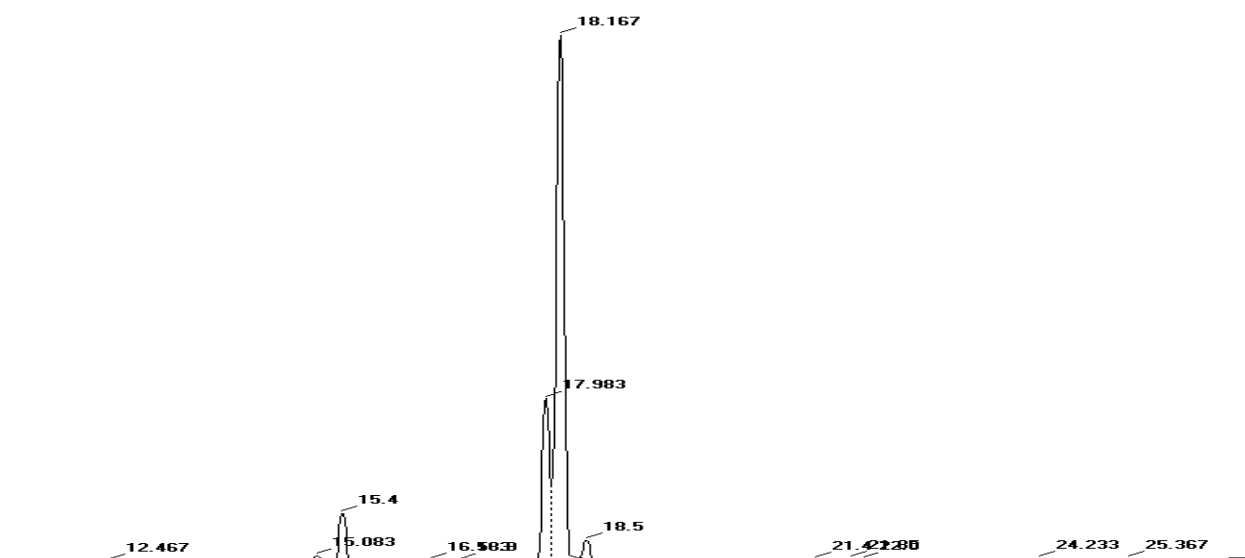


Figure 52. Gas-liquid chromatogram of lipid methyl esters.

Table №10:Component composition of carboxylic acids.

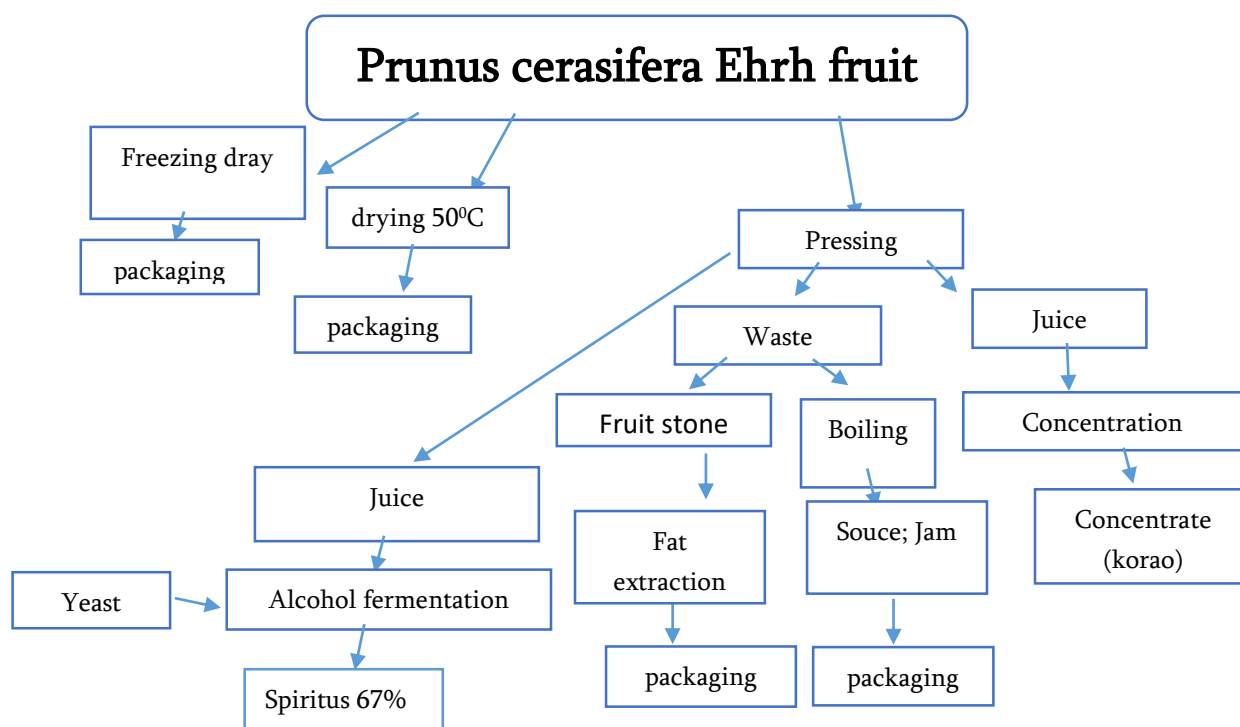
Peak	Component name	Retention time (min)	area %
1	Tetradecanoate acid methyl ester (C14:0)	12,467	0.022±0.001
2	Palmitoleic acid methyl ester (C16:1)	15,083	0.563±0.015
3	Palmitic acid methyl ester (C16:0)	15,400	5.199±0.135
4	Heptadecanoic acid methyl ester (C17:1)	16,533	0.107±0.003
5	Heptadecanoic acid methyl ester (C17:0)	16,900	0.049±0.001
6	Linoleic acid methyl ester (C18:2n6c)	17,983	20.246±0.526
7	Oleic acid methyl ester (C18:1n9c)	18,167	71.487±1.859
8	Stearic acid methyl ester (C18:0)	18,500	1.967±0.051
9	Eicosapentaenoic acid methyl ester (C20:5n3)	21,400	0.059±.002
10	Eicosenoic acid methyl ester (C20:1)	21,850	0.177±0.005
11	Erucic acid methyl ester (C22:1)	24,233	0.080±0.002
12	Behenic acid methyl ester (C22:0)	25,367	0.025±0.001
13	Nervonic acid methyl ester (C24:1)	30,900	0.019±0.001

In conclusion, it can be stated that C18 carboxylic acids predominate in the composition of the oil obtained from *Prunus cerasifera* Ehrh's stones, representing 92.685% of the total fat content. Specifically, the dominant carboxylic acid is oleic acid (C18:1n9c), which makes up 61.488% of the total carboxylic acid content.

Chromatographic study of changes in biologically active compounds during the processing of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits

The delicate structure of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits makes them perishable, hence proper post-harvest storage and handling under temperature-controlled conditions are necessary to enable year-round consumption after processing. *Prunus cerasifera* Ehrh is known for its high content of biologically active compounds, leading to high antioxidant activity. The preservation of raw material quality is crucial, and optimal processing and storage conditions must be maintained to achieve this goal.

After identifying individual compounds in *Prunus cerasifera* Ehrh fruits, it is interesting to investigate their distribution in different parts of the fruit, such as the peel, pulp, and juice. Additionally, it is important to study the changes that occur in these compounds during fruit processing.



Scheme 2. Processing of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits

Processing of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits. A total of 20 kg of samples were provided for analysis, consisting of 19.7 kg of fruits (98.5% of the total mass) and 0.3 kg of leaves and stalks (1.5% of the total mass).

The biological activity of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits is attributed to their high antioxidant content, including anthocyanins, phenolic acids, and flavonoids. However, these compounds are not evenly distributed throughout the fruit. Phenolic compounds, such as catechins (11889.02 mg/kg) and anthocyanins (proanthocyanidins), are concentrated in the fruit peel (14752.15 mg/kg).

Because of the excess of water-soluble forms of phenolic compounds in *Prunus cerasifera* Ehrh fruits, up to 70% of the phenolic compounds transfer into the juice. A similar ratio occurs for other compounds.

Biologically active compounds in both *Prunus cerasifera* Ehrh fruits and their derived products undergo significant changes during fruit heat treatment. The content of these compounds decreases by 10 times during the preparation of jam, and by 5 or more times in jam. One reason for this is the use of sweeteners, such as sugar or glucose. However, the main factor is the high temperature.

The obtaining of juice. *Prunus cerasifera* Ehrh juice can be obtained through two methods: cold pressing or blanching. For cold pressing, ripe fruit is pitted using a machine, and the resulting crushed mass is pressed and filtered. Alternatively, blanching the fruits with hot steam or a small

amount of water can be used to separate the juice from the pulp. The juice yield during cold pressing is around 60-62.5%. The resulting juice contains water-soluble compounds with a Brix of 7.9-8.1% (extractable compounds 7.3-7.35%) and a titratable acidity of 5.21-5.24%. The content of anthocyanins is about 140-145 mg/100g. Approximately 30% of the juice is pulp (33% for blanching), while the stone (15-17%) and skin with pulp (up to 3-5%) remain as waste.

Table №11: Biologically active compounds of the fruit are tkemli and products from them

Sample	<i>Total phenol (d.m.c). mg/kg</i>	<i>Total Flavonoids mg/kg</i>	<i>Total anthocyanins mg/kg</i>	<i>Leicoanthocyanins mg/kg</i>	<i>Catechin mg/kg</i>	<i>AA mg sample 50% inactivate 0.1 mM DPPH</i>
Whole fruit	10804.99±324.14	384.05±11.52	656.20±26.24	210.37±7.99	8930.80±267.92	9.56±0.28
Pulp	10679.03±341.72	412.93±14.03	483.07±18.35	173.11±6.23	7902.57±252.88	8.22±0.263
Sceen	14752.15±501.57	267.18±9.61	1662.96±59.86	608.61±20.69	11889.02±428.0	4.71±0.160
Waste	7766.38±295.12	307.63±11.07	784.10±26.65	235.27±7.05	6770.34±257.27	9.50±0.361
Pure	2108.82±73.8087	43.25±1.64	117.48±3.75	42.02±1.34	1502.63±60.1052	11.99±0.35
Jam	1410.25±50.769	24.40±0.73	18.01±0.54	13.20±0.46	473.49±17.04	18.68±0.67
Korao (concestrat)	16335.62±620.75	490.45±15.69	2326.87±81.44	435.46±16.54	12242.90±428.50	2.12±0.08
Juice	7313.08±277.89	264.829.53	481.18±17.32	162.96±4.88	6215.60±223.76	30.56±0.97
Sauce	11392.49±387.34	233.25±8.397	726.06±23.23	239.46±8.62	8762.35±297.91	4.56±0.173
Tklapi	5496.02±175.87	182.01±6.55	371.62±11.14	126.82±4.56	4896.89±176.28	6.90±0.276

Production of juice concentrate - The juice of *Prunus cerasifera* Ehrh was concentrated under vacuum conditions at temperatures ranging from 40 to 45°C. Concentrate production reduced the juice volume by 7 to 9 times, depending on the Brix level (from 55% to 60% Brix), which significantly decreased the storage volume of raw materials. The content of anthocyanins was maximally preserved in the juice concentrate, ranging from 1305 to 1685 mg/kg.

The *Prunus cerasifera* Ehrh juice contains up to 10-11% of water-soluble Brix compounds, with a content of 191.67 mg/l of anthocyanins. This juice was utilized as a raw material for making *Prunus cerasifera* Ehrh "wine", by adding cultural yeast and an activator. The content of anthocyanins in the resulting "wine" was 188.02 mg/l, and up to 5.5-6% ethyl alcohol was accumulated due to alcoholic fermentation. After filtration, the fermented mass was poured under vacuum conditions. The resulting *Prunus* vodka had a content of ethyl alcohol up to 55% (with secondary overflow). We conducted a study on the *Prunus* vodka obtained using different

methods and found that the concentrate obtained under vacuum conditions retained pleasant taste properties. It was also used in the preparation of *Prunus cerasifera* Ehrh sauce.

After squeezing the *Prunus cerasifera* Ehrh fruits, the remaining mass accounted for about 10% of the total mass, and it mainly consisted of oil-containing (38% oil) bones.

Gas-liquid chromatography of *Prunus* vodka.

The alcoholic fermentation of *Prunus cerasifera* Ehrh juice and other products occurred spontaneously over a period of approximately 15-20 days. The resulting tkemali distillate was subjected to gas-liquid chromatography analysis using a TRACE™ 1310 Gas Chromatograph from Thermo Scientific. Chromatography was conducted on a SGE BPX5 Capillary GC Column, which was 30 meters long with a diameter of 0.25 mm and a stationary phase particle size of 0.25 μm . The stationary phase was composed of 5% Phenyl Polysilphenylene-siloxane. In chromatography, the mobile phase was helium, the velocity gradient was: 1) 5 minutes at 0.500 ml/min, 2) 2 minutes at 0.700 ml/min, 3) 2 minutes at 1000 ml/min, 4) 20.5 minutes at 2000 ml/min. The test sample was injected using a 10 μl microsyringe from SGE Analytical Science.

The temperature regime of the injector was 250°C, and the sample entering the column was divided into a helium flow in a ratio of 1/300. The chromatography process was conducted in two stages with a temperature gradient. Initially, the chromatography began at a temperature of 28°C and continued for 8 minutes. In the second stage, the temperature was increased to 280°C at a rate of 20 (°C/min) and the chromatography continued for an additional 7 minutes. The total duration of the chromatography process was 27.60 minutes.

The alcohols separated by chromatography were detected using an aluminum ionization detector. The detector temperature was maintained at 300°C and supplied with hydrogen at a rate of 35 ml/min, air at a rate of 300 ml/min, and degassing with helium at a rate of 30 ml/min. A diagram illustrating the detector operation mode is presented in Figure 53.

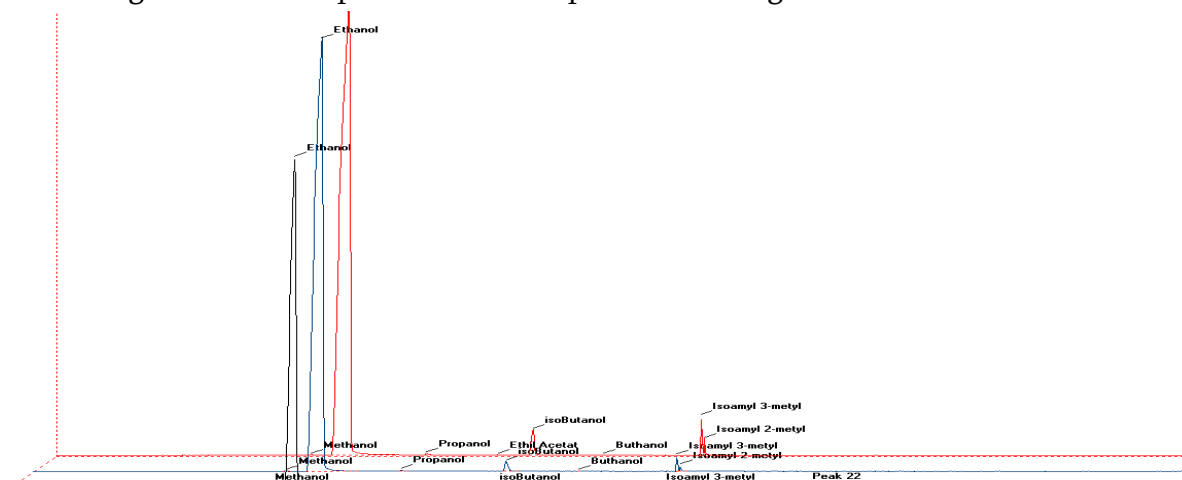


Fig №53 *Prunus* vodka; A *Prunus* vodka without pectin; B *Prunus* juice Vodka; C *Prunus* juice and peel vodka

Table 12 mean components of tkemali vodka

Nº	Name	Prunus vodka without pectin Area %	Prunus juice vodka Area %	Prunus juice and peel vodka Area %
1	Methanol	0.085±0.002	0.053±0.001	0.053±0.002
2	Ethanol	99.764±3.192	99.075±3.368	96.201±2.886
3	Propanol	0.	0.107±0.004	0.094±0.003
4	Ethil Acetat	0	0	0.027±0.001
5	isoButanol	0.054±0.001	0.914±0.031	1.978±0.069
6	Butanol	0	0.018±0.0005	0.033±0.001
7	Isoamyl 3-mety	0.060±0.002	0.603±0.021	1.117±0.040
8	Isoamyl 2-mety	0	0.231±0.008	0.495±0.018
9	Peak 22	0.037±0.001	0	0

Several methods were used to obtain Prunus vodka and to establish the relationship between methanol and pectin content in the fermenting mass. Interestingly, removing pectin from the juice did not lead to a decrease in the methanol content in the obtained vodka. On the contrary, it was slightly higher (0.085%) than in Prunus cerasifera Ehrh juice (0.053%) and in vodka obtained from Prunus cerasifera Ehrh juice and pulp (0.053%). Research in this direction should be continued, although the content of other components was significantly reduced, and propanol was not detected, while in other samples, it is up to 0.1%. There was also a significant difference in isobutanol content, with 0.05% and 0.9% and 1.9% in juice and pulp, respectively. The same was true for isoamyl derivatives. In vodka obtained from the mass purified from pectin, it was practically absent, while in other samples, it was almost more than 2% in total.

Changes in phenolic compounds during processing

The preservation of specific phenolic compounds in Prunus cerasifera Ehrh fruits was carried out using different processing methods. As a result of thermal treatment, the content of anthocyanins was significantly reduced, with their content in jam being reduced by almost 30 times. Similarly, the content of anthocyanins was reduced by 10 times in sauce and 4 times in concentrate (Corao) (Tab. 13).

Table №13: Antocyanins in Prunus cerasifera Ehrh products

Name	Cy-gal	Cy-rut	Peo-rut	Total mg/kg
Whole fruit	70.300±2.109	57.7±1.846	21.128±0.8451	151.001±4.530
Pulp	7.551±0.241	5.289±0.190	2.742±0.082	17.581±0.597
Juice	9.268±0.296	5.541±0.210	2.466±0.093	17.983±0.539
Skin	60.309±1.929	31.025±1.241	135.158±4.325	393.669±4.738
Tklapi traditional	1.743±0.055	1.968±0.074	1.684±0.058	5.395±0.178
Tklapi freezing dry	9.934±0.349	3.706±0.101	26.873±0.811	47.094±1.695
Korao vacuum	7.398±0.251	16.892±0.641	4.806±0.144	43.796±1.532
Korao traditional	3.903±0.156	10.246±0.327	3.384±0.121	41.538±1.453
Jam	0.818±0.024	3.365±0.107		6.049±0.205
Prunus sauce Sawebeli A	1.574±0.059	5.058±0.202	2.59±0.093	15.682±0.548
Prunus sauce Sawebeli C	10.470±0.353	13.195±0.501	2.903±0.087	30.049±0.967
Sawebeli A freezing dry	9.606±0.344	14.77±0.485	69.771±2.132	138.819±4.355

The predominant phenolic compounds in *Prunus cerasifera* Ehrh fruits are neo-chlorogenic and chlorogenic acids, with concentrations of 0.47 and 0.46 mg/g in the whole fruit, respectively. However, the temperature treatment has a negative impact on their content. The concentration of these compounds in jam is less than half of their original concentration, but in the sauce, it increases due to the addition of spices and mass concentration. In traditional methods of processing, the concentration of these compounds is significantly reduced, while freeze-drying leads to an almost tenfold increase in their content

Table №14: phenol carbon acid, catechin and procyanidin of *Prunus cerasifera* Ehrh products

Name	Neochlorogenic acid	Chlorogenic Acid	(+)-Catechin	Procyanidin A2	Total mg/g
Whole fruit	0.47±0.016	0.46±0.017	0.2±0.006	0.052±0.001	1.182±0.02
Pulp	0.13±0.004	0.24±0.009	0.03±0.0009	0.010±0.0035	0.41±0.01
Juice	0.59±0.023	0.79±0.025	0.49±0.018	0.011±0.004	1.881±0.03
Skin	0.21±0.007	0.07±0.002	0.09±0.003	0.01±0.004	0.384±0.011
Tklapi traditional	0.09±0.003	0.14±0.005	0.07±0.002	0.003±0.0001	0.303±0.009
Tklapi freezing dry	0.61±0.023	1.35±0.047	0.3±0.01	0.017±0.0006	2.277±0.033
Korao vacuum	0.09±0.002	0.17±0.005	0.08±0.002	0.003±0.0001	0.26±0.009
Korao traditional	0.09±0.003	0.16±0.006	0.07±0.002	0.003±0.0001	0.25±0.008
Jam	0.149±0.005	0.415±0.013	0.02±0.0007	0.003±0.0001	0.567±0.015
Prunus sauce Sawebeli A	0.04±0.001	0.11±0.003	0.02±0.0007	0.003±0.0001	0.15±0.004
Prunus sauce Sawebeli C	1.32±0.050	1.02±0.040	0.2±0.007	0.003±0.0001	2.413±0.07
Sawebeli freezing dry A	1.37±0.041	1.69±0.050	0.07±0.002	0.003±0.0001	3.15±0.085

The fruits of *Prunus cerasifera* Ehrh contain a significant amount of flavonoid glycosides, particularly quercetin derivatives such as rutin, quercetin-3-O-glucoside, and pentozide. However, the content of these compounds is negatively affected by temperature, leading to a reduction in their concentration.

Table №15: Quercetine derivate of *Prunus cerasifera* Ehrh products

Name	Rutin (Querceti-3-rutinoside)	Quercetin-3-O-glucoside	Quercetin-3-O-pentoside	Total mg/g
Whole fruit	1.27±0.038	0.75±0.03	0.91±0.029	2.93±0.087
Pulp	0.31±0.009	0.56±0.016	0.8±0.027	1.67±0.053
Juice	0.46±0.015	1.29±0.041	1.28±0.046	3.03±0.103
Skin	0.09±0.003	0.31±0.0105	0.16±0.006	0.56±0.020
Tklapi traditional	0.13±0.004	0.21±0.007	0.27±0.009	0.61±0.023
Tklapi freezing dry	0.96±0.038	2.75±0.1045	0.345±0.013	4.055±0.141
Korao vacuum	0.023±0.0006	0.152±0.006	0.029±0.0009	0.204±0.007
Korao traditional	0.018±0.0005	0.117±0.003	1.47±0.049	1.605±0.060
Jam	0.32±0.0108	0.7±0.0245	0.47±0.016	1.49±0.059

Prunus sauce Sawebeli A	1.13±0.0406	0.78±0.029	0.4±0.015	2.31±0.08
Prunus sauce Sawebeli C	0.04±0.001	0.04±0.001	0.1±0.0004	0.18±0.005
Sawebeli freezing dry A	0.32±0.012	0.31±0.009	0.01±0.0004	0.64±0.024

Conclusions:

The technical characteristics of five wild-growing forms and five cultivars of *Prunus cerasifera* Ehrh, commonly found in Western Georgia, were studied along with the physical and chemical properties of the juice. Based on these findings, it was concluded that the fruit meets the standard requirements

The chemical composition of some wild forms and cultivars of *Prunus cerasifera* Ehrh fruits was studied using a preparative HPLC collector and a PDA-MS UPLC detector. 4 carboxylic acids (malic acid, quinic acid, citric acid and galacturonic acid) and 3 carbohydrates (glucose, fructose and sucrose) were individually isolated and identified.

It has been found that malic acid quantitatively exceeds the content of other carboxylic acids in all cases studied, and accounts for 55-60% of their total amount in both wild-growing forms and cultivars. Quinic acid accumulates up to 20-25% of the total mass of acids, and citric acid is present in small amounts, making up only 5% of the total mass. The majority of these compounds can be found in the juice, representing around 85-90% of the total mass.

The chemical composition of fruits from some wild-growing forms and cultivars of *Prunus cerasifera* Ehrh was analyzed, and five anthocyanin aglycones were identified from the pulp, juice, and oilcake. These included cyanidin, peonidin, petunidin, malvidin, and pelargonidin, as well as anthocyanidins such as cyanidin-3-O-galactoside, cyanidin-3-O-glucoside, cyanidin-3-O-rutinoside, peonidin-3-O-rutinoside, and malvidin-3-O-para-coumaroyl glucoside. Cyanidin derivatives, particularly cyanidin-3-O-rutinoside, were found to be the dominant compounds in all cases, with a content of 25.6, 9.6, and 12.48 mg/g in the pulp, juice, and oilcake, respectively

The content of catechin and epicatechin, as well as the presence of procyanidins B1 and C1, have been identified in the fruits of some wild forms and cultivars of *Prunus cerasifera* Ehrh. The total content of these compounds is 8930.80 mg/100 g

The fruits of some wild forms and cultivars of *Prunus cerasifera* Ehrh were analyzed for their flavonoid glycoside and phenolic acid content. Among the flavonoid glycosides, the following compounds were identified: apigenin-7-glucoside, luteolin-7-glucoside, rutin (quercetin-3-rutinoside), quercetin-3-O-glucoside, quercetin-3-O-arabinoside, and aglycone quercetin. The total content of these compounds was found to be up to 384.05 mg/100 g.

Prunus cerasifera Ehrh fruits were also found to be rich in phenolic acids, including coumaroylquinic acid, neochlorogenic acid, and chlorogenic acid.

In addition, stilbene resveratrol was detected in the fruits of *Prunus cerasifera* Ehrh.

Potassium ions were found to predominate among the cations in *Prunus cerasifera* Ehrh juice (2160.5 ± 49.69 ppm) using the HPLC method with a conductometric detector. Additionally, $536-1000.02$ g/t of calcium and 536.73 ± 12.34 g/t of magnesium were detected in the juice.

An integrated technology has been developed for processing *Prunus cerasifera* Ehrh fruits, which enables the use of *Prunus cerasifera* Ehrh juice for the production of *Prunus* vodka, and the concentrate can be used as a filler.

It has been established that the *Prunus cerasifera* Ehrh seed contains 40-45% fat, mainly represented by unsaturated linoleic and oleic acids. The developed technology for producing *Prunus* vodka enables a reduction in the content of methanol and alcohol.

1. Jawad, M.; Ali, M.; Qasim, S.; Akbar, A.; Khan, N. A.; Sadiq, M. B. Determination of Phenolic Compounds and Bioactive Potential of Plum (*Prunus Salicina*) Peel Extract Obtained by Ultrasound-Assisted Extraction. *BioMed Res. Int.* **2022**, *2022*, 7787958. <https://doi.org/10.1155/2022/7787958>.
1. Wang, Y.; Chen, X.; Zhang, Y.; Chen, X. Antioxidant Activities and Major Anthocyanins of Myrobalan Plum (*Prunus Cerasifera* Ehrh.). *J. Food Sci.* **2012**, *77*(4), C388–C393. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02624.x>.
2. Celik, F.; Gundogdu, M.; Alp, S.; Muradoglu, F.; Ercişli, S.; Gecer, M. K.; Canan, I. Determination of Phenolic Compounds, Antioxidant Capacity and Organic Acids Contents of *Prunus Domestica* L., *Prunus Cerasifera* Ehrh. and *Prunus Spinosa* L. Fruits by HPLC. *Acta Chromatogr.* **2017**, *29*(4), 507–510. <https://doi.org/10.1556/1326.2017.00327>.
3. Hu, T.; Subbiah, V.; Wu, H.; BK, A.; Rauf, A.; Alhumaydhi, F. A.; Suleria, H. A. R. Determination and Characterization of Phenolic Compounds from Australia-Grown Sweet Cherries (*Prunus Avium* L.) and Their Potential Antioxidant Properties. *ACS Omega* **2021**, *6*(50), 34687–34699. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05112>.
4. Sottile, F.; Napolitano, A.; Badalamenti, N.; Bruno, M.; Tundis, R.; Loizzo, M. R.; Piacente, S. A New Bloody Pulp Selection of Myrobalan (*Prunus Cerasifera* L.): Pomological Traits, Chemical Composition, and Nutraceutical Properties. *Foods* **2023**, *12*(5), 1107. <https://doi.org/10.3390/foods12051107>.
5. Saraswathi, K.; Sivaraj, C.; Arumugam, P. Antioxidant and Antibacterial Activities of Ethanol Fruit Extract of Cherry Plum - *Prunus Cerasifera* Ehrh. *J. Drug Deliv. Ther.* **2020**, *10*(1-s), 45–50. <https://doi.org/10.22270/jddt.v10i1-s.3851>.
6. Liaudanskas, M.; Okulevičiūtė, R.; Lanauskas, J.; Kviklys, D.; Zymonė, K.; Rendyuk, T.; Žvikas, V.; Uselis, N.; Janulis, V. Variability in the Content of Phenolic Compounds in Plum Fruit. *Plants* **2020**, *9*(11), 1611. <https://doi.org/10.3390/plants9111611>.
7. Valderrama-Soto, D.; Salazar, J.; Sepúlveda-González, A.; Silva-Andrade, C.; Gardana, C.; Morales, H.; Battistoni, B.; Jiménez-Muñoz, P.; González, M.; Peña-Neira, Á.; Infante, R.;

- Pacheco, I. Detection of Quantitative Trait Loci Controlling the Content of Phenolic Compounds in an Asian Plum (*Prunus Salicina* L.) F1 Population. *Front. Plant Sci.* **2021**, *12*.
8. Abraão, A. S.; Fernandes, N.; Silva, A. M.; Domínguez-Perles, R.; Barros, A. *Prunus Lusitanica* L. Fruits as a Novel Source of Bioactive Compounds with Antioxidant Potential: Exploring the Unknown. *Antioxidants* **2022**, *11* (9), 1738. <https://doi.org/10.3390/antiox11091738>.
 9. Fratianni, F.; d’Acerno, A.; Ombra, M. N.; Amato, G.; De Feo, V.; Ayala-Zavala, J. F.; Coppola, R.; Nazzaro, F. Fatty Acid Composition, Antioxidant, and in Vitro Anti-Inflammatory Activity of Five Cold-Pressed *Prunus* Seed Oils, and Their Anti-Biofilm Effect Against Pathogenic Bacteria. *Front. Nutr.* **2021**, *8*, 775751. <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.775751>.
 10. Savic Gajic, I.; Savic, I.; Cekić, N.; Dorđević, D.; Bogićević, M. The Valorization of Plum Seed Oil for the Development of Topical Formulation. *Adv. Technol.* **2022**, *11*, 22–31. <https://doi.org/10.5937/savteh2201022S>.
 11. Wang, Y.; Chen, X.; Zhang, Y.; Chen, X. Antioxidant Activities and Major Anthocyanins of Myrobalan Plum (*Prunus Cerasifera* Ehrh.). *J. Food Sci.* **2012**, *77* (4), C388–C393. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02624.x>.
 12. Celik, F.; Gundogdu, M.; Alp, S.; Muradoglu, F.; Ercişli, S.; Gecer, M. K.; Canan, I. Determination of Phenolic Compounds, Antioxidant Capacity and Organic Acids Contents of *Prunus Domestica* L., *Prunus Cerasifera* Ehrh. and *Prunus Spinosa* L.
 13. Moscatello, S.; Frioni, T.; Blasi, F.; Proietti, S.; Pollini, L.; Verducci, G.; Rosati, A.; Walker, R. P.; Battistelli, A.; Cossignani, L.; Famiani, F. Changes in Absolute Contents of Compounds Affecting the Taste and Nutritional Properties of the Flesh of Three Plum Species Throughout Development. *Foods* **2019**, *8* (10), 486. <https://doi.org/10.3390/foods8100486>.
 14. Sottile, F.; Napolitano, A.; Badalamenti, N.; Bruno, M.; Tundis, R.; Loizzo, M. R.; Piacente, S. A New Bloody Pulp Selection of Myrobalan (*Prunus Cerasifera* L.): Pomological Traits, Chemical Composition, and Nutraceutical Properties. *Foods* **2023**, *12* (5), 1107. <https://doi.org/10.3390/foods12051107>.
 15. Saridaş, M. A.; Kafkas, E.; Zarifikhosroshahi, M.; Bozhaydar, O.; Paydaş Kargi, S. Quality Traits of Green Plums (*Prunus Cerasifera* Ehrh.) at Different Maturity Stages. *Turk. J. Agric. For.* **2016**, *40*, 655–663. <https://doi.org/10.3906/tar-1603-45>.
 16. Smailagić, A.; Veljović, S.; Gašić, U. M.; Dabić-Zagorac, D.; Stanković, M.; Radotić, K.; Natić, M. Phenolic Profile, Chromatic Parameters and Fluorescence of Different Woods Used in Balkan Cooperage. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *132*, 156–167. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.017>.
 17. *Phenolic profile of pollen collected from different “Oblačinska” sour cherry (Prunus cerasus L.) clones / International Society for Horticultural Science.* http://www.actahort.org/books/1235/1235_53.htm (accessed 2023-03-17).
 18. Celik, F.; Gundogdu, M.; Alp, S.; Muradoglu, F.; Ercişli, S.; Gecer, M. K.; Canan, I. Determination of Phenolic Compounds, Antioxidant Capacity and Organic Acids Contents of *Prunus Domestica* L., *Prunus Cerasifera* Ehrh. and *Prunus Spinosa* L. Fruits by HPLC. *Acta Chromatogr.* **2017**, *29* (4), 507–510. <https://doi.org/10.1556/1326.2017.00327>.
 19. Chemical Composition of Fruit in Myrobalan Genotypes (*Prunus Cerasifera* Ehrh.) of the Gornje Polimlje Region. *Vocarstvo* **2007**, *41* (1), 57–61.

20. Chemical Composition of the Fruit of Georgian Myrobalan Plum from the Krasnodar Territory Varieties of *Prunus Cerasifera* Ssp. *Georgica*.1. *Tr. Po Prikl. Bot. Genet. Sel.* **1981**, *3*, 90–93.
21. Gündeşli, M. A.; Uğur, R.; Palaz, E. B. PCPM (*Prunus Cerasifera* X *Prunus Microcarpa*) Hybrid Rootstock Candidate: Identification and Production Possibilities with Hardwood Cutting. *Int. J. Agric. Environ. Food Sci.* **2021**, 350.
22. Nečas, T.; Rampáčková, E.; Göttingerová, M.; Kiss, T.; Ondrášek, I. Evaluation of Non-Traditional Plum Cultivars for Growing in the Czech Conditions. *Acta Hort.* **2021**, No. 1322, 113–124. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2021.1322.18>.
23. Górnaś, P.; Rudzińska, M.; Soliven, A. Industrial By-Products of Plum *Prunus Domestica* L. and *Prunus Cerasifera* Ehrh. as Potential Biodiesel Feedstock: Impact of Variety. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *100*, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.014>.
24. [25] (24) Savic, I.; Savic Gajic, I.; Gajic, D. Physico-Chemical Properties and Oxidative Stability of Fixed Oil from Plum Seeds (*Prunus Domestica* Linn.). *Biomolecules* **2020**, *10* (2), 294. <https://doi.org/10.3390/biom10020294>.
25. Górnaś, P.; Rudzińska, M.; Raczyk, M.; Mišina, I.; Soliven, A.; Lācis, G.; Segliņa, D. Impact of Species and Variety on Concentrations of Minor Lipophilic Bioactive Compounds in Oils Recovered from Plum Kernels. *J. Agric. Food Chem.* **2016**, *64* (4), 898–905. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05330>.
26. Krist, S. Plum Kernel Oil. In *Vegetable Fats and Oils*; Krist, S., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp 599–603. https://doi.org/10.1007/978-3-030-30314-3_95.
27. Saeed, A.; Hanif, M. A.; Nawaz, H.; Qadri, R. W. K. The Production of Biodiesel from Plum Waste Oil Using Nano-Structured Catalyst Loaded into Supports. *Sci. Rep.* **2021**, *11* (1), 24120. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-03633-w>.
28. Saraswathi, K.; Sivaraj, C.; Arumugam, P. Antioxidant and Antibacterial Activities of Ethanol Fruit Extract of Cherry Plum - *Prunus Cerasifera* Ehrh. *J. Drug Deliv. Ther.* **2020**, *10* (1-s), 45–50. <https://doi.org/10.22270/jddt.v10i1-s.3851>.
29. Celik, F.; Gundogdu, M.; Alp, S.; Muradoglu, F.; Ercişli, S.; Gecer, M. K.; Canan, I. Determination of Phenolic Compounds, Antioxidant Capacity and Organic Acids Contents of *Prunus Domestica* L., *Prunus Cerasifera* Ehrh. and *Prunus Spinosa* L. Fruits by HPLC. *Acta Chromatogr.* **2017**, *29* (4), 507–510. <https://doi.org/10.1556/1326.2017.00327>.
30. Gündüz, K.; Saraçoğlu, O. Variation in Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of *Prunus Cerasifera* Ehrh. Selections from Mediterranean Region of Turkey. *Sci. Hort.* **2012**, *134*, 88.
31. Liu, W.; Nisar, M. F.; Wan, C. Characterization of Phenolic Constituents from *Prunus Cerasifera* Ldb Leaves. *J. Chem.* **2020**, *2020*, e5976090. <https://doi.org/10.1155/2020/5976090>.
32. BaoZhi, Z.; QunLu, L.; HuiTing, Z. Optimization of the ultrasonic extraction of anthocyanins from *Prunus cerasifera* leares. *J. Shanghai Jiaotong Univ. - Agric. Sci.* **2013**, *31* (6), 41–47.
33. Chen, F.-F.; Sang, J.; Zhang, Y.; Sang, J. Development of a Green Two-Dimensional HPLC-DAD/ESI-MS Method for the Determination of Anthocyanins from *Prunus Cerasifera* Var. *Atropurpurea* Leaf and Improvement of Their Stability in Energy Drinks. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2018**, *53* (6), 1494–1502. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13730>.

34. Wei, L.; Farrukh, N. M.; Chunpeng, W. Characterization of Phenolic Constituents from *Prunus Cerasifera* Ldb Leaves. *J. Chem. Web* **2020**, *2020*.
35. Jaffri, S. B.; Ahmad, K. S. *Prunus Cerasifera* Ehrh. Fabricated ZnO Nano Falcates and Its Photocatalytic and Dose Dependent in Vitro Bio-Activity: Photodegradation and Antimicrobial Potential of Biogenic ZnO Nano Falcates. *Open Chem.* **2018**, *16*(1), 141–154.
<https://doi.org/10.1515/chem-2018-0022>.
36. Shi, Z.; Jia, C.; Wang, D.; Deng, J.; Xu, G.; Wu, C.; Dong, M.; Guo, Z. Synthesis and Characterization of Porous Tree Gum Grafted Copolymer Derived from *Prunus Cerasifera* Gum Polysaccharide. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *133*, 964–970.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.128>.
37. Song, W.; Qin, S.-T.; Fang, F.-X.; Gao, Z.-J.; Liang, D.-D.; Liu, L.-L.; Tian, H.-T.; Yang, H.-B. Isolation and Purification of Condensed Tannin from the Leaves and Branches of *Prunus Cerasifera* and Its Structure and Bioactivities. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2018**, *185*(2), 464–475. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2635-9>.
38. Chemical Composition of the Fruit of Georgian Myrobalan Plum in the Krasnodar Region. *Tr. Po Prikl. Bot. Genet. Sel.* **1981**, *70*(3), 90–93.
39. Inheritance of Chemical Composition of the Fruit in Hybrids of Myrobalan and Tkemali. *Materialy* **1981**, *4 go S"ezda Gruz o va genetikov i selektsionerov, Tbilisi, 18-20 noyab 1981*, 66–67.
40. Baiashvili, E. Morphological Diversity of Georgian Forms of *Prunus Cerasifera* Ehrh.
41. Kharadze, M.; Djaparidze, I.; Shalashvili, A.; Vanidze, M.; Kalandia, A. Phenolic Compounds and Antioxidant Properties of Some White Varieties of Grape Wines Spread in Western Georgia. **2018**, *12*(3).
42. Jeiran Putkaradze, Mzia diasamidze, Maia Vanidze, Aleko Kalandia// Antioxidant Activity of *Prunus cerasifera* products/ <http://www.crdeepjournal.org/wp-content/uploads/2021/06/Vol-10-3-2-IJLS.pdf> , 2022.
43. Jeiran Putkaradze, Mzia diasamidze, Maia Vanidze, Aleko Kalandia// The Waste Obtained From The Processing Of Tkemali Fruits And Our Living Environment/ <https://mpe.openjournals.ge/index.php/mpe/article/view/6014> , 2022
44. Maia Vanidze, Jeiran Putkaradze, Nona Surmanidze, Inga Kartsivadze, Indira Djaparidze, Aleko Kalandia/ ANTIOXIDANTS OF INTRODUCTORY AND ENDEMIC PLANTS IN GEORGIA
https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=Antioxidants+of+introductory+and+endemic+plants+in+georgia&btnG=20.17
45. Jeiran Putkaradze, Maia Vanidze, Aleko Kalandia BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS OF PRUNE FRUITS AND PRODUCTS OBTAINED FROM THEM American Chemecal Society 2022
46. Jeiran Putkaradze, Maia Vanidze, Aleko Kalandia Chemical composition of *Prunus* sort «tciteli drosha» fetus and its derivative products" 2nd International School-Seminar of Applied Biotechnology, 2019
47. Jeiran Putkaradze, Maia Vanidze, Aleko Kalandia, Ruslan Davitadze/ Lipid compounds of some wild and cultivated forms of *Prunus cerasifera* Ehrh// Georgian Thechnil Georgian Technical University. International scientific conference " Chemistry-achievements and prospects.