საქართველოს სახელმწიფო სასოფლო სამეურნეო
უნივერსიტეტი
ბიოორგანული ქიმიის კათედრა

ხელნაწერის უფლებით

ალექსანდრე ჯაფარიძე

ღვინომასალების ქიმიურ-ეკოლოგიური კვლევა

02.00.22 – ქიმიური ეკოლოგია

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის
მოსაპოვებლად წარმოდგენილი

დისერტაცია

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: ბენედიქტე წერეთელი
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი

თბილისი 2006

შინაარსი

შესავალი.

თავი 1. ლიტერატურული მიმოხილვა.

1.1. ფენოლური ნაერთები, მათი ჟანგვა და კონდენსაცია.

1.2. პოლიფენოლების ურთიერთქმედება ცილებთან.

1.3. სპილენძის იონების გავლენა ცილა-ტანინის ურთიერთქმედების პროცესზე.

1.4.ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდები, მათი გარდაქმნის და შეღწევის გზები ყურძენსა და მისი გადამუშავების პროდუქტებში.

1.5 ღვინომასალების დაწმენდისა და სტაბილიზაციის მეთოდები.

თავი 2. ექსპერიმენტული ნაწილი. კვლევის ობიექტები და მეთოდები.

2.1. კვლევის ობიექტები.

2.2. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატები.

2.3. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების გაარდაქმნის პროდუქტები.

2.4. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატების გავლენა საფუვრის წმინდა კულტურით (IOC B 2000, Saccharomyces vini, var. Kahur. 42 და Saccaromyces oviformis, var. GIV. 50;) წარმოებულ ალკოჰოლური დუღილის პროცესზე.

2.5. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატების გარდაქმნა სპონტანური ალკოჰოლური დუღილის პროცესში.

2.6. ღვინის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის შეცვლა აერაციის შედე-

გად და მისი გავლენა ნიშანდებული ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილებაზე ლექსა და ღვინოში.

2.7. ღვინომასალების დამუშავება მემბრანულ ფილტრებში ფილტრაციით.

2.8. დამუშავების სხვადსხვა მეთოდების გამოყენება ღვინომასალიდან ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების მოცილების მიზნით.

2.9. ანალიზის საერთო მეთოდები.

თავი III. მიღებული შედეგები და მათი განსჯა.

3.1. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების გარდაქმნები ალოკჰოლური დუღილის პროცესში.

3.1.1. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების მიკრობიო-ლოგიური ტრანსფორმაციის შესაძლებლობის გამოკვლევა.

3.1.2. პოლიკარბაცინის, პოლიხომის, არცერიდის და მათი გარდაქმნის პროდუქტების კვლევა ღვინომასალებში.

3.2 ღვინის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის ცვლილების გავლენა მასში ფუნგიციდური ნარჩენების შემცველობაზე.

3.3. სპილენძის იონების გავლენა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების და მათი მეტებოლიტების ურთიერთქმედებაზე ლექწარმომქმნელ კომპონენტებთან.

3.4. ღვინომასალების დამუშავების ტექნოლოგიების გავლენა მასში ფუნგიციდური ნარჩენების შემცველობაზე.

დასკვნები.

გამოყენებული ლიტერატურა.

შესავალი

<u>ნაშრომის აქტუალობა</u> საქართველოში არსებულ პრობლემათა შორის სადღეისოდ განსაკუთრებული აქტუალობა ენიჭება მაღალხარისხოვანი, კონკურენტუნარიანი, ეკოლოგიურად სუფთა ღვინომასალების წარმოებას.

თანამედროვე ეტაპზე, სამრეწველო წარმოების სწრაფი ტემპებისა და სოფლის მეურნეობის მზარდი ქიმიზაციის გამო, წარმოიშვა ღვინომასალებში და ღვინოებში პესტიციდური ნარჩენების პრობლემა. ეს პრობლემა დგას მსოფლიოს ყველა იმ ქვეყნის წინაშე, რომლებიც ღვინოს აწარმოებენ.

ნაყოფში პესტიციდების შეღწევის შემდეგი კონკრეტული გზები შეიძლება განვიხილოთ:

1. ნიადაგიდან ფესვთა სისტემით ნაყოფში პესტიციდების მოხვედრის ალბათობა ძალიან მცირეა, რადგან ნიადაგის მიკროორგანიზმები მათ სრულიად გარდაქმნიან, მაგრამ რა თქმა უნდა ეს გზა გასათვალისწინებელია.

2. ვეგეტაციის პერიოდში ფუნგიციდებით ნაყოფის დამუშავებისას, მათი ლიპოფილური მოლეკულები ადვილად ადსორბირდება პრეიკარპიუმის ცვილის ზედაპირზე და კონცენტრირდება კუტიკულას ცვილის ფენაში, და შემდგომ – კუტიკულაში. ამრიგად, კუტიკულადან ფუნგიციდები, ცვილოვანი არხებით, შეიჭრებიან უჯრედში და ეს წარმოადგენს უჯრედში მათი შეღწევის მეორე გზას. ასეთ ლიპოფილურ მასაში გახსნილი პრეპარატი ან მისი გარდაქმნის პროდუქტები წვიმით პრაქტიკულად

აღარ გამოირეცხება; ამიტომ ნაყოფში შენარჩუნებულია მათი გარკვეული კონცენტრაცია. ყურძნის გადამუშავების და ალკოჰოლური დუღილის საწყის ეტაპზე ფუნგიციდები და მათი გარდაქმნის პროდუქტები იხსნებიან ყურძნის წვენში და ალკოჰოლური დუღილის პროცესში მონაწილეობენ. ბოლოს, გადადიან რა ღვინომსალაში, უკავშირდებიან ღვინომასალის მაკრომოლეკულებს ან მათი ურთიერთქმედების პროდუქტებს და გამოიყოფიან ლექში დამუშავების სხვადასხვა ეტაპზე, ნაწილი კი რჩება სისტემაში და არსებით გავლენას ახდენს მის ხარისხზე.

ამიტომ არის ღვინოში ფუნგიციდური ნარჩენების პრობლემა თანამედროვე მეღვინეობის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი საკითხი.

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, წარმოდგენილი ნაშრომის თემატიკა აქტუალური პრობლემაა.

<u>სამუშაოს მიზანი</u>. კვლევის მიზანია საქართველოში გამოსაყენებლად დასაშვები გოგირდშემცველი პესტიციდების ტრანსფორმაციისა და სისტემებიდან იზოლირების გზების დადგენა. დასახული მიზნის მისაღწევად საჭირო იყო შემდეგი ამოცანების გადაწყვეტა:

1. ვაზის ნაყოფში ფუნგიციდური პრეპარატების შეღწევისა და ტრანსპორტირების გზების დადგენა.
2. ყურძნის წვენში და ალკოჰოლური დუღილის პროცესში ამ პრეპარატების გარდაქმნის გზების განსაზღვრა.
3. საკუთრივ ალკოჰოლური დუღილის განმახორციელებელ საფუარის რასებზე ფუნგიციდების ტოქსიკური ზემოქმედების გავლენის დადგენა.

4. პოლიკარბაცინის, არცერიდის, პოლიხომის ნარჩენების და გარდაქმნის პროდუქტების კვლევა ღვინომასალებში.
5. ღვინომასალების დამუშავების ტექნოლოგიური პროცესების გავლენა ნარჩენი ფუნგიციდების და მათი მეტაბოლიტების სისტემებიდან იზოლირების შესაფასებლად.
6. ტექნოლოგიური დამუშავების ოპტიმალური სქემების შეთავაზება მეღვინეობის მრეწველობისათვის.

<u>ნაშრომის მეცნიერული სიახლე.</u> ეკოლოგიურად ჯანსაღი პროდუქციის მიღებისათვის ზრუნვა ამ მიმართულებით პრაქტიკულად არ ხორციელდება. ერთეულ სამუშაოთა გარდა პესტიციდების ნარჩენების კვლევა საქართველოში არ განხორციელებულა, რაც პროდუქციის ეკოლოგიურ მაჩვენებლებზე უარყოფითად აისახება. ამ მიზნით ჩვენს მიერ პირველად განხორციელდა პოლიკარბაცინის, არცერიდის, პოლიხომის კვლევა ალკოჰოლური დუღილის პროდუქტებში; განისაზღვრა მათი ტრანსფორმაციის გზები; დადგინდა მეტაბოლიტების რაობა; მათი ურთიერთქმედება ღვინის მაკრომოლეკულებთან; შემუშავდა ტექნოლოგიური პროცესების ოპტიმალური ვარიანტები მათი სისტემებიდან იზოლირების მიზნით.

<u>პრაქტიკული ღირებულება.</u> ჩვენს მიერ განხორციელებული კვლევის პრაქტიკული ღირებულება მდგომარეობს შემდეგში:

1. დადგენილია გოგირდშემცველი ფუნგიციდების პოლიკარბაცინის, არცერიდის, პოლიხომის ტრანსფორმაციის აბიოტური და ბიოტური გზები;

2. შესწავლილია საფუარის ველური და კულტურული რასების გავლენა აღნიშნული პესტიციდების გარდაქმნებზე;
3. დადგენილია აღნიშნული პესტიციდების ნარჩენების მეტაბოლიტების რაოდენობრივი თანაფარდობა და დამოკიდებულება ღვინომასალების მაკრომოლეკულებთან;
4. დამუშავებულია ოპტიმალური ტექნოლოგიური სქემები ღვინომასალებიდან ფუნგიციდური ნარჩენების იზოლაციის უზრუნველსაყოფად ეკოლოგიურად უსაფრთხო პროდუქციის წარმოების მიზნით.

<u>ნაშრომის აპრობაცია და პუბლიკაციები</u>. დისერტაციის ძირითადი მასალები მოხსენებული იქნა შემდეგ სამეცნიერო კონფერენციებზე:

1. მეოთხე რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიაში, (თბილისი, 2002წ.)
2. ახალგაზრდა მეცნიერთა, ასპირანტთა და სამეცნიერო ხარისხის მაძიებელთა კონფერენცია, (თბილისი, 2002წ.)
3. ახალგაზრდა მეცნიერთა, ასპირანტთა და სამეცნიერო ხარისხის მაძიებელთა კონფერენცია, (თბილისი, 2003წ.)
4. ახალგაზრდა ქიმიკოსთა მეოთხე რესპუბლიკური კონფერენცია, (თბილისი, 2003წ.)
5. სტუდენტთა და ასპირანტთა სოროსის კონფერენცია – კონკურსი. მე-3 ხარისხის დიპლომი, (თბილისი, 2003წ.)
6. სადისერტაციო სამუშაოს თემასთან დაკავშირებით გამოქვეყნებულია ორი თეზისი და ოთხი სამეცნიერო სტატია.

თავი 1. ლიტერატურული მიმოხილვა

ყურძნის შედგენილობის, მისი ტექნოლოგიური გადამუშავების ხასიათის და სხვა მრავალი ფაქტორების ცვლილებების შესაბამისად ღვინომასალები მკვეთრად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან ფერის, გემოს, გამჭვირვალობის, სტაბილურობის და სხვა ხარისხობრივი მაჩვენებლებით (1).

ღვინის დაყენების პერიოდში, მასში მიმდინარე განუწყვეტელ პროცესებში, უდიდეს როლს ასრულებენ ფენოლური სტრუქტურის მქონე ნივთიერებები, რომელთა ჟანგვა და კონდანსაცია სხვადასხვა ნივთიერებებთან, კერძოდ, ცილებთან ქიმიური ურთიერთქმედება თუ კომპლექსწარმოქმნა, უდიდეს გავლენას ახდენს როგორც ღვინის მდგრადობაზე, ისევე მის ხარისხზე (2-4).

აღნიშნულ პროცესებში შესაძლებელია ისეთი ეგზოგენური ნივთიერებების მონაწილეობაც, რომლებიც ამინომჟავების, პეპტიდების, ცილების და სხვათა მსგავს თავისუფალ ამინოჯგუფებს შეიცავენ. ამ მიმართულებით კი უპირველეს ყოვლისა საინტერესოა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური ნარჩენების მდგომარეობა ღვინომასალაში, რათა დაისახოს გადამუშავების ისეთი ტექნოლოგიები, რომლებიც მინიმუმამდე დაიყვანენ მათ შემცველობას საბოლოო პროდუქციაში (5-7).

1.1. ფენოლური ნაერთები, მათი ჟანგვა და კონდენსაცია

ღვინის სტაბილურობა, პირველ რიგში, დამოკიდებულია მასში არსებული ფენოლური ბუნების მქონე ნივთიერებების კონცენტრაციაზე, რომლებიც ურთიერთქმედებენ რა სხვა ნივთიერებებთან (ცილებთან, ლიპიდებთან და სხვა) გავლენას ახდენენ მის ხარისხზე (2-4). თუმცა, ღვინის სტაბილურობა კოლოიდური სიმღვრივის მიმართ დამოკიდებულია არა ფენოლური ნაერთების საერთო რიცხვზე, არამედ ამ ნივთიერებების გარკვეული ფორმების რაოდენობაზე. ფლავონოიდების მონომერები წარმოადგენენ ღვინის შეფერილობის უმდგრადობის მიზეზს, ვინაიდან მათ ჟანგვას თან ახლავს პოლიმერიზაცია და თანაპოლიმერიზაცია, რასაც მივყავართ ყავისფერი პიგმენტის წარმოქმნამდე (8-9), ამასთან პოლიმერული ფენოლები აქტიურად მონაწილეობენ კოლოიდური სახის სიმღვრივის ჩამოყალიბებაში (10).

ფენოლური ნაერთებიდან ტანინები ასრულებენ დიდ როლს ღვინოში მიმდინარე ქიმიურ პროცესებში და იყოფიან ორ ჯგუფად: ინდივიდუალურ პოლიფენოლებად და კომპლექსური ბუნების ნივთიერებებად, რომელთაგან ძირითადია ცილა-ტანინის კომპლექსი (11).

ღვინოში მათი კონცენტრაცია დამოკიდებულია ყურძნის მტევანში მათ შემცველობაზე და ღვინის დაყენების ტექნოლოგიაზე (12). სპირტული დუღილის პროცესში ჭაჭიდან ტკბილში გადადის ფენოლური ნივთიერებების საერთო რაოდენობის 82-84%, ხოლო ღვინომასალის დაყოვნების პროცესში მათი რაოდენობა მცირდება, ამასთან ძლიერდება პოლიმერიზაციის პროცესი (13).

ღვინის გადამუშავების პროცესში, ძირითადად ღვინომასალის ჭაჭაზე დაყოვნების პირობრბში, ფენოლური ნაერთები გადადიან რა წვენში, კონცენტრირდებიან ტკბილში და ტკბილის ასეთი გამდიდრება გრძელდება გარკვეულ პერიოდამდე (14-15). დაჟანგული მოლეკულები კონდენსირდებიან, უერთდებიან სხვადასხვა ნივთიერებებს (ამინომჟავებს, ცილებს, ალდეჰიდებს და სხვა) და შედგენილობის მიხედვით ან რჩებიან ხსნარში ან გამოიყოფიან ნალექის სახით (16). აქტიური დუღილის დროს ჟანგვითი პროცესი აღარ მიმდინარეობს (17).

ტანინები, რომლებიც ასრულებენ მთავარ როლს ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში სხვადასხვა ღვინის დამზადების დროს, წარმოადგენენ პოლიმერებს, რომლებიც წარმოიქმნებიან ძირითადად კატეხინებისა და ლეიკოანტოციანიდინების კონდენსაციის შედეგად (18-20).

ელემენტების მიხედვით ყურძნის მტევნის (კანი, რბილობი, წიპწა) გამოკვლევისას აღმოჩენილი იქნა რიგი კატეხინებისა: (+) კატეხინი, (-) ეპიკატეხინი, (+) გალოკატეხინი, (-) ეპიგალოკატეხინი და (-) ეპიკატეხინგალატი.

ღვინოში, განსაკუთრებით კახური ტიპის ღვინოებში, კატეხინების ჯამური რაოდენობა აღწევს 600 მგ/დმ^3 (36. 42. 43). ლეიკოანტოციანების საერთო რიცხვმა შეიძლება მიაღწიოს 200 მგ/დმ^3-მდე. ისინი შეადგენენ ყველა ფენოლური ნივთიერებების დიდ ნაწილს და შესაბამისად მათი გარდაქმნა არსებით გავლენას ახდენს ღვინის თვისებებსა და სტაბილურობაზე. (21-23). წითელი ღვინოების ფერის ცვლილება დამოკიდებულია ანტოციანების თავისუფალი და ბმული ფორმების რაოდენობაზე, სხვადასხვა ბუნებრივ პირობებზე, აგრეთვე

თავისუფალი ფორმების ბმულ ფორმებში გადასვლაზე და პირუკუ (24-27).

განსაკუთრებული ყურადღება ენიჭება ფენოლების დაჟანგვის პროდუქტებს – ქინონებს, რომლებიც წყალბადის აქცეპტორს წარმოადგენენ. მიიერთებენ რა წყალბადს, ქინონები აღდგებიან და შემდგომ ო-დიფენოლოქსიდაზის მოქმედებით კვლავ იჟანგებიან ქინონებად. ფერმენტული დაჟანგვით მყარდება წონასწორობა ბოლომდე აღდგენილ ფორმასა (კატეხოლი) და დაჟანგულ ფორმას (ქინონი) შორის (28-30).

მზის სხივების მოქმედებისას, მჟავე ან ტუტე არეში, დაბალ ტემპერატურაზე შეთბობის დროს კატეხინები და ლეიკოანტოციანები გარდაიქმნებიან შეფერილ ნივთიერებებად, რომლებიც წარმოადგენენ ჰაერის ჟანგბადით დაჟანგვის შედეგად მიღებული პირველადი ფორმების – ქინონების კონდენსაციის პროდუქტებს (31-34).

ღვინომასალების ფორმირებისას მიმდინარე ჟანგვითი პროცესები დიდ გავლენას ახდენს ღვინის ბუკეტის, გემოსა და შეფერილობის ჩამოყალიბებაზე. ღვინომასალის დამწიფება შეუძლებელია ჟანგბადის მონაწილეობის გარეშე, თუმცა, ეს უკანასკნელი ამავე დროს წარმოადგენს ღვინის სტაბილურობის შემცირების მიზეზსაც. ამიტომ, აუცილებელი ხდება ჟანგვითი პროცესების მართვა, რისთვისაც საჭიროა დამჟანგველი სუბსტრატის ბუნების და მისი დაჟანგვის მექანიზმის შესწავლა (35-37).

ცნობილია, რომ ღვინის კომპონენტებიდან ჟანგბადთან ურთიერთქმედებაში შედიან ძირითადად ფენოლური ნივთიერებები (38-39). დადგენილია, რომ მათი რაოდენობის ცვლილება პირდაპირპროპორციულია ჟანგბადის მოხმარებასთან. ფენოლური

ბუნების მქონე ნივთიერებების დაჟანგვა წარმოადგენს ღვინის შეფერვის ძირითად მიზეზს (21-40).

სპეციალურ ლიტერატურაში ღვინის დაჟანგვის შესახებ ცნობები ურთიერთსაწინააღმდეგოა და მიმდინარე რეაქციების მექანიზმებზე დასკვნების გამოტანის საშუალებას არ იძლევა (41. 42).

ღვინოში მიმდინარე ჟანგვით პროცესში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს პოლიფენოლოქსიდაზა. ფერმენტის ძირითად წყაროს წარმოადგენს მარცვლის კანი (43). მასში დუღილის შემდეგაც შენარჩუნებულია ფერმენტის საწყისი აქტივობის 80% (44-46).

პოლიფენოლოქსიდაზით კატეხინების დაჟანგვის საწყის ეტაპზე მიმდინარეობს გალოკატეხინების, განსაკუთრებით კი მათი გალატების ენერგიული გარდაქმნები. D,L-კატეხინი და მისი გალატი ჟანგვითი კონდენსაციის შედეგად მთლიანად ქრებიან სარეაქციო არედან (33. 34).

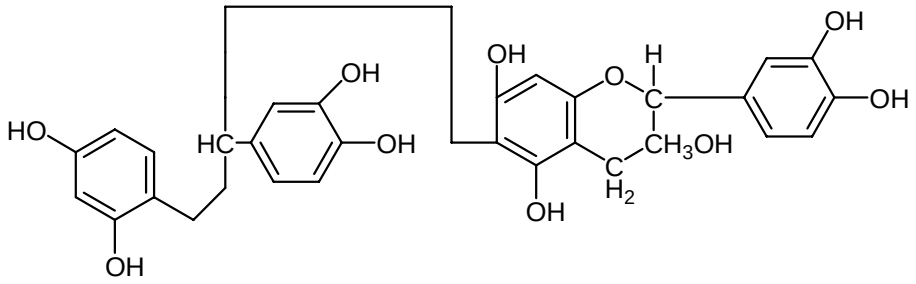
კატეხინების დაჟანგვისათვის არ არის საჭირო მკაცრი პირობები, რამდენადაც იგი თავისთავადაც მიმდინარეობს (აუტოოქსიდაცია), თუმცა შედარებით დაბალი სიჩქარით (31). პოლიფენოლოქსიდაზა მკვეთრად აჩქარებს ამ პროცესს და 2-3 საათის შემდეგ იგი დამთავრებულად შეიძლება ჩაითვალოს. pH - 5.0-6.3 დროს აუტო-ოქსიდაცია შესამჩნევად მიმდინარეობს. pH გაზრდა 7.0 - მდე ზრდის თვითდაჟანგვის პროცესის სიჩქარეს. ასეთ პირობებში აუტოოქსიდაციის მიმართ მეტ მდგრადობას იჩენს L-ეპი-გალოკატეხინი, ვიდრე L-ეპიკატეხინი (48-51).

კატეხინების დაჟანგვა მიმდინარეობს ქინონების წარმოქმნის გზით, რომლებიც არამდგრადნი არიან და განიცდიან შემდგომ გარდაქმნებს (46).

ეს პროდუქტები არ არიან ქინოიდალური ჯგუფის მდგრადი მატარებლები, რამდენადაც ადვილად კონდენსირდებიან და წარმოქმნიან მუქი შეფერილობის ნაერთებს (52).

საკითხი კატეხინების კონდენსაციის მექანიზმის შესახებ საკმაოდ რთულია. ტეტრამეთილკატეხინის კონდენსაციის შესწავლისას დადგინდა, რომ ფენოლური ოქსი-ჯგუფების რაოდენობა არ არის აუცილებელი წინაპირობა კონდენსაციის მიმდინარეობისათვის, არამედ საჭიროა პირანულ ჯგუფში ორმაგი ბმისა და ოქსიჯგუფების არსებობა.

ფრეიდენბერგისა და მაიტლანდის (53. 54) მიერ შემოთავაზებული იქნა (+) კატეხინების კონდენსაციის ჰიპოთეზური სქემა (ნახ 1.).



ნახ 1. კატეხინების კონდენსაცია

ამ სქემის მიხედვით კატეხინების კონდენსაცია მიმდინარეობს წინასწარი დაჟანგვის გარეშე პირანული ბირთვის გახლეჩვისა და მისი მეორე მოლეკულასთან C_2-C_6 ბმის წარმოქმნის ხარჯზე. წარმოქმნილ ბიმოლეკულას უნარი აქვს ანალოგიური გზით მიიერთოს კატეხინის მესამე მოლეკულა და ა.შ.

რობერტსის სქემის მიხედვით კონდენსირდებიან არა თვით კატეხინები, არამედ მათი ქინოიდური ფორმები პირანული ბირთვის გახლეჩვის გარეშე C_2-C_6 ბმის წარმოქმნის გზით (55).

ფერმენტაციის პერიოდში წარმოქმნილი კატეხინების კონდენსაციის პროდუქტების მოლეკულური წონების შესწავლამ აჩვენა, რომ მიმდინარეობს მხოლოდ საწყისი ნაერთების მოლეკულური წონის გაორმაგება. ამის შესაბამისად რობერტსის მიერ მოცემული იქნა კატეხინების დიმერიზაციის სქემა, რომელშიც გათვალისწინებულია მოლეკულების ორთო-ქინოიდურ ფორმებად წინასწარი დაჟანგვა.

მოგვიანებით ეს სქემა დამტკიცებული იქნა ვანილინთან რეაქციისას შეფერილობის ცვლილების და გვერდით ჯაჭვში ჰიდროქსილის ჯგუფების რაოდენობის გაზომვის მიხედვით.

მთრიმლავი ნივთიერებების პოლიმერიზაციის გამოკვლევამ სპექტროფოტომეტრული მეთოდებით აჩვენა, რომ დაჟანგვის პირველი საფეხური მთავრდება ო-ქინონის წარმოქმნით, რასაც მოჰყვება ქინონთან პოლიოქსიფენოლის მეორე მოლეკულის 1.4 – ნუკლეოფილური შეერთება. წარმოქმნილი პროდუქტი ისევ იჟანგება ქინონად.

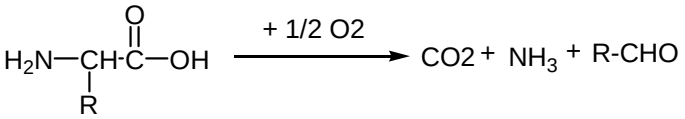
ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ქიმიური და ფერმენტული დაჟანგვის დროს კონდენსაციის ყველა პროდუქტში შენარჩუნებულია ორთო-დი-ჰიდროქსიფენოლი ან შესაბამისი ორთო-ქინოიდური ფრაგმენტები.

1.2. პოლიფენოლების ურთიერთქმედება ცილებთან

ყურძნის გადამუშავების პროცესში ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს აზოტოვანი ნივთიერებების, მათ შორის ამინომჟავების, პეპტიდებისა და ცილების გარდაქმნებს. აღნიშნული ნივთიერებები და მათი წარმოებულები განაპირობებენ ღვინის არომატულ და გემოვნურ თვისებებს (56).

არსებობს ამინომჟავების წარმოქმნის სხვადასხვა გზები (57). მათ შორის ძირითადი მნიშვნელობა ენიჭება ნახშირწყლების ფერმენტულ გარდაქმნებს. შესაძლებელია, აგრათვე, ერთი ამინომჟავის ფერმენტული გარდაქმნა მეორე ამინომჟავად.

ღვინის ფორმირების პროცესში ამინომჟავები იჟანგებიან ქინონების ზეგავლენით (58).



ნახ 2 ამინომჟავების ქინონებით დაჟანგვის მექანიზმი

აზოტშემცველი ნივთიერებების მნიშვნელოვანი ნაწილი ტკბილში და ღვინოში წარმოდგენილია პეპტიდების სახით. ლიტერატურული წყაროების მიხედვით პეპტიდი არ ცვლის ღვინის გემოს, მხოლოდ აძლევს მას სისრულეს და სხეულს. თავისი ამინური ჯგუფით შეუძლია შევიდეს რეაქციაში კარბონილის ჯგუფის შემცველ ნაერთებთან (შაქრები, ალდეჰიდები და სხვ.) და წარმოშვას მაღალმოლეკულური, შეფერილი, მელანოიდური ტიპის ნაერთები.

ტემპერატურის მატება ღვინომასალის ბუნებრივი მჟავიანობის პირობებში იწვევს პეპტიდების ჰიდროლიზს ამინომჟავებამდე (59).

ყურძნის წვენის და ღვინის მნიშვნელოვან კომპონენტს წარომადგენს ცილები, რაც ერთის მხრივ დაკავშირებულია მათ ფერმენტულ აქტივობასთან, ხოლო მეორეს მხრივ, კი კოლოიდური სიმღვრივის წარმოქმნაში მონაწილეობასთან (85).

ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით, ღვინის ცილების მოლეკულური წონა მერყეობს 18000-23000 ფარგლებში (60). ზოგიერთი ავტორის აზრით (61), მშრალი და შემაგრებული ღვინოების ცილები ჰეტეროგენულია და მათი მოლეკულური წონა მერყეობს 20000-100000-ის ფარგლებში. ცილოვანი ნივთიერ-ებები შეიცავენ არაცილოვანი ბუნების მაღალმოლეკულურ ნივთიერებებს (პექტინი, პოლიფენოლები და სხვ.), რომლებიც მოლეკულური წონის განსაზღვრის დროს არ სცილდებიან ცილებს. ამით შეიძლება აიხსნას, ალბათ, ცილის მოლეკულური წონის განსაზღვრის შედეგების არასტბილურობა (1).

დადგენილია, რომ ყურძნის წვენის და ღვინის ცილები ჰეტეროგენულნი არიან და შეიცავენ მრავალ ფრაქციას, რომლებსაც გააჩნიათ განსხვავებული ფარდობითი ელექტროფორეზული ძვრადობა და ასრულებენ სხვადასხვა როლს კოლოიდური სახის სიმღვრივის წარმოქმნაში (62, 63). ღვინის ფორმირების და დამწიფე-ბის პერიოდში, აგრეთვე ზოგიერთი ტექნოლოგიური პროცესების დროს, ხსნარში რჩება კარგად ხსნადი ცილების ფრაქციები, რომლებსაც გააჩნიათ მაღალი ფარდობითი ელექტროფორეზული ძვრადობა და შემდგომ შეუძლიათ გამოიწვიონ შემღვრევა (64).

ცილოვანი სიმღვრივე, როგორც წესი, დამოკიდებულია ღვინოში ცილების კონცენტრაციაზე. ამასთან ერთად მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ცილის ფრაქციული შემადგენლობა და მუხტი, რაც განპირობებულია ღვინის pH-ითა და ცილის იზოელექტრული წერტილით (65). ცილები ლექში გამოიყოფიან ღვინის pH - თან ახლოს მყოფი იზოელექტრული წერტილის დროს, რომელიც გარკვეულად იცვლება ღვინის ტექნოლოგიური დამუშავების ხასიათის შესაბამისად. თბოდამუშავების პირობებში ადვილად დენატურირდება და კოაგულირდება დაბალი იზოელექტრული წერტილის მქონე ცილის ფრაქციები, მაშინ როდესაც დაწებოიანებისას გამოილექებიან მაღალი იზოელექტრული წერტილის მქონე ცილის ფრაქციები (66).

ცილოვანი ფრაქციების მნიშვნელოვანი შემცირება შეიმჩნევა ევროპული ტიპის ღვინოების მომზადებისას, მაშინ როდესაც შემაგრებული ღვინოების დაყენებისას ცილების რაოდენობა მცირედ იცვლება. ეს ფაქტი შეიძლება აიხსნას ღვინომასალების დუღილის პროცესში საფუვრების მიერ ცილების მოხმარების განსხვავებული ხასიათით (67). კახური ტიპის ღვინოებში ცილოვანი კომპონენტების შემცველობა უფრო მაღალია, ვიდრე ევროპული ტიპის ღვინომასალებში, მიუხედავად იმისა, რომ პირველ შემთხვევაში ცილის მოლეკულების ნაწილი იბოჭება ფენოლური ნივთიერებების მიერ (რომლებითაც ასევე მდიდარია კახური ტიპის ღვინომასალები) და გამოიყოფიან ნალექის სახით. თუმცა ამ შემთხვევაში ღვინოების გამდიდრება ცილოვანი ნივთიერებებით შეიძლება აიხსნას დუღილის პროცესში ჭაჭის მყარი ნაწილაკებიდან ტკბილში ცილის მოლეკულების გადასვლით (68).

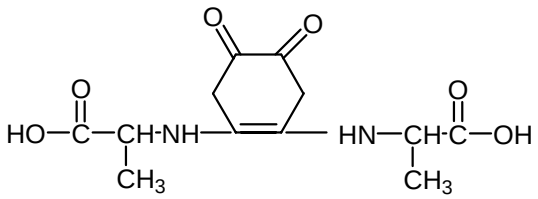
ღვინომასალების ჭაჭაზე დუღილისა და დაყოვნების პროცესში წვენში მიმდინარეობს: ერთის მხრივ, ტანინების და აზოტოვანი ნივთიერებების ექსტრაქცია ყურძნის მარცვლის მყარი ნაწილაკებიდან წვენში, მეორე მხრივ კი ტანინების დაჟანგვა, კონდენსაცია ან მათი შეერთება ცილებთან და სხვა ნივთიერებებთან, რის შედეგადაც მიმდინარეობს ლექის წარმოქმნა (69-74).

ძირითად ბმას ცილა-ტანინის კომპლექსში წარმოადგენს წყალბადური ბმა ცილის პეპტიდურ ჯგუფებსა და ფენოლის მოლეკულების ჰიდროქსილებს შორის. კომპლექსი წარმოიქმნება როგორც ჰომოგენურ ასევე ჰეტეროგენულ სისტემებში. გამოვლენილია დამოკიდებულება ფენოლების სტრუქტურასა და ცილებთან ურთიერთქმედების უნარს შორის. დადგენილია, რომ ცილებთან ურთიერთქმედებენ ორთო- და პარა- მდგომარეობაში თავისუფალი და ჩანაცვლებული ფენოლები (75). ცილებთან ფენოლების დაკავშირება და ბმის რიცხვი გაცილებით მეტია ისეთი ფენოლების შემთხვევაში, რომელთაც გააჩნიათ ორთო-მდგომარეობაში ჩანაცვლებული დიჰიდროქსიფენილური ჯგუფები (76).

ცნობილია, რომ როგორც პოლიფენოლური პოლიმერები პოლიმრეიზაციის მაღალი ხარისხით, ასევე ფენოლების მონომერული ფორმები არ წარმოქმნიან ცილებთან სტაბილურ ნაერთებს. ეს განპირობებულია მონომერული პოლიფენოლების წყალბადური ბმის ენერგიით, რომელიც არასაკმარისია კომპლექსში ცილების მოლეკულების შეკავშირებისათვის. მაღალმოლეკულურ პოლიფენოლებს მოლეკულების დიდი ზომების გამო ასევე არ შეუძლიათ ცილებთან შეკავშირება (11).

ღვინის ტანინი წარმოადგენს კატეხინების პოლიმერიზაციის პროდუქტს და მაკრომოლეკულა აუცილებლად მთავრდება 3,4 დიჰიდროქსიფენილის ჯგუფით ან შესაბამისი ორთო ქინოიდალური ფრაგმენტით. მეორე მხრივ ქინონები წარმოადგენენ ამინომჟავის მოლეკულის დესტრუქციის კატალიზატორს, რასაც მივყავართ უკანასკნელის დაკარბოქსილირებასა და დაზამინირებამდე. მოლეკულის დანარჩენი ფრაგმენტი წარმოქმნის ალდეჰიდს, რომელიც საწყისი ამინომჟავისაგან განსხვავებით შეიცავს ერთი ატომი ნახშირბადთ ნაკლებს (77). მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ ჟანგბადის თანაობისას ქინონ-ამინომჟავური რეაქცია მჟავე არეშიც ინტენსიურად მიმდინარეობს (78).

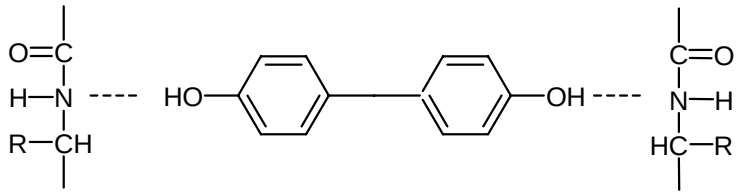
სხვადასხვა ფენოლების და ამინომჟავების ურთიერთქმედების შემთხვევაში აზოტის ჩართვის ხარისხი რეაქციის პროდუქტებში განსხვავებულია. ჩართვის პროდუქტებში მაქსიმალური რაოდენობა შეადგენს აზოტის ერთ ატომს ყოველ ფენოლურ ნაშთზე (79). ამინომჟავების სიჭარბის დროს ძირითადად ადგილი აქვს ნუკლეოფილურ მიერთებას ქინონებთან ქინონ-ანილინური ურთიერთქმედებების მსგავსად (58.80). (ნახ 3.)



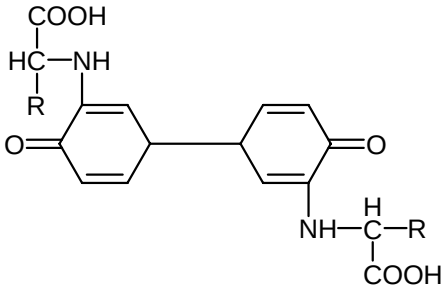
ნახ 3. ამინომჟავების ქინონებთან ნუკლეოფილური მიერთების ანილინ-ქინონური ტიპის დიწარმოებული პროდუქტის სავარაუდო სტრუქტურა.

ტანინის ურთიერთქმედება ცილის ფუნქციონალურ ჯგუფებთან ატარებს ჰეტეროგენული პროცესის ხასიათს. შეიძლება ვივარაუდოთ ტანინებთან ცილების ურთიერთქმედების სამი ტიპი:

1) ტანინების (სიმარტივისთვის გამოსახულია ბიფენილის სახით) ფენოლურ ჰიდროქსილებსა და ცილების კეტოიმიდური ჯგუფების აზოტს შორის აღიძვრება წყალბადური ბმები. ისინი შეიძლება აღიძვრას C=O ჯგუფის ჟანგბადითაც. ტუტეების მოქმედებისას წყალბადური ბმები წყდება.

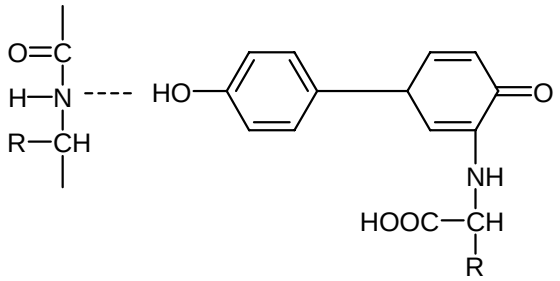


2) ტანინების დაჟანგვისას, ასევე მათი წყალხსნარის დაყოვნებისას წარმოიქმნება ქინონები, რომლებიც კოვალენტური ბმებით უკავშირდებიან ცილის მოლეკულების ამინოჯგუფებს



ასეთი ტიპის ბმები ტუტე ჰიდროლიზის დროს არ იშლებიან (81).

3)ცილებისა და ტანინების მოლეკულებს შორის შეიძლება აღიძრას წყალბადური და კოვალენტური ბმების კომბინაცია



ნახ 4. ცილა-ტანინის ურთიერთქმედების ტიპები

1) წყალბადური ბმები; 2) კოვალენტური ბმები; 3) წყალბადური და კოვალენტური ბმები.

ცილების ამინოჯგუფებს (რომელთაც მჟავე არეში დადებითი მუხტი აქვთ) და ტანინებს (რომლებიც ამავე არეში ნაწილობრივ დისოცირებულნი არიან და ანიონურ ხასიათს ატარებენ) შორის შეილება აღიძრას ელექტროვალენტური ბმა (53).

ყურძნის დაჭყლეტის შემდეგ, უკვე ჭაჭაზე ტკბილის დაყოვნების პროცესში, მიმდინარეობს ცილისა და ტანინის მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედება და ნალექად გამოყოფა. დუღილის პროცესში ურთიერთქმედება ენერგიულად მიდის. რაც უფრო ხანგრძლივია მადუღარი ტკბილის შეხება ჭაჭასთან, მით მეტია ტანინის მოლეკულების დაჟანგვა, კონდენსირება და ცილოვან კომპონენტებთან მიერთება (85).

1.3. სპილენძის იონების გავლენა ცილა-ტანინის ურთიერთქმედების პროცესზე

ღვინის ფორმირება და დამწიფება დამოკიდებულია მთელ რიგ ჟანგვა-აღდგენითი პროცსების მიმდინარეობაზე, რომელთა რეგულირება ბევრად არის დამოკიდებული ყურძენში და ღვინოში არსებულ ორგანო-მინერალურ ნაერთებში შემავალ მიკროელემენტებზე (86-88).

დაჟანგვის მიმართ მდგრადი ღვინოების მისაღებად აუცილებელია გათვალისწინრბულ იქნეს ღვინის მიკროელემენტთა შემადგენლობა, რომელიც გარკვეულ წილად არეგულირებს ღვინოში მიმდინარე ჟანგვითი პროცესების ინტენსივობას. Mn, Co, Be - ააქტიურებს, ხოლო Mo, Zn და ნაწილობრივ B ანელებს ან მთლიანად აჩერებს ამ პროცესს (88).

ჰაერის ჟანგბადის გააქტიურებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს სპილენძს. მოლეკულურ ჟანგბადს არ შეუძლია უშუალოდ იმოქმედოს ღვინის კომპონენტებთან. შედის რა ურთიერთქმედებაში ღვინის არამდგრად ნაერთებთან, წარმოქმნის შუალედურ დამჟანგველებს, რომლებიც დიდი ჟანგვითი უნარის გამო უშუალოდ ჟანგავენ ღვინის კომპონენტებს (89, 90). ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით ჟანგბადის შეთვისება ღვინის კომპონენტების მიერ კატალიზატორის გარეშე არ ხდება. სპილენძი ძლიერი კატალიზატორია.

ღვინოში განსაკუთრებულ ბიოქიმიურ ფუნქციას ასრულებს სპილენძი, რომელიც შედის სხვადასხვა ფერმენტების შემადგენლობაში. იცვლიან რა ვალენტობას (ორვალენტიანიდან

ერთვალენტიანში და პირიქით), სპილენძშემცველი ოქსიდო-რედუქტაზები ახორციელებენ უჯრედში ელექტრონების გადატანას დასაჟანგი სუბსტრატიდან მოლეკულურ ჟანგბადზე.

მეტალთა იონები ასევე წარმოქმნიან კომპლექსებს ღვინის კომპონენტებთან (91-94). ისინი მოქმედებენ ამინომჟავების კონდენსაციის პროცესზე. მათი თანდასწრებით კონდენსაციის პროცესი ძლიერდება (95, 96).

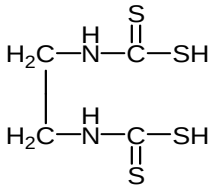
მიუხედავად იმისა, რომ მრავალი მათგანი ურთიერთქმედებს სხვადასხვა ორგანულ ნივთიერებებთან მყარი კომპლექსების წარმოქმნით, ისინი ძირითადად ასრულებენ კატალიზურ როლს ღვინის კომპონენტების დაჟანგვის პროცესში, ცვლიან რა მის კოლოიდურ შემადგენლობას. მაგალითად, ფენოლური ნაერთების დაჟანგვის პროდუქტები – ქინონები შედიან რეაქციებში ცილებთან და ტანატების სახით ილექებიან. ჟანგვითი დაზამინირების შედეგად წარმოიქმნებიან შესაბამისი ალდეჰიდები, რომლებიც მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ ღვინის გემოსა და ბუკეტის ფორმირებაში და ა.შ.

ამ მონაცემების საფუძველზე, ჩვენთვის საინტერესო იყო სპილენძის იონების კატალიზური როლი რეაქციებში, რომლებიც მინდინარეობენ ფენოლურ და ამინოჯგუფის შემცველ ღვინის კომპონენტებს შორის, რადგანაც ჩვენი კვლევის ობიექტებში - ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების შემადგენლობაში (პოლიხომი) გვაქვს სპილენძის იონები.

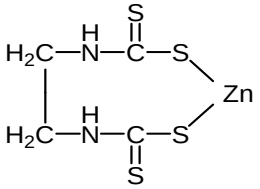
1.4. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდები, მათი გარდაქმნის და შეღწევის გზები ყურძენსა და მისი გადამუშავების პროდუქტებში

მცენარეთა დაცვის მიზნით ხმარებული ფუნგიციდებიდან ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავას მარილებს, როგორც ბორდოს სითხის შემცველ პრეპარატებს, განსაკუთრებით ფართო გამოყენება აქვთ (97-99). ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავას მარილებიდან ფუნგიციდურ პრეპარატებად გამოიყენება ამონიუმის, ნატრიუმის, კადმიუმის, კალციუმის, მაგნიუმის და სპილენძის მარილები, მაგრამ თუთიის მარილის (ცინები) გამოყენების მასშტაბი განსაკუთრებით დიდია (ნახ 5).

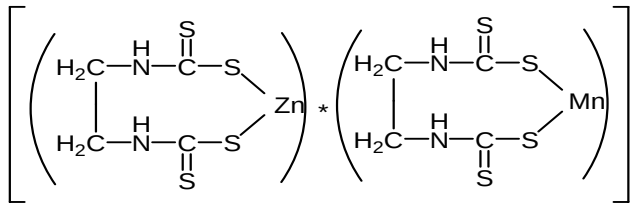
ცინებს იყენებენ როგორც ინდივიდუალური, ასევე კომპლექსური პრეპარატების სახით (100, 101). ასეთი კომპლექსური პრეპარატებიდან აღსანიშნავია უპირველეს ყოვლისა მანკოცები, რომელიც თუთიის და მანგანუმის ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების კომბინაციას წარმოადგენს; ხომეცინი – ცინებისა და სპილენძის ქლორჟანგის



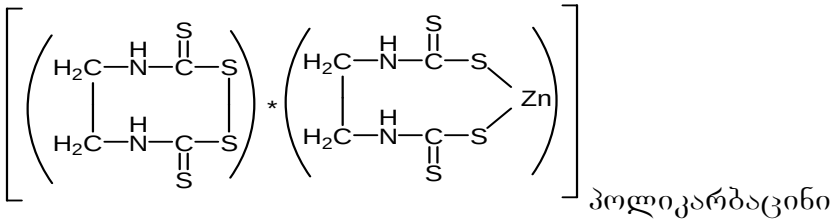
ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავა



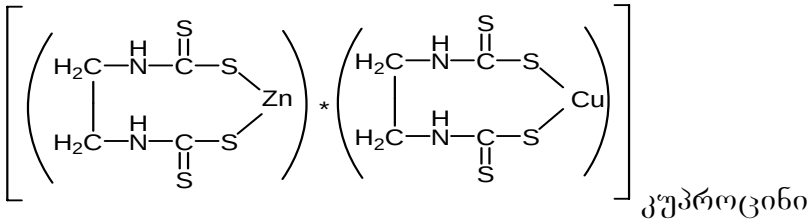
ცინები



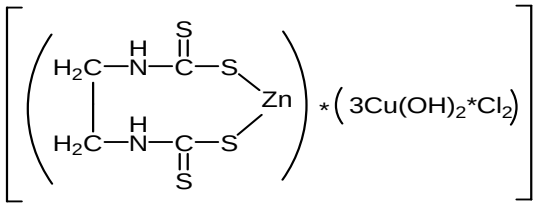
მანკოცები



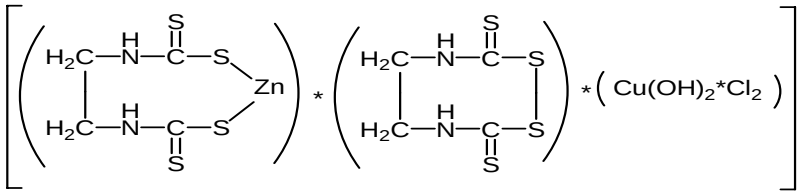
პოლიკარბაცინი



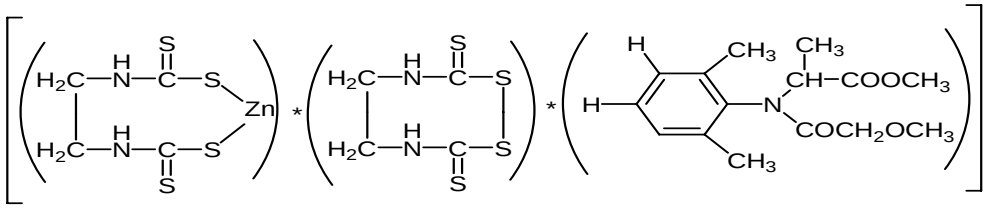
კუპროცინი



ხომეცინი



პოლიხომი



არცერიდი

ნახ 5. თუთიის ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატი (ცინები) და მისი შემცველი კომბინირებული ფუნგიციდური პრეპარატები

კომბინაცია; კუპროცინი - ეთილენ-ბის-დითიო-კარბამინის მჟავის სპილენძის და თუთიის მარილების კომპლექსი; პოლიკარბაცინი - ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილისა და ეთილენთიურამდისულფიდის კომპლექსი; პოლიხომი – პოლიკარბა-ცინის და სპილენძის ქლორჟანგის კომბინაცია არცერიდი – მეტალაქსილის და პოლიკარბაცინის კომბინაცია და სხვა.

ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატები ინდივიდუალური ან სხვა პრეპარატებთან კომბინაციაში სხვადასხვა სახელწოდებით იწარმოება რუსეთში, ამერიკის შეერთებულ შტატებში, იაპონიაში და სხვა ქვეყნებში. ამ პრეპარატებიდან აღსანიშნავია: ავექსილი, არცერიდი, დიტან-M 45, დიტან-კუპრომიქსი, პოლიკარბაცინი, პოლიხომი, რიდოპოლიხომი და სხვა.

ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატები საკმაოდ ადვილად ჰიდროლიზდებიან როგორც მჟავე, ასევე ტუტე არეში; მაგრამ მათი ჰიდროლიზის სიჩქარე ტუტე არეში უფრო დაბალია (101, 102). ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილი ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავა ეთილენდიამინად და გოგირდნახშირბადად იშლება, ხოლო ხსნარში არსებული ჟანგბადის გავლენით აქვე წარმოიქმნება ავტოდაჟანგვის პროდუქტები: ეთილენთიურამდისულფიდი, ეთილენთიურამმონოსულფიდი და ეთილენთიოშარდოვანა, რომელთა რაოდენობა მკვეთრად იზრდება საწყისი ხსნარის აერაციის შედეგად (103-104). აღსანიშნავია, რომ ცინების აბიოტური გარდაქმნის თითქმის ყველა პროდუქტი (გარდა გოგირდისა) წყალში და ორგანულ გამხსნელებში გაცილებით უკეთ ხსნადია, ვიდრე თვით საწყისი ფუნგიციდი.

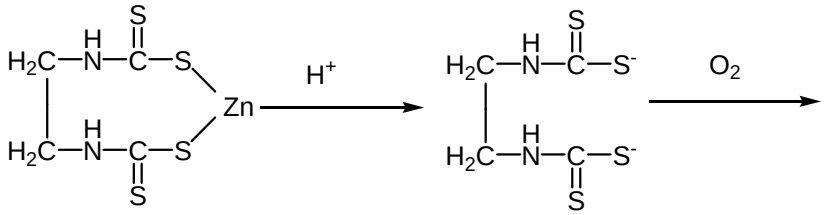
ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების გარდაქმნის პროდუქტებს შორის გვხვდება აგრეთვე ეთილენ-ბის (ან მონო) იზოთიოციანატებიც (105); ეს უკანასკნელნი ძალზე ადვილად რეაგირებენ ჟანგვითი ფერმენტების სულფჰიდრილურ ჯგუფებთან და ფიქრობენ, რომ სწორედ ამ გზით აიხსნება ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების ფუნგიციდური მოქმედების მექანიზმი (106). გასათვალისწინებელია ის ფაქტი, რომ ბის-დითიოკარბამატების

მდგრადობა წყალხსნარებში სწრაფად ეცემა კონცენტრაციის შემცირებისას და აგრეთვე ხსნარის pH -ის დაწევასთან ერთად. ეს კანონზომიერება განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია იმ თვალსაზრისი, რომ მცენარეული უჯრედის წვენს, როგორც წესი, მეტნაკლებად მჟავე რეაქცია აქვს, რაც უჯრედში შეჭრილი ფუნგიციდის მოლეკულის სწრაფ დაშლას უნდა განაპირობებდეს. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების გარდაქმნის საერთო სქემა მოცემულია ნახ. 6.

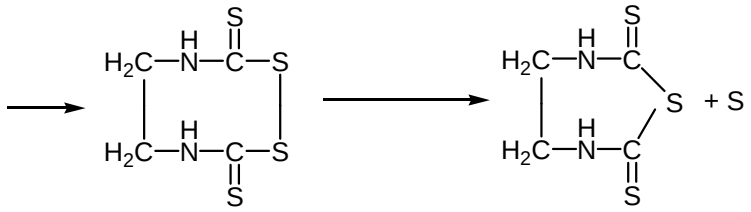
ცოცხალ ორგანიზმებში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების გარდაქმნა სხვადასხვა ცხოველური და მცენარეული ობიექტის მაგალითზე არის შესწავლილი.

აღსანიშნავია, რომ მიუხედავად მიკროორგანიზმებზე ამ ფუნგიციდის ზეგავლენის მრავალმხრივი შესწავლისა, დღემდე არ არსებობს მონაცემები ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების უშუალოდ მიკრობიოლოგიური გარდაქმნის შესახებ (107-109). ნაჩვენებია, რომ საფუვარზე ჩატარებული ცდების თანახმად, ცინები (0,5-50მგ/დმ3 კონცენტრაციით) თავდაპირველად ანაბოლურ პროცესებზე მოქმედებს: იზრდება უჯრედებში დნმ-სა და ცილების შემცველობა, იზრდება მიტოქონდრიათა ზომები (107).

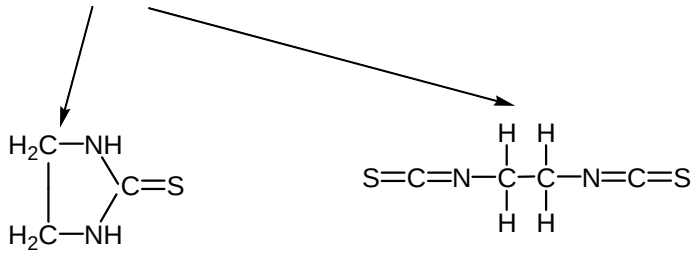
რაც შეეხება ცინების მეტაბოლიზმს ცხოველურ ორგანიზმებში, ეს საკითხი საკმაოდ სრულადაა შესწავლილი. მაგალითად ცინები ვირთაგვების და მაიმუნების ორგანიზმში შეყვანის შემდეგ, ძირითადად გარდაიქმნება ეთილენთიოშარდოვანად და ეთილენშარდოვანად (110).



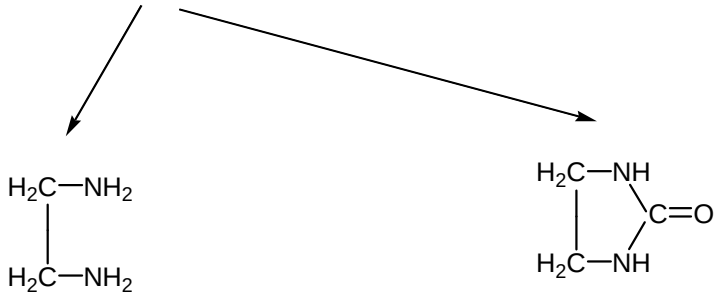
ცინები



ეთილენთიურამდისულფიდი ეთილენთიურამმონოსულფიდი



ეთილენთიოშარდოვანა ეთილენ-ბის-იზოთიოციანატი



ეთილენდიამინი ეთილენშარდოვანა

ნახ 6. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების გარდაქმნის სქემა გარემო არეში. (აბიოტური გარდაქმნა და მეტაბოლიზმი ცოცხალ ორგანიზმებში)

თვით ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატები ცხოველური ორგანიზმისადმი მაღალი ტოქსიკურობით არ ხასიათდებიან (111), არ ახასიათებთ კანიდან რეზორბციულობა და ლოკალური გამაღიზიანებელი მოქმედება, მაგრამ ძლიერ ტოქსიკურია მათი გარდაქმნის ერთი პროდუქტი – ეთილენთიოშარდოვანა (98,101),

ეს უკანასკნელი წარმოიქმნება დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატების შენახვის პირობებში (103-105), ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატებით დამუშავებულ მცენარეებში მეტაბოლიტის სახით (109, 112. 113), ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატებით დამუშავებული ხილისა და ბოსტნეულის თერმული დამუშავების (ხარშვის) პირობებში (101, 114).

ეთილენთიოშარდოვანა გამოკვეთილი კუმულაციური მოქმედებით ხასიათდება და ტერატოგენული და კანცეროგენული თვისებების მატარებელია (98, 115, 116); მისი ზღვრული დასაშვები შემცველობა ხილში, და მათ შორის ყურძენში, კილოგრამზე 0.02 მილიგრამს შეადგენს (98). საკმაოდ მაღალი ტოქსიკურობით გამოირჩევა აგრეთვე ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების გარდაქმნის მეორე ტიპიური პროდუქტი – ეთილენთიურამმონოსულფიდი, რომელიც ასევე კუმულაციური თვისებების მატარებელია (98). აღსანიშნავია, რომ ეს ორივე ტოქსიკური ნაერთი გაცილებით უფრო მდგრადია, ვიდრე მათი წინამორბედი ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატები (97, 98, 101).

უაღრესად დიდი მნიშვნელობა აქვს ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების ფოტოქიმიურ გარდაქმნებს. თუ გავითვალისწინებთ იმ ფაქტს, რომ აღნიშნული ფუნგიციდებით მცენარეთა მიწისზედა ორგანოების დამუშავება ხდება სწორედ იმ პერიოდში, როდესაც დედამიწის ზედაპირზე მზის რადიაცია მაქსიმალურად მაღალია, ცხადი ხდება ამ ნაერთების ფოტოქიმიურ ტრანსფორმაციათა შესაძლო მასშტაბი. ამ თვალსაზრისით საინტერესოა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატულ ფუნგიციდთა გარდაქმნის პროდუქტებიდან ყველაზე უფრო მაღალტოქსიკური

ნაერთის, ეთილენთიოშარდოვანას, ფოტოლიზი. სილიკაგელზე ადსორბირებული ეთილენთიოშარდოვანას დამუშავებით ულტრაიისფერი სხივებით (ტალღის სიფრძე 285 ნმ-ზე ნაკლები), 48 საათის შემდეგ ნივთიერების მნიშვნელოვანი ნაწილი (30% - მდე) დაშლილი აღმოჩნდა. ეთილნთიოშარდოვანას ფოტოლიზური დაშლა განსაკუთრებით ჩქარდება ისეთი ფოტოსენსიბილიზატორის დამატებისსა, როგორიცაა a-აცეტოფენონი, რიბოფლავინი, როდამინი, β, a-ნაფტალდეჰიდი, მეთილენის ლურჯი. (მაგალითად, იგივე პროცესი ეთილენთიოშარდოვანას ფოტოლიზისა ფოტოსენსიბილიზატორის (a-აცეტოფენონი) თანაობისას უკვე 80% - იანი გამოსავლით მიმდინარეობს) (108).

შეიძლება ვივარაუდოთ, თუ რა ფოტოსენსიბილიზატორის თანაობისას ხორციელდება ეს პროცესი მცენარეში: კერძოდ, შეიძლება წარმოვიდგინოთ, თუ რა სიჩქარით ფოტოლიზდება ეთილენთიოშარდოვანა ფოთლისა და ნაყოფის ზედაპირულ შრეებში ისეთი აქტიური ფოტოსენსიბილიზატორის თანაობისას, როგორიცაა ქლოროფილი (117, 118).

მცენარეებში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატები ზემოხსენებული სქემის თანახმად გარდაიქმნება (ნახ 6); გარდაქმნის პროდუქტებიდან იდენტიფიცირებულია ეთილენთიურამმონოსულფიდი, ეთილენთიო-შარდოვანა და გოგირდი (108, 112, 113).

რათა წარმოვიდგინოთ თუ რა გზითა და რა რაოდენობით შეიძლება შეაღწიოს ვაზის მტევანში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების მოლეკულებმა, უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ამისთვის ორი გზა არსებობს – ბაგეების საშუალებით და პერიკარპიუმის (ნაყოფსაფარის) ეპიდერმისის

გავლით (119). როგორც ცნობილია, პეროკარპიუმზე საკმაო რაოდენობითაა ბაგეები (120, 121), რაც ნაყოფში ფუნგიციდის შეღწევის ერთერთი გზაა. გარდა ამისა, ფუნგიციდებით დამუშავებისას, მათი ლიპოფილური მოლეკულები ადვილად ადსორბირდება პერიკარპიუმის ცვილის ზედაპირზე და კონცენტრირდება კუტიკულას ცვილის ფენაში, და შემდგომ – კუტიკულაში.

კუტიკულა უჯრედგარეთა ფენაა, რომლითაც უმაღლესი მცენარის თითქმის ყველა მიწისზედა ნაწილია დაფარული (122). კუტიკულის ძირითად ნაწილს ცვილით გაჟღენთილი კუტინი წარმოადგენს. ცვილი წარმოქმნის აგრეთვე წყალგაუმტარ ზედაპირულ ფენას. იგი შესდგება გრძელჯაჭვიანი ალკანების, სპირტების, ალდეჰიდების, კეტონების, კარბონმჟავებისა და ესთერებისაგან (123). ამრიგად, კუტიკულიდან ფუნგიციდები ცვილოვანი არხებით შეიჭრებიან უჯრედში და ეს წარმოადგენს უჯრედში მათი შეღწევის მეორე გზას. ეჭვგარეშეა, რომ ცვლიოვან ზედაპირზე ადსორბირებული ფუნგიციდის მოლეკულები განიცდიან აბიოტურ გარდაქმნებს, როგორიცაა ჰიდროლიზი, ავტოდაჟანგვა, ფოტოქიმიური სენსიბილიზირებული ჟანგვა (105, 106, 108), ამიტომ, შეიძლება ითქვას, რომ ნაყოფზე შესხურებული და ნაყოფსაფარზე ადსორბირებული ფუნგიციდების მნიშვნელოვანი ნაწილი უკვე აბიოტური გარდაქმნის პროდუქტების სახით გროვდება კუტიკულაში და ასეთივე სახით გადადის უჯრედში.

ვაზის ნაყოფში ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების მოხვედრის კიდევ ერთი შესაძლებელი გზა უნდა იქნას გათვალისწინებული. ეს გზა გულისხმობს ფუნგიციდებისა და

მათი გარდაქმნის პროდუქტების შეთვისებას მცენარის მიერ ფესვებიდან. ეს გზა ალბათ არსებითი არ არის, მაგრამ გამორიცხვა არ შეიძლება. ცნობილია, რომ ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების სისტემური ხმარების შემთხვევაში, ნიადაგში გროვდება ეს ნაერთები და მათი აბიოტური გარდაქმნის პროდუქტები, რომლებიც ნიადაგის ქიმიურად აქტიური კომპონენტებისა (მრავალატომიან მეტალთა იონები, ოქსიდები და კომპლექსები, ზეჟანგური ფორმები და ა.შ.) და რიზოსფეროს მიკროფლორის გავლენით შემდგომ გარდაქმნებს განიცდიან, ამავე დროს შთაინთქმებიან ფესვთა სისტემის მიერ (119).

ყურძნის გადამუშავების პროცესში ფუნგიციდები და მათი გარდაქმნის პროდუქტები გადადიან ყურძნის წვენში. ამასთან, ტკბილის ჭაჭაზე დადუღების შემთხვევაში ეპიდერმისის ცვილოვან ფენაში აბსორბირებული ან გახსნილი ფუნგიცუდური ნაერთები მაქსიმალურად გამოირეცხებიან ამ ფენიდან და გადადიან ღვინომასალაში.

ყურძნის წვენში გახსნილი ფუნგიციდები ალკოჰოლური დუღილის პროცესში ორი გზით შეიძლება გარდაიქმნან: მიკრობიოლოგიურად ანუ ბიოტური გზით და დუღილის არის ფიზიკო-ქიმიური ფაქტორების გავლენით, ანუ აბიოტური გზით. გარდაქმნის ბიოტური გზა გულისხმობს საფუვრის მიერ ფუნგიციდის მოლეკულების შთანთქმას და მათ ჩართვას უჯრედის ნივთიერებათა ცვლაში, რის შედეგად ფუნგიციდის მოლეკულის ნახშირბადატომები უნდა ჩაერთოს საფუვრის მეტაბოლიტების (კარბონმჟავები, ამინომჟავები, ცილები, ლიპიდები და ა.შ.) შემადგენლობაში. როგორც ზემოხსენებული მასალა გვიჩვენებს (და

რასაც ჩვენი ექსპერიმენტული მასალაც ადასტურებს), ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატეული ფუნგიციდების მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაცია არ ხდება, ან ხდება მხოლოდ უმნიშვნელო მასშტაბით (102, 108, 109), რაც შეეხება ფუნგიციდების შესაძლო გარდაქმნებს დუღილის არეში არსებული ფერმენტების გავლენით, ასეთი გარდაქმნის შესაძლებლობა მინიმალურია, იმ მიზეზის გამო, რომ როგორც ვაზის ფერმენტები, ასევე საფუვრის ეგზოგენური ფერმენტები დუღილის არეში ძალზე სწრაფად ინაქტივირდებიან (89, 124-126).

ამიტომ ძირითადი გზა ალკოჰლოური დუღილის პროცესში ფუნგიციდების გარდაქმნისა აბიოტურია. ეჭვს არ იწვევს ის გარემოება, რომ დუღილის არის, შემდგომ კი ღვინომასალის, მჟავიანობა შესაბამის გარდაქმნებს განაპირობებს.

ფუნგიციდების ჟანგვითი გარდაქმნების შესახებ ზემოთ მოტანილი მასალიდან გამომდინარე შეიძლება გავითვალისწინოთ, თუ რაოდენ დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ღვინის რედოქსსისტემებს ასეთი გარდაქმნების წარმართვაში. ღვინომასალაში, როგორც ცნობილია, რამოდენიმე რედოქსსისტემა ფუნქციონირებს, რომელთა პარციალური ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი საკმაოდ მაღალია და რომელთა არსებობა განაპირობებს ღვინის საერთო ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალს. ამ რედოქს სისტემებიდან უმნიშნველოვანესია (126):

პოლიფენოლი	$\rightleftharpoons$	ორთო-ქინონი	(714მვ)
Fe^{+2}	$\rightleftharpoons$	Fe^{+3}	(771 მვ)
Cu^{+1}	$\rightleftharpoons$	Cu^{+2}	(167 მვ)
წყალბადის ზეჟანგი	$\rightleftharpoons$	ჟანგბადი	(682 მვ)

ღვინის მჟავა ⇌ დიოქსიფუმარის მჟავა (330 მვ)

როგორც ცნობილია, რედოქს-პოტენციალის სიდიდე დამოკიდებულია სისტემის დაჟანგული და აღდგენილი ფორმების ურთიერთშეფარდებაზე, და ჟანგვა-აღდგენაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვზე; მისი მნიშვნელობა ნერნსტის განტოლებით გამოითვლება; მაგრამ ბიოლოგიურ სისტემებში (და მათ შორის ღვინოშიც), ძლიერი განზავებისა და მრავალკომპონენტურობის გამო, იმდენად ნელა მყარდება წონასწორობა, რომ ნერნსტის განტოლების გამოყენება არ ხერხდება.

ღვინის რედოქს-პოტენციალის ფორმირებაში დიდი როლი ენიჭება ღვინოში შემავალ მძიმე მეტალებს, უპირველეს ყოვლისა რკინასა და სპილენძს. მაგრამ მძიმე მეტალების შემცველობა სტატიკურ ფაქტორს წარმოადგენს; ამიტომ, ერთადერთი ფაქტორი, რომლის საშუალებითაც შეიძლება ღვინის რედოქს-პოტენციალის შეცვლა არის მისი აერაცია. ღვინომასალის გადაღების შედეგად ან განსაკუთრებით ღვინოში ჰაერის ნაკადის გატარების შემდეგ, მისი რედოქს-პოტენციალი მნიშვნელოვნად იცვლება; თავდაპირველად იგი იზრდება და აერაციის დაახლოებით მეცხრე დღისათვის მაქსიმუმს აღწევს, შემდეგ კი თანდათან საწყის სიდიდეს უბრუნდება (124, 126).

რასაკვირველია, მთლიანად ეს პროცესი დაკავშირებულია ჟანგბადის შთანთქმასთან სისტემის მიერ და მის რედოქს-სისტემებში დაჟანგული ფორმების კონცენტრაციის გაზრდასთან. ღვინის რედოქს-სისტემების ასეთი დაჟანგული ფორმები უნდა წარმართავდნენ ღვინის ცალკეული კომპონენტების (მათ შორის ფუნგიციდების) ჟანგვით გარდაქმნებს.

1.5. ღვინომასალების დაწმენდისა და სტაბილიზაციის მეთოდები

იმ მოსაზრებიდან გამომდინარე, რომ ფუნგიციდები ან მათი მეტაბოლიტები ადსორბირებულ ან ქიმიურ ურთიერთქმედებაში უნდა იყვნენ ღვინის მაკრომოლეკულებთან, შესადარებლად ჩვენს მიერ შერჩეული იქნა ღვინის დამუშავების ისეთი მეთოდები, რომლებიც ითვალისწინებენ მაღალმოლეკულური ნაერთების კოაგულაციას და შესაბამისად მათ გამოყოფას ღვინიდან დალექვის ან ფილტრაციის გზით.

ახალდადუღებულ ღვინომასალაში წარმოდგენილია მრავალფეროვანი სპექტრი მაღალმოლეკულური ნაერთებისა (ყურძნისა და საფუვრის ცილები, ლიპიდები, ყურძნის პექტინი, პოლიფენოლები და სხვ.), რომლებიც ახალგაზრდა ღვინოში მიმდინარე ქიმიური პროცესების შედეგად აღწევენ ისეთ კონდიციას, რომ გამოილექებიან (127, 128).

როგორც ცნობილია, კოლოიდური სისტემები, მათი დიდი კუთრი ზედაპირის გამო, თერმოდინამიკურად არაწონასწორული სისტემებია და ამრიგად, პრინციპულად აგრეგატულად არამდგრადნი. ამ თვალსაზრისით უნდა განვიხილოთ ღვინომასალებში სიმღვრივის წარმოქმნის პროცესიც, ვინაიდან ეს უკანასკნელი ფაქტიურად ცილების, ლიპიდების, პექტინის, ტანინის, მელანოიდებისა და სხვა მაკრომოლეკულური კომპონენტების

განზავებულ ხსნარს წარმოადგენს დაახლოებით 10% - იან სპირტწყალხსნარში.

კოაგულაცია, ესაა კოლოიდური ნაწილაკების გამსხვილების პროცესი ამ ნაწილაკების ურთიერთშეკავშირების გზით, რაც გარეშე ან შიდა ფაქტორების ზემოქმედებით ხორციელდება, და რასაც სისტემის დისპერსიულობის ხარისხის შემცირება მოჰყვება. უფრო ვიწრო გაგებით, კოაგულაციას უწოდებენ ამ პროცესის დასკვნით სტადიას – დისპერსიული ფაზის გამოლექვას. ამიტომ რაციონალურია, რომ ყოველი კოაგულაციის პროცესში განვიხილოთ ორი სტადია: პირველი – ფარული კოაგულაცია, როდესაც უშუალოდ, შეუიარაღებული თვალით ჯერ კიდევ ვერ ხერხდება სისტემაში რაიმე ცვლილების აღმოჩენა, და მეორე – აშკარა კოაგულაცია, როდესაც გამოლექვა შეუიარაღებელი თვალითაც შესამჩნევია (129). ამასთან, ლიოფობურ სისტემათაგან განსხვავებით, სადაც კოაგულაციის პირველი ფაზა ძალზე ხანმოკლეა, ლიოფილურ კოლოიდურ სისყემებში, რომლებთაც ღვინომასალებიც უნდა მივაკუთვნოთ, კოაგულაციის ფარული ფაზა შეიძლება ძალზე ხანგრძლივი იყოს. ისეთ რთულ სისტემებში, როგორიცაა ღვინომასალა, გამოლექვის ძირითად მექანიზმს ჰეტეროკოაგულაცია და კოლოიდთა ურთიერთკოაგულაცია წარმოადგენს (130).

მიუხედავად იმისა, რომ ღვინის კოლოიდური სიმღვრივის წარმოქმნაში ძირითადი როლი ცილებსა და ტანინებს ენიჭება (131, 132-134), ამ პროცესში მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ დაბალმოლეკულური პოლიფენოლები (135, 136); ლიპიდები (137, 138); პოლისაქარიდები (139-141), და ა.შ.

კოლოიდური ხასიათის სიმღვრივის თავიდან ასაცილებლად ღვინომასალების დასამუშავებლად წარმოება ფლობს მთელ რიგ ტექნოლოგიურ მეთოდებს და საშუალებებს. ამ მეთოდებს, რომლებიც ატარებენ როგორც შერჩევით, ისე კომპლექსურ ხასიათს, მიეკუთვნებიან: დალექვა, ადსორბცია, თერმული დამუშავება, ფილტრაცია, ფერმენტული ჰიდროლიზი და სხვა (128, 142, 143).

<u>სითბოთი დამუშავება</u> ღვინის სტაბილიზაციის ერთ-ერთ ტექნოლოგიურ პროცესს წარმოადგენს. გაცხელებას აწარმოებენ 1,5-3 წუთის განმავლობაში 60-75°C-ზე. სითბოთი დამუშავება, როგორც ცნობილია, ნაკლებად უნდა მოქმედებდეს კოლოიდური სისტემის მდგრადობაზე (129), მაგრამ ამ შემთხვევაში ღვინომასალის გაცხელებას თან სდევს მასში მიმდინარე ქიმიური პროცესების სიჩქარის გაზრდა. მატულობს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების სიჩქარე, აქტიურდება გახსნილი ჟანგბადი და მრავალატომიან მეტალთა (რკინა, სპილენძი) იონები; ამ დროს ცილოვანი კომპონენტები, რომლებიც ოთახის ტემპერატურაზე ფარული კოაგულაციის ფაზაში იმყოფებიან, სწრაფად კოაგულირდებიან. ოთახის ტემპერატურამდე გაცივების შემდეგ გამოყოფილ ნალექს აცილებენ ფილტრაციით (144).

მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ამ დროს ცილის ფრაქციული შემადგენლობა და მუხტი, რომელიც განპირობებულია ღვინის pH -ითა და ცილის იზოელექტრული წერტილით. ცილები ლექში გამოიყოფიან ღვინის pH-თან ახლომდებარე იზოელექტრული წერტილის დროს, რომელიც გარკვეულად იცვლება ღვინის ტექნოლოგიური დამუშავების ხასიათის შესაბამისად. კერძოდ, თბოდამუშავების პირობებში ადვილად დენატურირდება და კოაგულირდება დაბალი იზოელექტრული წერტილის მქონე ცილათა

ფრაქციები, მაშინ როდესაც დაწებოიანებისას გამოილექება მაღალი იზოელექტრული წერტილის მქონე ცილათა ფრაქციები (145, 146), ღვინომასალების გაცხელებისას მინიმუმამდე უნდა იქნეს დაყვანილი მათი კონტაქტი ჟანგბადთან რადგანაც, წინააღმდეგ შემთხვევაში ღვინის ფენოლური ნაერთების ჟანგვა ძალზე ინტენსიურად მიმდინარეობს რასაც არასასურველ შედეგებამდე მივყავართ (147, 148) სახელდობრ, ღვინო ღებულობს ინტენსიურ ყავისფერ შეფერილობას. გარდა ამისა, ფენოლური ნაერთები გაცხელებისას განიცდიან ჟანგვით პოლიმერიზაციას ან კონდენსაციას (147, 149, 150), რასაც ფარული კოაგულაციის ფაზაში მყოფი მაკრომოლეკულების წარმოქმნამდე მივყავართ, რაც შენახვის პირობებში ღვინომასალების უმდგრადობას განაპირობებს (148).

<u>ტანიზაცია და გაწებვა</u>. ღვინის წარმოების პრაქტიკაში ცილოვან ნივთიერებათა დასალექად ხშირად გამოიყენება ტანინი. ტანიზაციას საჭიროებს ისეთი ღვინომასალა, რომელიც შეიცავს ბუნებრივ ან დაწმენდის მიზნით დამატებულ ჭარბ ცილას (128). გაწებვის პროცესის არსი იმაში მდგომარეობს, რომ შემღვრეულ ღვინოში შეაქვთ ისეთი ნივთიერება, რომელსაც შეუძლია შეუერთდეს ღვინოში არსებულ კოლოიდებს, წარმოქმნას კომპლექსური ნაერთი, რომელიც ილექება, და თან წარიტაცებს სიმღვრივის გამომწვევ შეტივნარებულ ნაწილაკებს. როგორც წესი, ასეთ ფლოკულანტებად იყენებენ ცილებს (ჟელატინი, თევზის წებო, კაზეინი და სხვა). ღვინომასალაში შეტანის შემდეგ ეს ნივთიერებები აქ არსებულ ტანინთან და მძიმე მეტალის იონებთან ურთიერთქმედების შედეგად გამოილექებიან და თან წარიტაცებენ არეში მყოფ კოლოიდურ ნაწილაკებს. ღვინის დასაწმენდად ცილოვანი ნივთიერებებიდან ყველაზე ხშირად

იყენებენ ჟელატინს, რომლის გამჭვირვალე ან თითქმის გამჭვირვალე ხსნარის შეტანის შემდეგ ღვინო იბურება. შებურვის ინტენსიურობა თანდათან მატულობს, იწყება ფლოკულაცია და ღვინო სრულიად იწმინდება.

გაწებვის პროცესის აუცილებელი პირობაა, რომ ღვინოში შეტანილი დამწმენდი ცილა მთლიანად ფლოკულირდეს და მთლიანად მოსცილდეს დასაწმენდ სისტემას. წინააღმდეგ შემთხვევაში, თუ ღვინოში დარჩა ფლოკულანტი ცილის გარკვეული რაოდენობა, რომელიც არ გამოილექა, მაშინ ამბობენ, რომ მოხდა ღვინის გადაწებვა. ასეთი ღვინო მასში არსებული გამოულექავი ფლოკულანტის გამო ამღვრეული რჩება. ასეთ შემთხვევაში (გადაწებვის შემთხვევაში), ღვინოში ტანინის ისეთი რაოდენობა შეაქვთ, რაც საკმარისია ამ ფლოკულანტი ცილის სრულად დასალექად. პრაქტიკაში ტანინის დამატება ღვინომასალაში ხდება ამ უკანასკნელში ცილის ხსნარის შეტანის წინ, რათა შეძლებისდაგვარად სრულად მოხდეს ფლოკულანტის გამოლექვა.

აღსანიშნავია რომ, ღვინის გაწებვის შემთხვევაში ჟელატინის დამატებისას უფრო ხშირად ხდება გადაწებვა, ვიდრე სხვა ცილების (მაგალითად თევზის წებო, ალბუმინი) გამოყენების დროს.

მაგრამ როგორც წესი, ღვინომასალებიდან ყველა ცილოვანი კომპონენტის მოცილება ტანინით სრულიად არ ხერხდება, ისევე როგორც ცილების დამატება მთლიანად ვერ აცილებს ტანინს.

ტანიზაციისა და გაწებვის მეთოდების საფუძველს ცილა-ტანინის ურთიერთქმედების პროცესი წარმოადგენს, რის შედეგადაც ცილა-ტანინის კომპლექსი მიიღება. როგორც ცნობილია, ცილა-ტანინის კომპლექსში ბმის ძირითად ტიპს წარმოადგენს წყალბადური ბმა,

რომელიც ცილის პეპტიდურ ჯგუფებსა და ტანინის ფენოლურ ჰიდროქსილებს შორის აღიძვრება (145, 151). ამასთან, კომპლექსის მდგრადობა იზრდება აგრეთვე კომპლექსწარმოქმნაში მონაწილე კომპონენტების მოლეკულათა ჰიდროფობული უბნების ურთიერთქმედების ხარჯზე (152). მაგრამ, ყველაზე არსებითია კოვალენტური ბმები, რომლის საშუალებითაც ტანინისა და ცილის მოლეკულები კოვალენტურად უკავშირდება ერთმანეთს. ამ დროს ტანინის მოლეკულის არომატული ორთო-დიჰიდროქსი და პარა-დიჰიდროქსი ფრაგმენტების დაჟანგვის შედეგად ორთო- და პარა-ქინოიდური ფრაგმენტები წარმოიქმნება, რომლებიც მაშინვე რეაგირებენ ცილის მოლეკულის პირველად ამინოჯგუფებთან ქინონ-ამინომჟავური ურთიერთქმედების სქემის მიხედვით და კოვალენტურად უკავშირდებიან ერთმანეთს (153).

ამ პროცესში უაღრესად დიდი მნიშვნელობა აქვს ღვინოში არსებულ ოქსიგენაზური აქტივობის მქონე კომპლექსებს და მძიმე მეტალთა იონებს (სპილენძი, რკინა, მანგანუმი), რომლებიც აკატალიზებენ ტანინის მოლეკულის არომატული 1,2 და 1,4 – დიჰიდროქსიფრაგმენტების დაჟანგვას შესაბამის ქინონებად. რასაკვირველია, აქ იგულისხმება, რომ თვით ოქსიგენეზური ფერმენტები ფენოლოქსიდაზა, პეროქსიდაზა, ასკორბატოქსიდაზა მათი შედარებით მაღალი მოლეკულური მასისა და აქტიური ცენტრის ლაბილურობის გამო ახალგაზრდა ღვინომასალაში უკვე აღარ არიან შემორჩენილნი ან შემორჩენილნი არიან უკვე ინაქტივირებული სახით. როგორც ცნობილია, თვით მოლეკულურ ჟანგბადს არ შეუძლია უშუალოდ იმოქმედოს ღვინის კომპონენტებთან (125). ჟანგბადის შთანთქმა ღვინომასალის მიერ

კატალიზატორის გარეშე არ ხდება; ასეთი კატალიზატორის ფუნქციას კი ძირითადად რკინისა და სპილენძის იონები ასრულებს.

ამრიგად, განსაზღვრავენ რა ცილა-ტანინის კომპლექსის წარმოქმნის ინტენსიურობას, მრავალვალენტიან მეტალთა იონური და კომპლექსური ფორმები, ჰაერის ჟანგბადთან ერთად, ფაქტიურად განაპირობებენ ღვინომასალის შემღვრევას.

<u>ბენტონიტები</u>. ღვინის წარმოებაში ღვინომასალების სტაბილიზაციისათვის დიდი გამოყენება ჰპოვა ბუნებრივმა, მინერალურმა ბენტონიტებმა. ისინი ამ მიზნით ემპირიული გზით იქნა შერჩეული (155, 156). ბენტონიტები ალუმოსილიკატური თიხებია, რომელთა სპეციფიკური თვისებები განპირობებულია მათი შემადგენელი მინერალების კრისტალური მესრის აღნაგობით:

მონტმორილონიტი $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 n \cdot H_2O$

სოდალიტი $Al_2O_3 \cdot (MgO) \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$

ნონტრონიტი $Al_2O_3 \cdot (Fe_2O_3) \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$

ბეიდელიტი $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$

ამ მინერალებს შორის წამყვანი ადგილი უკავია მონტმორილონიტს, ამიტომ ბენტონიტები ხშირად მონტმორილონიტურ თიხებად იწოდებიან. წყალთან კონტაქტისას ბენტონიტი იჯირჯვება, იყოფა უამრავ უმცირეს ნაწილაკად და ამრიგად, სტაბილურ სუსპენზიას წარმოქმნის. ასეთი სუსპენზიის დიდი კუთრი ზედაპირი და შეღწევადი სტრუქტურა განსაზღვრავს ბენტონოტის მაღალ ადსორბციულ თვისებებს. ბენტონიტი, რომელიც უარყოფითად არის დამუხტული, ფლოკულირდება კათიონების გავლენით. ბენტონიტის ნაწილაკები მჟავე არეშიც ინარჩუნებენ უარყოფით მუხტს. ამ ნაწილაკებს უნარი აქვთ დააფიქსირონ ანუ

შებოჭონ ცილის კოლოიდური ნაწილაკები, რომლებიც ღვინის მჟავე არეში დადებითად არიან დამუხტულები, ესე იგი ბენტონიტის საპირისპირო მუხტს ატარებენ. ბენტონიტი იმ ცილების ფლოკულაციასაც ახდენს, რომლებიც ღვინომასალას გაწებვის მიზნით ემატება. არსებობს მონაცემები, რომ ტემპერატურის ზრდით 50°C-მდე ცილის მოლეკულების სორბცია ბენტონიტზე იზრდება; განსაკუთრებით მკვეთრია ეს ზრდა 3-25°C ფარგლებში (155). აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ბენტონიტების გამოყენებას მეღვინეობაში გარკვეული ნაკლიც აქვს, სახელდობრ დამუშავების პროცესში ბენტონიტიდან ღვინომასალაში შეიძლება გადავიდეს ზოგიერთი იონი, რაც არასასურველად იმოქმედებს ღვინის ხარისხზე (157).

<u>ცეოლითები</u>. უკანასკნელ წლებში ღვინომასალიდან კოლოიდური სიმღვრივის მოსაცილებლად რეკომენდირებულ იქნა ცეოლითი -კლინოპტილოლითი (158), ამ მინერალზე ადსორბირდება მრავალი ნივთიერება, მათ შორის ტანინი, ცილები, ლიპიდები, პოლისაქარიდები და მათი კომპლექსები (159, 161).

ცეოლითები წარმოადგენენ კარკასული კრისტალური სტრუქტურის ჰიდროალუმოსილიკატებს, რომლებიც შეიცავენ ღრუებსა და არხებს. ეს ღრუები და არხები დაკავებულია კათიონებითა და წყლის მოლეკულებით.

ცეოლითში იონური მიმოცვლა და დეჰიდრატაცია მიმდინარეობს შექცევითად. დეჰიდრატაციის შედეგად წარმოიქმნება წვრილფოროვანი აქტიურ ზედაპირიანი სხეული, ამასთან ცარიელი სივრცის (ფორები, არხები) ჯამური მოცულობა მთელი მოცულობის 50% - ს აღწევს. ფო-როვან სტრუქტურაში შესასვლელ ფანჯრებს აქვთ მოლეკულური ზომები, ამასთან მათი სიდიდე განსაზღვრავს

ცეოლითის უნარს დაჰყოს ნივთიერება ნარევი მოლეკულების გეომეტრიული ბუნების მიხედვით (162). სხვადასხვა ტიპის ცეოლითებში სილიციუმჟანგბადური და ალუმოჟანგბადური ტეტრაედრების რაოდენობა სხვადასხვაა, ე.ი. სილიციუმის და ალუმინის შემცველობა იცვლება ცეოლითის ტიპის მიხედვით.

ამრიგად, ცეოლითები შეიძლება განვიხილოთ, როგორც სილიციუმის ორჟანგის ნაწარმები, რომელშიც სილიციუმი სხვადასხვა ხარისხითაა ალუმინით ჩანაცვლებული. აქედან გამომდინარე, ვინაიდან ალუმინის კოორდინაციული რიცხვი აჭარბებს მის ვალენტობას, ტეტრაედრს აქვს უარყოფითი მუხტი და მთლიანობაში დიდ კომპლექსურ ანიონს წარმოადგენს (163).

ცეოლითების სტრუქტურაში არსებული კათიონების რაოდენობა იცვლება სილიციუმსა და ალუმინს შორის შეფარდების მიხედვით. ალუმინის ყოველ იონზე მოდის ერთი ერთვალენტიანი კათიონი, რომელიც უარყოფით მუხტს აკომპენსირებს.

კლინოპტილოლითი მაღალ სილიციუმშემცველ გეილანდიტს წარმოადგენს, რომელიც ზოგიერთი კრისტალური თავისებურებით ახლოს დგას მორდენიტთან. მისი ელემენტარული უჯრედის იდიალიზირებული შედგენილობა გამოისახება ფორმულით:

$Na_6(AlO_2)(SiO_2)_{30}24H_2O$

კლინოპტილოლითი, როგორც ნებისმიერი სხვა ცეოლითი, ხასიათდება მოლეკულურ-საცრული თვისებებით. მის შესასვლელ ფანჯრებში აღწევენ ისეთი მოლეკულები, რომელთა კრიტიკული დიამეტრიც 3,5 ანგსტრემს შეადგენს (164). კლინოპტილოლითი სხვა ცეოლითებისგან განსხვავებით ადვილად კარგავს წყალს, ახასიათებს

შედარებით მაღალი ადსორბციული თვისებები და მაღალი თერმომდგრადობა (165).

მეღვინეობაში გამოყენების თვალსაზრისით, ცეოლითების მჟავე არეში მდგრადობას გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს. კლინოპტილოლითის მჟავით მოდიფიცირებული ფორმის გამოყენება ღვინის წარმოებაში, კოლოიდური სახის სიმღვრივის თავიდან ასაცილებლად, შესაძლებელია მისი მდგრადობის, მაღალი ადსორბციის და იონმიმოცვლითი უნარის გამო (166).

<u>მემბრანული ფილტრები</u>. ამჟამად მემბრანულ პროცესებზე დაფუძნებული ტექნოლოგიები ინტენსიურად ვითარდებიან.

მემბრანული ფილტრაცია წარმოადგენს ერთ-ერთ ფართოდ გავრცელებულ ლაბორატორიულ და სამრეწველო პროცესს.

მემბრანები წარმოადგენენ თხელ (არაუმეტეს 0,3 მმ სისქის) პოლიმერულ აფსკებს, რომლებსაც მიკროსკოპულ დონეზე გააჩნიათ კაპილარული, ბადისებრი ან ღრუბლოვანი კარკასი და ამრიგად წარმოადგენენ "აირი-მყარი სხეულის" ტიპის კოლოიდურ სისტემას.

მემბრანული ფილტრაცია წარმოადგენს ფილტრაციის ნაირსახეობას, სადაც ფილტრს წარმოადგენს უაღრესად თხელი ტიხარი, რომელიც ხასიათდება ფორიანობის მაღალი ხარისხით.

მემბრანული ფილტრების უმრავლესობა მზადდება ცელულოზის ეთერებისაგან, ძირითადად ცელულოზის ნიტრატისა და აცეტატისაგან, თუმცა შეიძლება გამოყენებული იქნას სხვა მრავალი საწყისი ნივთიერება, კერძოდ: ვინილი, აკრილონიტრილი, პოლივინილქლორიდი, ნაილონი, პოლიპროპილენი, პოლიკარბონატი, პოლიტეტრაფტორ-ეთილენი (ტეფლონი).

მემბრანულ ფილტრებს გააჩნიათ შემდეგი უპირატესობანი:

ისინი არ მოითხოვენ განსაკუთრებულ მოპყრობას, შეიძლება ადვილად მიტანილნი იქნენ მოხმარებისათვის განკუთვნილ ადგილებში;

ისინი შეიძლება დამზადებულნი იქნენ ერთიდაიგივე მეთოდით, ზუსტად კონტროლირებად პირობებში;

მაღალი ფორიანობის შედეგად სითხე მათში შეიძლება გატარებული იქნას ნაკადის მაღალი სიჩქარით;

მემბრანული ფილტრების საშუალებით შესაძლებელია ბაქტერიებისა და უფრო მცირე ზომის ნაწილაკების დაკავება;

ზოგიერთი მათგანი შეიძლება გამოყენებული იქნას როგორც საცრები, ანუ სხვადასხვა ზომის ნაწილაკების დაშორების უნარის მქონე სამარჯვები (190).

უკანასკნელ დროს მემბრანული ფილტრაცია პოულობს გავრცელებას მეღვინეობის მრეწველობაში, როგორც ღვინის დაწმენდისა და სტაბილიზაციის ერთ-ერთი საუკეთესო საშუალება.

მემბრანული ფილტრაციის დროს ღვინო თავისუფლდება მავნე მიკროორგანიზმებისაგან, ხდება კრისტალურად გამჭვირვალე და იძენს მომხმარებლისათვის მიმზიდველ სახეს.

ღვინის დამაბინძურებელ მიკროორგანიზმებს წარმოადგენენ საფუვრები და ბაქტერიები. საფუვრის ზოგიერთი რასა, დამახასიათებელი და აუცილებელი ნორმალური ალკოჰოლური დუღილისათვის, ღვინის დაწმენდის პროცესში მას არ შორდება და შეიძლება გახდეს განმეორებითი ალკოჰოლური დუღილის მიზეზი, ანდა გამოიწვიოს ბოთლებში ჩამოსხმული ღვინის შებურვა.

ამ ბუნებრივი საფუვრების გარდა ღვინის გემოვნური თვისებების გაუარესება ანდა სულაც მისი გამოსაყენებლად უვარგისობა შეიძლება

გამოიწვიონ რიგმა ბაქტერიებმა, კერძოდ რძემჟავული და ძმარმჟავული დუღილის ბაქტერიებმა, რომლებიც მდგრადნი არიან მაღალი მჟავიანობის პირობებში ალკოჰოლის მაღალი შემცველობისადმი და რამოდენიმე კვირის განმავლობაში შეუძლიათ სრულად გააფუჭონ ღვინო.

მიკროორგანიზმების გარდა ღვინო შეიცავს ძალზე პატარა, ზომით 0,01-0,1 მკმ სიდიდის ნაწილაკებს, რომლებიც შედგებიან ცილებისაგან, პოლისაქარიდებისაგან, ღვინომჟავის მარილების კრისტალებისაგან და ტექნოლოგიური პროცესის დროს წარმოქმნილი ნივთიერების ამორფული ფრაგმენტებისაგან.

ყველა ეს ნაწილაკები იწვევენ ღვინის შემღვრევას და მათი მოცილების საუკეთესო საშუალებას სწორედ მემბრანული ტექნოლოგიები და კერძოდ მემბრანული ფილტრები წარმოადგენენ, რომლებშიც მუშა ელემენტი ნახევრადშეღწევადი პოლიმერული მემბრანაა, რომლის ფორების ზომები შეიძლება შერჩეული იქნას ფილტრაციის მიზნებისა და სახეობის, გასაფილტრი სითხის თვისებების და მასში არსებული შეტივნარებული ნაწილაკების რაობის მიხედვით, რაც უზრუნველყოფს ღვინის საუკეთესო გამჭვირვალობას და დანაკარგების შემცირებას.

ფუნგიციდების ტრანსფორმაციის შესწავლისას ნაჩვენები იქნა მათი ნარჩენების მოცილების შესაძლებლობა ღვინის დამუშავების სხვადასხვა ეტაპზე. შესადარებლად შევისწავლეთ შემდეგი მეთოდები: ბენტონიტით, თერმულად, ჟელატინ-ტანინით დამუშავების და მემბრანული ფილტრით ფილტრაციის გავლენა ღვინომასალაში ფუნგიციდური ნარჩენების შემცველობაზე.

თავი 2. ექსპერიმენტული ნაწილი. კვლევის ობიექტები და მეთოდები

2.1. კვლევის ობიექტები

ცდებში გამოვიყენეთ ”რქაწითელის” ჯიშის ყურძნიდან ნახევრად საწარმოო პირობებში ჩვენს მიერ დამზადებული ყურძნის წვენი, ევროპული და კახური ტიპის სუფრის ღვინომასალები.

ევროპული ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალების დასაყენებლად ყურძენს ვკრეფდით 18-20% შაქრიანობის და 7-8 გ/დმ^3 ტიტრული მჟავიანობისას, ხოლო კახური ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალების დასაყენებლად - 20-22% შაქრიანობის და 6-7 გ/დმ^3 ტიტრული მჟავიანობის კონდიციებით.

ყურძნის დამუშავებას ვაწარმოებდით ზემოთ აღნიშნული ტიპების ღვინომასალების დასაყენებლად არსებული ტექნოლოგიური სქემების მიხედვით (12, 38, 143, 146).

ტკბილის ალკოჰოლურ დუღილს ვატარებდით საფუვრის წმინდა კულტურის IOC B 2000-ის საშუალებით. ცდებში გამოყენებულ იქნა აგრეთვე საფუვრის წმინდა კულტურები Saccharomyces vini, var, Kahur. 42 და Saccaromyces oviformis, var. GIV. 50; ცილისა და პოლიფენოლების ურთიერთქმედების პროდუქტები; ფუნგიციდების – პოლიკარბაცინის, პოლიხომის, არცერიდის - რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული პრეპარატები; ღვინის წარმოებისთვის განკუთვნილი ჟელატინის და ტანინის პრეპარატები, აგრეთვე ბენტონიტური თიხა.

ღვინომასალების საცდელი ნიმუშების შედგენილობის ქიმიური ანალიზი ჩავატარეთ საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის მეღვინეობისა და ბიოორგანული ქიმიის კვლევით ლაბორატორიაში მეღვინეობასა და ბიოქიმიაში საერთოდ მიღებული და სახელმწიფო სტანდარტებით გათვალისწინებული მეთოდებით (90, 131, 142, 146).

ღვინის საცდელი ნიმუშების ქიმიური ანალიზის შედეგები მოტანილია 1 ცხრილში.

ცხრილი 1

გრამი/დმ³	pH	3,15	3,25	3,25		3,35	3,35	3,40
	დაყვანილი ექსტრაქტი გ/დმ³	19,3	19,5	19,9		27,0	28,5	22,4
	საერთო აზოტი	0,330	0,220	0,286		0,360	0,296	0,312
	ფენოლური ნაერთები	0,280	0,260	0,220		1,820	1,280	1,360
	ინვერსიული შაქრები	2,12	2,42	1,98		1,06	1,22	1,78
	ღვინომჟავა	2,76	2,60	2,62		2,22	2,42	2,02
	აქროლადი მჟავიანობა	0,45	0,52	0,32		0,36	0,52	0,48
	ტიტრული მჟავიანობა,	6,8	6,6	6,5		5,7	5,9	5,6
ეთილის სპირტი % მოც.		11,5	11,3	12,0		12,2	12,0	12,6
ფარდობითი სიმკვრივე		0,9930	0,9934	0,9926		0,9948	0,9956	0,9928
მოსავლის წელი		2002	2003	2004		2002	2003	2004

№	ღვინომასალების საცდელი ნიმუშების დასახელება
1	ევროპული ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალა
2	კახური ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალა

ყურძნის წვენის საცდელი ნიმუშების დასამზადებლად, ევროპული ტიპის ღვინომასალების დასაყენებლად, ტკბილის თვითნადენი ფრაქციის დაწმენდილ ნაწილს ვათავსებდით 1 დმ^3 ტევადობის მინის ქილებში, თავს ვხუფავდით და ვასტერილებდით ავტოკლავში 112°C ტემპერატურაზე, 1,5 ატმოსფერული წნევის ქვეშ 40 წთ-ის განმავლობაში.

ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატების გავლენის შესასწავლად სხვადასხვა ტექნოლოგიურ ოპერაციებზე ვაწარმოებდით 2-2 კგ ყურძნის გადამუშავებას და ღვინის საცდელი ნიმუშების დაყენებას მიკრომეღვინეობის მეთოდებით.

2.2. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატები

ცდებში ვიყენებდით ქარხნული წარმოების რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებულ რადიოქიმიურად სუფთა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილს (მეთილენურ ნახშირბადში დანიშნულს), კუთრი რადიოაქტიურობით 400 მბკ/გ.

ამ პრეპარატიდან, მასზე შესაბამისი რაოდენობის ეთილენთიურამდისულფიდის, სპილენძის ქლორჟანგის და მეტალაქსილის დამატებით ვღებულობდით შესაბამისად პოლიკარბაცინს, პოლიხომს და არცერიდს.

2.3. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების გაარდაქმნის პროდუქტები

ეთილენთიურამდისულფიდი, ეთილენთიურამმონოსულფიდი და ეთილენთიოშარდოვანა მივიღეთ ცინების პრეპარატული დაჟანგვით წყალხსნარებში აერაციის გზით (103). სარეაქციო არედან აღნიშნული პრეპარატები გამოვყავით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით სილიკაგელის ფენაზე (სორბენტი – სილიკაგელი Woelm, აქტიურობა 11 ბროკმანით). გამხსნელთა სისტემად გამოვიყენეთ ქლოროფორმი – ბუთანოლი – მეთანოლი - წყალი 100:5:1:0,5. ქრომატოგრაფირების რეჟიმი ზუსტად შეესაბამებოდა გამოყენებულ მეთოდიკაში მოცემულ პირობებს; ნაერთების იდენტიფიკაცია ხდებოდა R_f – მნიშვნელობათა მიხედვით, ხოლო ნაერთების ელუციის შემდეგ – მათი ელექტრონული სპექტრების ანალიზით. გარდა აღნიშნულისა, ცინების გარდაქმნის პროდუქტთა იდენტიფიკაციისათვის ვიყენებდით აგრეთვე ქიმიურად სუფთა ეთილენდიამინს.

2.4. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატების გავლენა საფუვრის წმინდა კულტურით (IOC B 2000, Saccharomyces vini, var. Kahur. 42 და Saccaromyces oviformis, var. GIV. 50;) წარმოებულ ალკოჰოლური დუღილის პროცესზე

რქაწითელის ჯიშის ყურძნის წვენში, რომელიც წინასწარ დაწმენ-დილი იყო ცენტრიფუგირებით (2 000 g, 10 წუთი) და გასტერილებული (112°C, 1,5 ატმოსფერო, 40 წუთი), შევიტანეთ საფუვრის წმინდა კულტურა 2%-ის რაოდენობით. დუღილი მიმდინარეობდა 20-23°C-ის პირობებში. დუღილის დაწყებიდან მესამე დღეს მადუღარი მასის სამ-სამი სმ^3 მოვათავსეთ ვარბურგის აპარატის რესპირომეტრებში; რესპირომეტრების ცენტრალურ ჭურჭლებში (ჭიქებში) მოვათავსეთ 20%-იანი KOH-ის 0,6 სმ^3 ფილტრის პატრუქითურთ, ხოლო გვერდით ჭურჭლებში 1 სმ^3-ის რაოდენობით ფუნგიციდის ჭეშმარიტი წყალხსნარი, ან მიკროსუსპენზია წყალში, ან სუფთა წყალი (კონტროლი).

ცდებში გამოვიყენეთ ^{14}C(მეთილენში) ნიშანდებული პოლიკარბაცინი (კუთრი რადიოაქტიურობით 400 მეგაბეკერელი/გრამი). ფუნგიციდების კონცენტრაცია მადუღარ არეში 2,0 მგ/დმ^3 (ჭეშმარიტი ხსნარი), ან 60 მგ/დმ^3 (მიკროსუსპენზია). საინკუბაციო ტემპერატურა იყო 30°C რხევის სიხშირე 80 რხევა წუთში, ინკუბაციის ხანგრძლივობა 4 საათი. ვზომავდით ჟანგბადის შთანთქმასა და გამოყოფილი ნახშირორჟანგის რადიოაქტიურობას (ოთხი პარალელური ცდის შედეგი). პარალელური ცდების გაერთიანებულ სარეაქციო არეში ვსაზღვრავდით ფუნგიციდების

გარდაქმნის პროდუქტებს თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით (103, 109, 110) და შემდგომი ავტორადიოგრაფიით (167).

2.5. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატების გარდაქმნა სპონტანური ალკოჰოლური დუღილის პროცესში

ცდებისათვის ავიღეთ ”რქაწითელის” ჯიშის ყურძენი. გამოვიყენეთ ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილის (ცინების) შემცველი ნიშანდებული ფუნგიციდების პოლიკარბაცინის, პოლიხომის და არცერიდის პრეპარატები (კუთრი რადიოაქტიურობა 400 მეგაბეკერელი/გრამი)

აღნიშნული ფუნგიციდების გარდაქმნას ვსწავლობდით ღვინომასალების დამზადების ორი ტექნოლოგიური სქემის, ევროპულისა და კახურის, მიხედვით.

ცდები ტარდებოდა შემდეგნაირად: დაჭყლეტილი ყურძნის მასაში შეგვქონდა ნიშანდებული ფუნგიციდების მიკროსუსპენზია, რომელიც მთელ მასაში კარგად ნაწილდებოდა ხანგრძლივი მორევის გზით. 2 კგ ყურძენზე ვიღებდით 33 მგ ნიშანდებულ ფუნგიციდებს.

ამრიგად დავაყენეთ ექვსი ცდა:

1. რქაწითელი პოლიკარბაცინით (კახური ტექნოლოგია)
2. რქაწითელი პოლიკარბაცინით (ევროპული ტექნოლოგია)
3. რქაწითელი პოლიხომით (კახური ტექნოლოგია)
4. რქაწითელი პოლიხომით (ევროპული ტექნოლოგია)
5. რქაწითელი არცერიდით (კახური ტექნოლოგია)

6. რქაწითელი არცერიდით (ევროპული ტექნოლოგია)

დუღილი მიმდინარეობდა 20-23°C ტემპერატურის პირობებში 14 დღე-ღამის განმავლობაში, სიბნელეში.

დუღილის პროცესში გამოყოფილ ნახშირორჟანგს ვბოჭავდით კალიუმის ტუტის 20%-იანი ხსნარით. ამ მიზნით სისტემაში, სადაც დუღილი მიმდინარეობდა, პერიოდულად ვატარებდით ჰაერის სუსტ ნაკადს, რომლის საშუალებითაც სისტემიდან გამოძევებული ნახშირორჟანგი გადიოდა მიმდევრობით შეერთებულ ტუტიან მშთანთქმელებში და კარბონატის სახით იბოჭებოდა. ამ დროს ჰაერი მადუღარ მასაში არ გადიოდა, და საერთოდ ვცდილობდით, რომ ჰაერის შეხება მადუღარი სითხის ზედაპირთანაც კი მინიმალური ყოფილიყო.

დუღილის დამთავრების შემდეგ ვსაზღვრავდით ღვინის, ლექისა და გამოყოფილი ნახშირორჟანგის რადიოაქტიურობას, რაც ამ სამ ფაზაში ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების განაწილების საერთო სურათს გვაძლევდა. ლექში არსებული რადიოაქტიური ნახშირბადის ასათვლელ ფორმაში გადასაყვანად ლექის წონაკს ვწვავდით ელემენტარული მიკროანალიზის ხელსაწყოში (168, 169), და გამოყოფილ რადიოაქტიურ ნახშირორჟანგს ვბოჭავდით კალიუმის ტუტის 20%-იანი ხსნარით. დამჟანგავად ვიყენებდით გააქტივებულ (წინასწარი გაცხელება 200°C -ზე 10 წუთის განმავლობაში) სპილენძის ოქსიდს. დაწვა ხდებოდა ჟანგბადის არეში, ნაკადის სიჩქარე 7 მლ/წთ, 650°C ტემპერატურაზე წვის ხანგრძლივობა შეადგენდა 20 წთ, წვის დამთავრების შემდეგ ჟანგბადის ნაკადს იმავე სიჩქარით ვატარებდით კიდევ 20 წთ-ის განმავლობაში.

ნახშირორჟანგი იბოჭებოდა მიმდევრობით შეერთებულ ორ მშთანთქმელში, რომელთა მიერ გამოწვეული წნევის მატება კონპენსირდებოდა სისტემასთან მიერთებული მარიოტის ჭურჭლის საშუალებით.

რადიოაქტიური კომპონენტების გამოსავლენად ლექის წონაკს ვაჰიდროლიზებდით 6 ნორმალური მარილმჟავით (დუღება 24 საათის განმავლობაში) (170); შესაბამისი დამუშავების შემდეგ (მჟავას მოცილება, კონცენტრირება) ჰიდროლიზატის კონცენტრატს ვყოფდით ინდივიდუალურ კომპონენტებად ქაღალდზე ქრომატოგრაფირებით (171) (აღმავალი ქრომატოგრაფია, ქრომატოგრაფიული ქაღალდი FN-6 სისტემა: ბუთანოლი-ძმარმჟავა-წყალი 4:1:5). მიღებულ ქრომატოგრამათა შემდგომი ავტორადიოგრაფირება რენტგენის სტანდარტული ფირების გამოყენებით გვაძლევდა ცალკეულ ნიშანდებულ კომპონენტთა იდენტიფიკაციისა და მათი ფარდობითი რადიოაქტიურობის განსაზღვრის საშუალებას.

ასათვლელ ნიმუშში რადიოაქტიური კომპონენტის მაღალი კონცენტრაციის შენარჩუნების მიზნით, ქრომატოგრაფიული ქაღალდიდან ნივთიერების ამოწვლილვას ვახდენდით ნარევით: სცინტილაციური დიოქსანი-მეთანოლი-ეთილენგლიკოლი, მოცულობითი შეფარდებით 88:10:2. ამოწვლილვისათვის დაქუცმაცებულ ქაღალდს ვუმატებდით ამ სითხის 10 სმ^3-ს, მორევისა და დაყოვნების შემდეგ ნარევს ვფილტრავდით და ფილტრატს ვუმატებდით სცინტილაციური კომპოზიციის 5 სმ^3-ს. სცინტილაციური კომპოზიცია მზადდებოდა ზემოთ ხსენებული ელუენტის (დიოქსანი-მეთანოლი-ეთილენგლიკოლი, მოცულობითი შეფარდებით 88:10:2) ბაზაზე, რომლის 100 სმ^3-ში იყო გახსნილი 18 გ ნაფტალინი, 1,2 გ 2,5-

დიფენილოქსაზოლი და 0,06გ 1,4-დი-2-(5-ფენილოქსაზოლილ)-ბენზოლი. ამრიგად საანალიზო ნიმუში ფაქტიურად ბრეის ჰიდროფილურ სისტემაში აითვლებოდა.

ახლად დადუღებულ მასაში (ექვსივე ზემოხსენებული ვარიანტი) ვსაზღვრავდით როგორც გარდაუქმნელ ფუნგიციდებს, ისე მათი გარდაქმნის პროდუქტებს. იგივე კომპონენტები ისაზღვრებოდა ახალგაზრდა ღვინის ექვსსავე ნიმუშში, როგორც თავიდან (საწყისი წერტილი), ისე ყოველი ტექნოლოგიური დამუშავების შემდეგ (დამუშავება ბენტონიტით, თერმულად, ჟელატინ-ტანინით, მემბრანული ფილტრაციით), რის შედეგადაც ვიღებდით ღვინოში ფუნგიციდთა დაშლის დინამიკის საერთო სურათს.

ღვინომასალიდან ფუნგიციდების და მათი გარდაქმნის პროდუქტების გამოყოფის მიზნით ღვინის ნიმუშიდან მათ ვწვლილავდით ქლოროფორმ-ეთანოლის ნარევით (10:1) და ამონაწვლილის კონცენტრატს ვაქრომატოგრაფირებდით სილიკაგელის თხელ ფენაზე (172). საანალიზო ფუნგიციდების მეტაბოლიტებს ვყოფდით სილიკაგელის დაუმაგრებელ თხელ ფენაზე გამხსნელთა სისტემაში ქლოროფორმი-ბუთანოლი-მეთანოლი-წყალი 100:5:1:0,5 (103). იდენტიფიკაციის ძირითად მეთოდად ვიყენებდით ავტორადიოგრაფიას.

2.6. ღვინის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის შეცვლა აერაციის შედეგად და მისი გავლენა ნიშანდებული ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილებაზე ლექსა და ღვინოში

ცდები ჩავატარეთ "რქაწითელის" ჯიშის ყურძნიდან დამზადებული ღვინის ორ ნიმუშზე: ერთი მათგანი დადუღებული იყო ჭაჭაზე, ხოლო მეორე ჭაჭის გარეშე. ორივე ნიმუშში დუღილის დაწყების წინ შეტანილი იყო ნიშანდებული პოლიკარბაცინის ერთნაირი რაოდენობა – 5მგ/დმ^3. დადუღების შემდეგ ორივე ღვინომასალა გადაღებული იქნა ლექიდან, დადუღებიდან ერთი თვის შემდეგ. ამგვარად, ახალდადუღებული, დაწმენდილი ღვინომასალის ორივე ნიმუში შეიცავდა ნიშანდებული ფუნგიციდისა და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს გახსნილი სახით.

ამგვარად, დამზადებული ღვინომასალის ორი ნიმუში ავიღეთ ობიექტად და ჩავატარეთ შემდეგი ექსპერიმენტი: ორივე ნიმუშში განვსაზღვრეთ ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის მნიშვნელობა; შემდეგ თითოეული ნიმუში გავყავით ორ თანაბარ ნაწილად, მოვათავსეთ ერთნაირ ჭურჭელში; ერთ ნაწილში (საცდელი), სპეციალური საბარბოტაჟე მილით, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მიკროკომპრესორი, გავატარეთ ჰაერის ნელი ნაკადი 30 წუთის განმავლობაში. ნიმუშის მეორე ნაწილი, რომელიც თავდახურულ ჭურჭელში იყო შენახული და ჰაერის ბალიშს თითქმის არ შეიცავდა, საკონტროლო ფუნქციას ასრულებდა. ამრიგად მივიღეთ ოთხი ობიექტი:

1) ღვინომასალა “რქაწითელი” (დადუღებული ჭაჭაზე), რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის ხსნად პროდუქტებს, და რომელშიც ვაწარმოეთ ჰაერის ბარბოტაჟი 0,5 საათის განმავლობაში (საცდელი ნიმუში).

2) იგივე ღვინომასალა (ჭაჭაზე დადუღებული “რქაწითელი”, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის ხსნად პროდუქტებს), ჰაერის ბარბოტაჟის გარეშე (საკონტროლო ნიმუში).

3) ღვინომასალა “რქაწითელი” (დადუღებული უჭაჭოდ), რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის ხსნად პროდუქტებს, და რომელშიც ვაწარმოეთ ჰაერის ბარბოტაჟი 0,5 საათის განმავლობაში (საცდელი ნიმუში).

4) იგივე ღვინომასალა (უჭაჭოდ დადუღებული “რქაწითელი”, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის ხსნად პროდუქტებს), ჰაერის ბარბოტაჟის გარეშე (საკონტროლო ნიმუში).

ცდის დაწყებამდე ორივე ტიპის ღვინოში (ოთხივე ნიმუშში) განვსაზღვრეთ ფენოლური ნაერთების (ტანიდების) შემცველობა ფოლინ-ჩოკალტეუს მეთოდით (173). ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალს ვსაზღვრავდით ღვინის ოთხივე ნიმუშში, ცდის დაწყების წინ, ცდის დაწყებიდან (ღვინოში ჰაერის ბარბოტაჟიდან) მეათე და ოცდამეათე დღეს. ღვინის ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალს ვსაზღვრავდით ელექტრომეტრული მეთოდით, ამ მიზნისათვის გათვალისწინებულ სპეციალურ ჭურჭელში, პოტენციომეტრის საშუალებით (174) ნახშირორჟანგის არეში; გამზომად ვიყენებდით პლატინის ელექტროდს, ხოლო სტანდარტად კალომელის ელექტროდს.

ცდის ბოლოს (ღვინოში ჰაერის ბარბოტაჟიდან ოცდამეათე დღეს) ღვინის ოთხივე ნიმუშს ვაცენტრიფუგირებდით (2000g, 15 წუთი); ნალექის გაშრობის შემდეგ, ლექის ნახშირბადის ასათვლელ ფორმაში გადაყვანის მიზნით, მის წონაკს ვწვავდით, და გამოყოფილ ნახშირორჟანგს ვბოჭავდით მონოეთანოლამინისა და მეთილცელოზოლვის (10:1) ნარევით. ვსაზღვრავდით ლექისა და ღვინის რადიოაქტიურობას.

2.7. ღვინომასალების დამუშავება მემბრანულ ფილტრებში ფილტრაციით.

წარმოებაში გამოყენებული Seitz—ის ფილტრი და მემბრანა CLAROX MP/W გათვალისწინებულია ღვინოებისა და სხვა სასმელების ეკონომიური და უსაფრთხო ფილტრაციისათვის. მემბრანას მფილტრავ ტიხარს გააჩნია წვრილნაკეციანი ზედაპირი.

იგი გამოიყენება წინასწარი საფილტრაციო დანადგარის შემდეგ, როგორც საბოლოო ფილტრი.

მფილტრავ მასალას წარმოადგენს წვრილნაკეცი ჰიდროფილური პოლისულფანი. კონსტრუქციის სხვა ნაწილები დამზადებულია პოლიპროპილენისაგან. მფილტრავი ტიხარის წვრილნაკეცი ზედაპირის სტანდარტული სიგრძე 700 მმ –ია, ფორების დიამეტრი 0.45 მკმ-ია, წნევათა სხვაობა 20°C პირობებში არაუმეტეს 500 კპა-სა, ხოლო 80°C პირობებში – არაუმეტეს 200 კპა-სა. მუშა დაწნევა 25°C პირობებში არაუმეტეს 1000 კპა-სა. თბომედეგობა უზრუნველყოფილია

85°C ტემპერატურის მქონე წყლის მიმართ და 30 წუთის განმავლობაში 140°C ტემპერატურის მქონე ორთქლის მიმართ. ქიმიურად მდგრადია ტუტეებისა და მჟავების მოქმედების მიმართ pH 1 -დან 14 –მდე, სპირტების, გამხსნელების, სუსტი დამჟანგველი ნივთიერებების მიმართ. არამდგრადია ძლიერი დამჟანგველი ნივთიერებების, მაგალითად 98%-იან გოგირდმჟავას და მბოლავი აზოტმჟავას მიმართ, ქლორირებული ნახშირწყალბადების, არომატული გამხსნელების, მაგალითად ბენზოლისა და ტოლუოლის მიმართ.

მემბრანა გამოიყენება ღვინის, მაღალალკოჰოლიანი და უალკოჰოლო სასმელების სტერილური ფილტრაციისათვის. იდეალურია ჩამოსასხმელი მანქანის წინ, როგორც "ცივი სტერილიზაციის" საუკეთესო საშუალება.

მემბრანული ფილტრის უპირატესობებია:

არამაადსორბირებელი მემბრანა

სტაბილური თბომედეგი კონსტრუქცია

ქიმიური გასუფთავება 0,1n NaOH–ის და კვების მრეწველობაში დასაშვები, ფუძე თვისების მქონე, აქტიური ქლორის შემცველი გამასუფთავებელი საშუალებებით

აღნიშნული ფილტრების ექსპლუატაცია უაღრესად მარტივია. ფილტრს გააჩნია როგორც შემშვები, ისე გამომშვები მილტუჩი და მანომეტრი, ფილტრში განვითარებული წნევის გასაკონტროლებლად.

ფილტრის რეგენერაცია შეიძლება თბილი წყლის უკუდინების რეჟიმით, რის შემდეგ იგი რეგენირებულია და შეუძლია ფილტრაციის ახალი პროცესის უზრუნველყოფა.

2.8. დამუშავების სხვადსხვა მეთოდების გამოყენება ღვინომასალიდან ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების მოცილების მიზნით

შევისწავლეთ საკითხი, შესაძლებელია თუ არა ღვინომასალებიდან ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების მოცილება ღვინომასალის დამუშავების სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით. კვლევის ობიექტებად ავიღეთ ღვინის ოთხი ნიმუში, თითოეული მათგანი მიღებული იქნა ნიშანდებული ფუნგიციდის შემცველი წვენის დადუღებით (ყოველ 2 კგ ყურძენზე ვიღებდით 33 მგ ნიშანდებული ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილის შემცველ პრეპარატს, რომლის ჯამური რადიოაქტიურობა შეადგენდა 13 მეგაბეკერელს. დადუღების შემდეგ ღვინის ოთხივე ნიმუში ზუსტად ერთნაირი რეჟიმით დამუშავდა, დაყოვნებულ იქნა 2 თვე და გადაღებული იქნა ლექიდან.

ამრიგად, ექსპერიმენტებისათვის მიღებული გვქონდა ახალგადაღებული ღვინომასალის ოთხი ნიმუში:

1) ღვინომასალა “რქაწითელი”, დადუღებული ჭაჭაზე, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს.

2) ღვინომასალა “რქაწითელი”, დადუღებული ჭაჭაზე, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიხომს და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს.

3) ღვინომასალა “რქაწითელი” დადუღებული უჭაჭოდ, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს.

4) ღვინომასალა “რქაწითელი” დადუღებული უჭაჭოდ, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიხომს და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს.

ამ ღვინომასალებიდან თითოეულს ვყოფდით ოთხ ტოლ ნაწილად და ვამუშავებდით ერთ-ერთი მეთოდით: ბენტონიტით, თერმულად, ჟელატინ-ტანინითა და მემბრანული ფილტრაციით. დამუშავების შემდეგ ვსაზღვრავდით დაწმენდილი ღვინომასალის ყველა ნიმუშის კუთრ რადიოაქტიურობას და ვადარებდით შესაბამის საწყის მონაცემებს.

<u>ღვინომასალის დამუშავება ბენტონიტით</u>: ღვინომასალაში ბენტონიტი შეგვქონდა ლიტრზე 0,7 გრამის რაოდენობით, ღვინის მცირე ულუფაში სუსპენდირებული სახით, ინტენსიური მორევის პირობებში, ოთახის ტემპერატურაზე. 10 წუთის განუწყვეტელი მორევის შემდეგ ღვინომასალას ვაყოვნებდით ოთახის ტემპერატურაზე, სიბნელეში, 10 დღე-ღამის განმავლობაში და შემდეგ ვფილტრავდით ქაღალდის მჭიდრო ფილტრის ორმაგ ფენაში (12, 128).

<u>ღვინომასალის თერმული დამუშავება</u>: ღვინომასალას ვამუშავებდით თერმოსტატში 80°C-ზე 15 წუთის განმავლობაში, ვაყოვნებდით ოთახის ტემპერატურაზე, სიბნელეში, 10 დღე-ღამის განმავლობაში და შემდეგ ვფილტრავდით ქაღალდის მჭიდრო ფილტრის ორმაგ ფენაში (12, 128).

<u>ღვინომასალის დამუშავება ჟელატინ-ტანინით (ღვინომასალის დაწებოიანება)</u>: ჭაჭაზე დადუღებული "რქაწითელის" ნიმუშებში წინასწარ შევიტანეთ 100 მგ/დმ^3 ტანინი, ხოლო უჭაჭოდ დადუღებული "რქაწითელის" ნიმუშებში – 250 მგ/დმ^3 ტანინი. მეორე დღეს ყველა ნიმუშში შევიტანეთ ჟელატინი (ხსნარის სახით) 75მგ/დმ^3; კარგად მორევის შემდეგ ნიმუშები დავაყოვნეთ ოთახის ტემპერატურაზე, სიბნელეში, 10 დღე-ღამის განმავლობაში და შემდეგ ვფილტრავდით ქაღალდის მჭიდრო ფილტრის ორმაგ ფენაში (12, 128).

2.9. ანალიზის საერთო მეთოდები

საკვლევი ობიექტის ფიზიკო-ქიმიური თვისებების შესწავლას ვახდენდით შემდეგი მეთოდებით: ეთანოლის შემცველობას, %(მოც), ოფიციალური მეთოდით - გამოხდით; ფარდობით სიმკვრივეს – წონითი მეთოდით; ტიტრულ მჟავიანობას, გ/დმ^3 – აციდომეტრული მეთოდით; აქროლად მჟავიანობას, გ/დმ^3 – ოფიციალური მეთოდით; ღვინომჟავის რაოდენობას, გ/დმ^3, მესლინგერის მეთოდით; აღმდგენელი შაქრების რაოდენობას, გ/დმ^3, ბერტრანის მეთოდით; ფენოლური ნაერთების რაოდენობას, გ/დმ^3, კოლორიმეტრულად, ფოლინ-ჩოკალტეუს რეაქტივით; საერთო აზოტის რაოდენობას, გ/დმ^3, კიელდალის მეთოდით; დაყვანილი ექსტრაქტის რაოდენობას, გ/დმ^3, გამოანგარიშებით; pH-ის სიდიდეს პოტენციომეტრული მეთოდით; რადიოაქტიურობას ვზომავდით თხევად სცინტილაციურ მთვლელზე "Rack Betta 11" ბრეის ჰიდროფილურ სისტემაში (174). ათვილს ეფექტურობა შეადგენდა 90%. რადიოაქტიური ნაერთების, ქაღალდზე

ან თხელ ფენაზე (171, 172), დაყოფის შემდეგ, რენტგენის ფირებზე ვახდენდით მათ ავტორადიოგრაფირებას (167) და შემდგომ ცალკეული კომპონენტების რადიოაქტიურობის ათვლას.

თავი III. მიღებული შედეგები და მათი განსჯა

3.1. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების გარდაქმნები ალოკჰოლური დუღილის პროცესში

ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდები ფართოდ გამოიყენებიან ვაზის დაავადებათა საწინააღმდეგოდ. ეს პრეპარატები, სხვადასხვა სახელწოდებით დიდი რაოდენობით იწარმოება რუსეთში, შეერთებულ შტატებში, იაპონიაში და სხვა ქვეყნებში (ავექსილი, არცერიდი, დიტან M-45, დიტან-კუპრომიქსი, პოლიკარბაცინი, პოლიხომი, რიდოპოლიხომი და სხვა) (175). ამ პრეპარატებში უპირატესად გამოყენებულია ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილი, როგორც ინდივიდუალურად ასევე სხვა ნაერთებთან კომბინაციაში. ამდენად, ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების გარდაქმნებს ვსწავლობდით ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილის, N,N'-ეთილენთიურამდისულფიდის, სპილენძის ქლორჟანგის და მეტალაქსილის კომბინაციის მაგალითზე.

აღნიშნული პრეპარატები, კოლოიდურ გოგირდთან ერთად საუკეთესო შედეგს იძლევა ვაზის სხვადასხვა დაავადებების წინააღმდეგ (97).

ვეგეტაციის პერიოდში ნაყოფის ზედაპირზე სისტემატიურად დაიტანება აღნიშნული ნაერთები, ეს ზედაპირი კი, როგორც ცნობილია, დაფარულია ცვილით, რომელიც გრძელჯაჭვიანი ალკანების, სპირტების, კეტონების, კარბონმჟავებისა და ეთერების რთულ ნარევს წარმოადგენს. (176). ფუნგიციდების ლიპოფილური

მოლეკულები ადსორბირდებიან რა მტევნის მარცვლებისა და კლერტის, ცვილის ზედაპირზე, გროვდებიან კუტიკულაში და შემდეგ წყლით პრაქტიკულად ვეღარ გამოირეცხებიან (79). თუ გავითვალისწინებთ ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს, ფუნგიციდები ყველაზე მდგრადნი სწორედ კუტიკულის ცვილში გახსნილ მდგომარეობაში არიან (79, 177).

ყურძნის მტევნის დაჭყლეტისას, როდესაც კანი, წიპწა და კლერტი მეტ-ნაკლები დროის განმავლობაში კონტაქტშია ყურძნის წვენთან, ამ უკანასკნელში გადადის კუტიკულაში დაგროვებული ფუნგიციდების ძირითადი მასა, რომელიც შემდგომ, ალკოჰოლური დუღილის პროცესშიც მონაწილეობს. ესე იგი, რეალურია შესაძლებლობა იმისა, რომ ფუნგიციდების გარდაუქმნელი ნაწილი და მათი გარდაქმნის პროდუქტები გადავიდნენ ღვინომასალაში და იმოქმედონ მათ ხარისხზე. ამრიგად, მეღვინეობაში ფუეგიციდების გამოყენების თანამედროვე დონიდან გამომდინარე ცხადია, რომ ალკოჰოლური დუღილის პროცესში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების მონაწილეობის საკითხი, ისევე როგორც ღვინომასალაში ამ ფუნგიციდებისა და მათი მეტაბოლიტების შემცველობის საკითხი, მეღვინეობისათვის მეტად მნიშვნელოვანია. მნიშვნელოვანია იმდენად, რამდენადაც ფუნგიციდები და მათი მეტაბოლიტები უკავშირდებიან ცილა-ტანინის ურთიერთქმედების პროდუქტებს. ამ ურთიერთქმედებაში დიდ როლს ასრულებენ ღვინომასალებში არსებული პოლიმერები, რომლებიც ფუნგიციდებთან ერთად გამოიყოფიან ლექში ღვინის ტექნოლოგიური დამუშავების სხვადასხვა ეტაპზე. აგრეთვე შესაძლებელია, ალკოჰოლური დუღილის პროცესში, ფუნგიციდური

ნარჩენების მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაცია, რასაც ნახშირბადული ჩონჩხის ნახშირორჟანგამდე დაჟანგვის გზით მათ სრულ დეტოკსიკაციამდე მივყავართ.

სამუშაოს შემდგომი თავები ითვალისწინებენ ფუნგიციდური ნარჩენების სისტემიდან იზოლირების ამ ორი მიმართულების შესწავლას: მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაციის შესაძლებლობას და ლექის კომპონენტებთან ურთიერთქმედებას, ღვინის ტექნოლოგიური დამუშავების სხვადასხვა ეტაპზე.

3.1.1. ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაციის შესაძლებლობის გამოკვლევა

სამუშაოს მიზანს შეადგენდა შეგვესწავლა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების გარდაქმნა ალოკჰოლური დუღილის პროცესში. დაგვედგინა, თუ რომელი მეტაბოლიტები და რა რაოდენობით გადადიან ღვინოში, ხორციელდება თუ არა მათი მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაცია, ანუ შესაძლებელია თუ არა მათი დეტოქსიკაცია ნახშირორჟანგამდე დაჟანგვის შედეგად. ამ საკითხის გადასაწყვეტად აუცილებელი იყო რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული პრეპარატების გამოყენება, ვინაიდან კვლევა ითვალისწინებდა არა მარტი საწყისი ფუნგიციდების, არამედ აგრეთვე მათი გარდაქმნის პროდუქტების ერთდროულ ანალიზს. ამიტომ ექსპერიმენტში გამოვიყენეთ პოლიკარბაცინის, პოლიხომის და არცერიდის ნიშანდებული პრეპარატები, რომელთა ეთილენ-ბის-

დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილის (ცინების) მეთილენური ნახშირბადი იყო ნიშანდებული (^{14}C 400 მეგაბეკერელი/გრამზე).

საფუვრის წმინდა ფორმის კულტურებით IOC B 2000, Saccharomyces vini, var, Kahur. 42 და Saccaromyces oviformis, var. GIV. 50; წარმოებული ალკოჰოლური დუღილის პროცესზე ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების გავლენის შესწავლას ვახდენდით მისი თუთიის მარილის მაგალითზე. ამ მიზნით, წინასწარ დაწმენდილ, სტერილურ ყურძნის წვენში (რქაწითელი), შეგვქონდა საფუვრის წმინდა კულტურა და დუღილის დაწყებიდან მესამე დღეს მადუღარ მასას ვიყენებდით საკვლევ ობიექტად. მასში შეგვქონდა ფუნგიციდის სხვადასხვა რაოდენობა (იხ. ცხრილი 2) და ერთნაირ პირობებში, ვარბურგის მანომეტრული მეთოდით, ვსაზღვრავდით ჟანგბადის შთანთქმასა და დუღილის კომპონენტების (ლექი, ღვინო, ნახშირორჟანგი) რადიოაქტიურობას, რაც ამ სამ ფაზაში ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების განაწილების საერთო სურათს გვაძლევდა.

ღვინის ნიმუშების პრეპარატული დაყოფა ქაღალდზე და ქრომატოგრამების შემდგომი ავტორადიოგრაფიული ანალიზი ფუნგიციდების გარდაქმნის ინდივიდუალური პრეპარატების იდენტიფიკაციისა და მათი რაოდენობრივი ურთიერთშეფარდების დადგენის შესაძლებლობას გვაძლევდა. ლექში ჩართული რადიოაქტიური ნახშირბადის შემცველი კომპონენტების ქიმიური ბუნების დადგენას ვახდენდით ლექის მჟავური ჰიდროლიზის, ჰიდროლიზატის ქრომატოგრაფიული დაყოფის, ავტირადიოგრაფიისა და იდენტიფიკაციის მიკროქიმიური მეთოდების გამოყენების გზით. შედეგები მოცემულია ცხრილში 2.

მიღებული შედეგების თანახმად (ცხრილი 2), ფუნგიციდები 2,0 მგ/დმ^3 რაოდენობით ყველა შემთხვევაში მცირედ ასტიმულირებენ ჟანგბადის შთანთქმას.

აღსანიშნავია, რომ ეს კონცენტრაცია ამ ფუნგიციდებისათვის ნაჯერ წყალხსნარს შეესაბამება მოცემულ ტემპერატურაზე (25°C) და მევენახეობაში რეალურად გამოყენებული კონცენტრაციის ფარგლებშია. რაც შეეხება ფუნგიციდების მაღალ კონცენტრაციებს, ჩვენ მათ ვიყენებდით წყალში სუსპენზირებული სახით, თუმცა, დუღილის არეში შეტანის შემდგომ, განუწყვეტელი ნჯღრევის პირობებში, მათი ხსნადობა მნიშვნელოვნად იზრდებოდა. ცდებმა გვიჩვენა, რომ ფუნგიციდების მაღალი კონცენტრაციები (60 მგ/დმ^3) მნიშვნელოვნად აინჰიბირებს ჟანგბადის შთანთქმის პროცესს.

საფუვრების სუნთქვაზე ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების ასეთი გავლენა იმ ფიზიოლოგიურ ცვლილებებს ასახავს, რომლებსაც ეს ფუნგიციდები განაპირობებენ. კერძოდ, საფუვრის უჯრედზე ცინების ზეგავლენის შესწავლისას დადგენილი იქნა, რომ პირველ ყოვლისა ცვლილებები ხდება ანაბოლურ პროცესებში, რაზეც მიუთითებს საფუვარის უჯრედში დნმ-სა და ცილის რაოდენობის მატება (107). ამასთანვე იზრდება მიტოქონდრიების ზომა. დადგენილია, რომ 0,5-50მგ/დმ^3 კონცენტრაციის ფარგლებში, ცინები ინდიკატორულ მიკროორგანიზმთა მიმართ გენეტიკურ აქტიურობას ამჟღავნებს. საინტერესოა, რომ საფუვრის უჯრედთა ექსტრაქტის ჟანგვა-აღდგენით აქტიურობაზე ცინები აღნიშნული კონცენტრაციის ფარგლებში არავითარ ზეგავლენას არ ახდენს.

ალკოჰოლური დუღილის პროცესში საფუვრის ცხოველმყოფელობის დამახასიათებელი ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი პარამეტრია პროცესის შედეგად გამოყოფილი ნახშირბადის დიოქსიდი. რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული სუბსტრატის მიცემისას რადიოაქტიური ნახშირბადის დიოქსიდის გამოყოფა ამ ნიშანდებული სუბსტრატის მიკრობიოლოგიური დაჟანგვის (ბიოტური გარდაქმნა) უშუალო მაჩვენებელია. მეორე მხრივ, ძნელი წარმოსადგენია, რომ ალკოჰოლური დუღილის პირობებში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების მოლეკულების ღრმა დაჟანგვა (ნახშირბადის დიოქსიდის წარმოქმნით) განპირობებული იყოს მხოლოდ აბიოტური ფაქტორებით (178). მართლაც, ნაჩვენებია (7), რომ ინაქტივირებულ (100°C, 10 წთ) დუღილის არეში შეტანილი ნიშანდებული ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატები ინკუბაციის ასეთსავე პირობებში, რადიოაქტიურ ნახშირბადის დიოქსიდამდე არ იჟანგებიან.

ცხრილი 2

რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილება დუღილის კომპონენტებს შორის ალკოჰოლური დუღილის საფუვრის წმინდა კულტურით ჩატარების შემთხვევაში

დუღილის არე	შთანთქმული ჟანგბადი, %	რადიოაქტიურობა, %		
		საფუარი	ღვინო	CO_2
IOC B 2000 + რქაწითელი (საკონტროლო)	100	-	-	-
საკონტროლო + 2 მგ/დმ^3 ფუნგიციდი	108	7,5	91,7	0,8
საკონტროლო + 60 მგ/ დმ^3 ფუნგიციდი	72	38,7	61,1	0,2
S. vini + რქაწითელი (საკონტროლო)	100	-	-	-
საკონტროლო + 2 მგ/დმ^3 ფუნგიციდი	103	9,3	90,0	0,7

საკონტროლო + 60 მგ/დმ^3 ფუნგიციდი	67	44,5	55,4	>0,1
S. oviformis + რქაწითელი (საკონტროლო)	100	-	-	-
საკონტროლო + 2 მგ/დმ^3 ფუნგიციდი	105	8,9	90,3	0,8
საკონტროლო + 60 მგ/დმ^3 ფუნგიციდი	58	40,9	58,0	>0,1

ამრიგად, შეიძლება დაბეჯითებით ითქვას, რომ ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების მოლეკულების დაჟანგვის შედეგად გამოყოფილი ნახშირბადის დიოქსიდი ამ ფუნგიციდების მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაციის შედეგია (ცხრილი 2). როგორც ამ მონაცემებიდან ჩანს, ფუნგიციდების დაბალი კონცენტრაციების პირობებშიც კი, ისინი მხოლოდ უმნიშვნელო რაოდენობით შეითვისებიან საფუვრების მიერ (ნახშირბადის დიოქსიდამდე დაჟანგული ნიშანდებული ნახშირბადი დუღილის არეში არსებული საერთო რაოდენობის 0,8%-ს არ აღემატება).

დუღილის არეში ფუნგიციდების კონცენტრაციის გაზრდისას, ამ უკანასკნელთა ტოქსიკური ზეგავლენის წყალობით, ფუნგიციდთა ნახშირბადის დიოქსიდამდე დაჟანგული მოლეკულების რიცხვი ეცემა (179)

ფუნგიციდების მაღალი კონცენტრაციით გამოწვეული ჟანგბადის შთანთქმის და რადიოაქტიური ნახშირბადის დიოქსიდის გამოყოფის ინჰიბირების მიზეზი, როგორც ჩანს, საფუვრის უჯრედების მიერ ამ ფუნგიციდების დიდი რაოდენობით ადსორბციაა. როგორც ცნობილია, საფუვრის უჯრედის გარსი – ციტოპლაზმური მემბრანა – რომელიც გარს აკრავს უჯრედის ციტოპლაზმას და მისთვის “ოსმოსურ ბარიერს” წარმოადგენს, შედგება ცილა-პოლისაქარიდული და

ლიპიდური მოლეკულებისაგან (180). ბუნებრივია, რომ ასეთ ლიპოფილურ ზედაპირზე ინტენსიურად ადსორბირდებიან არა მხოლოდ საწყისი ფუნგიციდები, რომლებიც ძლიერ ჰიდროფობურნი არიან და წყალში ძალზე დაბალი ხსნადობით ხასიათდებიან, არამედ მათი გარდაქმნის პროდუქტებიც.

მართლაც, როგორც ექსპერიმენტი გვიჩვენებს, ფერმენტაციის არეში შეტანილი ნიშანდებული ნახშირბადის 40-45% საფუვრის მიერ ადსორბირდება (ცხრილი 2). აქ უნდა გავითვალისწინოთ ის გარემოება, რომ საფუვრის მასასთან ერთად ილექება (მასზე ადსორბირდება) სუსპენზიის სახით შეტანილი ფუნგიციდის ძირითადი რაოდენობა; ამაზე მიუთითებს ის ფაქტი, რომ ფუნგიციდის დაბალი კონცენტრაციის პირობებში, ანუ ფუნგიციდის ჭეშმარიტი ხსნარის გამოყენების შემთხვევაში, საფუვრის ბიომასაში ჩართული რადიოაქტიური ნახშირბადის რაოდენობა არ აღემატება 10% -ს (ცხრილი 2).

ალკოჰოლური დუღილის პროდუქტებს შორის ფუნგიციდის ნიშანდებული ნახშირბადის განაწილების ტიპიურ სურათს გვაძლევს ექსპერიმენტები ფუნგიციდის ჭეშმარიტი ხსნარების გამოყენებით, რადგანაც ამ შემთხვევაში მიკროსუსპენზიიდან ფუნგიციდის გამოლექვით გამოწვეული ცდომილება გამორიცხულია. ფუნგიციდის ჭეშმარიტი ხსნარების საფუძველზე ჩატარებული ექსპერიმენტები ცხადყოფენ, რომ ალკოჰოლური დუღილის შედეგად, დუღილის არეში არსებული ფუნგიციდისა და მისი გარდაქმნის პროდუქტების დაახლოებით 90% ღვინოში გადადის (ცხრილი 2) (179). ალკოჰოლური დუღილის პროდუქტებში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების, ჩართვის მიხედვით, საფუვრის ჩვენს მიერ

გამოყენებული წმინდა კულტურებს შორის რაიმე არსებითი განსხვავება არ არის. უფრო მეტიც, მიღებული მონაცემებიდან გამომდინარე (ცხრილი 2), შეიძლება ითქვას, რომ ამ სამი საფუვრის მიერ წარმოებული დუღილის პროცესის ჩვენთვის საინტერესო პარამეტრები ერთმანეთს ემთხვევა.

ცხრილი 3

რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილება დუღილის კომპონენტებს შორის ფერმენტაციის წმინდა და ველური ფორმის საფუვრებით ჩატარების პირობებში

დუღილის არე	შთანთქმული ჟანგბადი, %	რადიოაქტიურობა, %		
		საფუარი	ღვინო	CO_2
IOC B 2000 + რქაწითელი (საკონტროლო)	100	-	-	-
საკონტროლო + 2 მგ/დმ^3 ფუნგიციდი	108	7,5	91,7	0,8
საკონტროლო + 60 მგ/ დმ^3 ფუნგიციდი	72	38,7	61,1	0,2
ველური კულტურა + რქაწითელი (საკონტროლო)	100	-	-	-
საკონტროლო + 2 მგ/დმ^3 ფუნგიციდი	103	7,3	92,2	0,5
საკონტროლო + 60 მგ/დმ^3 ფუნგიციდი	58	32,1	67,7	0,2

ანალოგიურ მდგომარეობასთან გვაქვს საქმე საფუვრის ველური ფორმით ალკოჰოლური დუღილის ჩატარების შემთხვევაში, რაც თვალნათლივ ჩანს მე-3 ცხრილიდან, სადაც ერთმანეთს შედარებულია რადიოაქტიურობის განაწილება საფუარსა, ღვინოსა და ნახშირბადის დიოქსიდს შორის, აგრეთვე შთანთქმული ჟანგბადის რაოდენობა, საფუარის წმინდა კულტურის IOC B 2000-ისა და ველური საფუვრების გამოყენების პირობებში.

დუღილის არის ხსნადი ფრაქციის (რომელსაც შეიძლება პირობითად ღვინომასალა ვუწოდოთ) ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მასში წარმოდგენილია შესაბამისი ფუნგიციდი (პოლიკარბაცინი) და მისი გარდაქმნის პროდუქტები (ცხრილი 4). ფუნგიციდის გარდაქმნის პროდუქტებიდან იდენტიფიცირებულია ეთილენთიოშარდოვანა, ეთილენთიურამმონოსულფიდი, ეთილენთი-ურამდისულფიდი და ეთილენდიამინი. ეს ნაერთები წარმოიქმნება დუღილის არეში სამივე საფუვრის შემთხვევაში (ცხრილი 4).

ცხადია, რომ ეს პროდუქტები პოლიკარბაცინის აბიოტური გარდაქმნის შედეგია. ცნობილია, რომ სუსტ მჟავა არეში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატები ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავას წარმოქმნიან, რომელიც შემდგომ ეთილენდიამინად და გოგირდნახშირბადად იშლება; ხოლო ხსნარის აერაციის შემთხვევაში აქვე წარმოიქმნება ეთილენთიურამდისულფიდი, ეთილენთურამმონოსულფიდი და ეთილენთიოშარდოვანა (179, 181).

თუ გავითვალისწინებთ ჩვენი ექსპერიმენტის პირობებს (სუსტი მჟავა არე, ინტენსიური აერაცია), იგი სრულიად შეესაბამება ზემოხსენებულს. ყურადღებას იპყრობს ის გარემოება, რომ ამ პირობებში 4-საათიანი ინკუბაციის შემდეგ დუღილის არეში გარდაუქმნელი რჩება პოლიკარბაცინის საკმაოდ დიდი რაოდენობა (39-45%), ასევე დიდი რაოდენობით წარმოიქმნება პოლიკარბაცინის ჟანგვის ერთ-ერთი პირველადი პროდუქტი – ეთილენთიურამდი-სულფიდი, (23-28%). უფრო ღრმა დაჟანგვის პროდუქტები – ეთილენ-თიურამმონოსულფიდი და ეთილენდიამინი – დუღილის არეში შედარებით ნაკლებია (ცხრილი 4), ეს კანონზომიერება შეიმჩნევა ცდების ყველა ვარიანტში.

ცხრილი 4

ნიშანდებული პოლიკარბაცინი და მისი გარდაქმნის პროდუქტები დუღილის არის ხსნად ფრაქციაში.
(%, რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილების მიხედვით).

დუღილის არე	პოლიკარბაცინი	ეთილენთიომარდოვანა	ეთილენთიურამ-მონოსულფიდი	ეთილენთიურამ-დისულფიდი	ეთილენდიამინი
რქაწითელი + (IOC B 2000) + 2 მგ/დმ^3 პოლიკარბაცინი	41	15	12	28	4
რქაწითელი + (S. vini.) + 2 მგ/დმ^3 პოლიკარბაცინი	39	16	14	23	8
რქაწითელი (S. oviformis.) + 2 მგ/დმ^3 პოლიკარბაცინი	35	18	11	24	12
რქაწითელი (ველური კულტურა.) + 2 მგ/დმ^3 პოლიკარბაცინი	45	14	10	26	5

ამ პირობებში ოთხსაათიანი ინკუბაციის შედეგები ცხადყოფს, რომ პოლიკარბაცინის მაგალითზე ალკოჰოლური დუღილის პროცესში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილის აბიოტური გარდაქმნა საკმაოდ მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობს.

3.1.2. პოლიკარბაცინის, პოლიხომის, არცერიდის და მათი გარდაქმნის პროდუქტების კვლევა ღვინომასალებში

ღვინომასალები, მათი დაყენების ტექნოლოგიიდან გამომდინარე, მკვეთრად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, როგორც შემადგენლობით ისე გემოვნური თვისებებით. აქედან გამომდინარე, საინტერესოა თუ რა გავლენას ახდენს ეს ტექნოლოგიები (ევროპული, კახური) ღვინომასალებში ფუნგიციდთა ნარჩენების შემცველობაზე.

კერძო მეურნეობებისათვის ღვინის დაყენების ძირითადი მეთოდია ბუნებრივი (სპონტანური) ალკოჰოლური დუღილი ანუ ალკოჰოლური დუღილი, გამოწვეული საფუვრის ველური კულტურების მიერ. ბუნებრივი ალკოჰოლური დუღილის პირობებში, შევისწავლეთ პოლიკარბაცინის, პოლიხომის და არცერიდის გარდაქმნა.

ამ პროცესის მიმდინარეობის დასადგენად შევისწავლეთ ყურძნის წვენის "რქაწითელის" ბუნებრივი ალკოჰოლური დუღილის პროცესი და ღვინის წარმოების სხვადასხვა ტექნოლოგიები – ევროპული და კახური. რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული ფუნგიციდი, მიკროსუსპენზიის სახით, თავიდანვე შეგვქონდა დასადუღებელ მასაში, ანგარიშით 33 მგ ცინები 2 კგ ყურძენზე. დუღილი, რომელიც მიმდინარეობდა 20-23°C ტემპერატურაზე, სიბნელეში, გრძელდებოდა 14 დღე. ასეთი სქემით დავაყენეთ ექვსი ცდა:

1. რქაწითელი პოლიკარბაცინით (დურდოზე დუღილი)
2. რქაწითელი პოლიკარბაცინით (ტკბილზე დუღილი)
3. რქაწითელი პოლიხომით (დურდოზე დუღილი)
4. რქაწითელი პოლიხომით (ტკბილზე დუღილი)

5. რქაწითელი არცერიდით (დურდოზე დუღილი)
6. რქაწითელი არცერიდით (ტკბილზე დუღილი)

დუღილის პროცესში გამოყოფილი ნახშირორჟანგი რაოდენობრივად იბოჭებოდა. დუღილის დამთავრების შემდეგ ვსაზღვრავდით ფუნგიციდის ნიშანდებული ნახშირბადის ჩართვის ხარისხს ღვინოში, ლექში და დუღილის პროცესში გამოყოფილ ნახშირორჟანგში. იდენტიფიცირებული იქნა ფუნგიციდების გარდაქმნის ხსნადი პროდუქტები, რომლებიც გადავიდა ღვინოში და განსაზღვრულ იქნა მათი ურთიერთ შეფარდება. ფუნგიციდების რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილების სურათი ბუნებრივი ალკოჰოლური დუღილის პროცესის შედეგად მიღებულ პროდუქტებში მოცემულია ცხრილში 5.

დუღილის დამთავრების შემდეგ ღვინის, ლექისა და დუღილის პროცესში გამოყოფილი ნახშირორჟანგის რადიოაქტიურობის განსაზღვრა გვაძლევს ამ სამ ფაზაში ფუნგიციდებისა და მათი მეტაბოლიტების განაწილების საერთო სურათს (ცხრილი 5). აქ, უწინარეს ყოვლისა, ყურადღებას იპყრობს ის ფაქტი, რომ ყველა ცდაში, დუღილის შედეგად გამოყოფილი ნახშირორჟანგის რადიოაქტიურობა ძალზე დაბალია (საერთო რადიოაქტიურობის 0,1 – 0,2%)

თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ დუღილის პროცესში ფუნგიციდის მოლეკულის ნახშირბადის დიოქსიდამდე დაჟანგვა მხოლოდ მისი მიკრობიოლოგიური გარდაქმნის შედეგადაა შესაძლებელი, უნდა დავასკვნათ, რომ საფუვრები ჩვენს მიერ შესასწავლ ფუნგიციდებს (ან მათი გარდაქმნის პირველად პროდუქტებს) მხოლოდ უმნიშვნელო რაოდენობით შეითვისებენ და

გარდაქმნიან. ამასთან დაკავშირებით, აღსანიშნავია ის ფაქტი (7), რომ აქტიური დუღილის დროს მადუღარი არედან აღებული სითხის გასტერილებისა და მასში ნიშანდებული ფუნგიციდების შეტანის შემდეგ, მიუხედავად ინკუბაციის ხანგრძლივობისა (25°C ტემპერატურა, სიბნელე, ნჯღრევის სიხშირე წუთში 80, აერაციის კარგი პირობები), ფუნგიციდის დაჟანგვა ნახშირორჟანგამდე არ ხდება; ამავე სითხეში კი საფუვრების გავლენით ეს პროცესი მიმდინარეობს, მაგრამ საკმაოდ დაბალი ინტენსიურობით (ცხრილი 5).

ცსრილი 5

ნიშანდებული ფუნგიციდების რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილება ალკოჰოლური დუღილის პროდუქტებში

დასადუღებელი მასალა	რადიოაქტიურობა, %		
	ღვინო	ლექი	CO_2
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 პოლიკარბაცინი (დურდოზე დუღილი)	6,3	93,6	0,1
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 პოლიკარბაცინი (ტკბილზე დუღილი)	52,6	47,3	0,1
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 პოლიხომი (დურდოზე დუღილი)	2,3	97,5	0,2
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 პოლიხომი (ტკბილზე დუღილი)	25,3	74,6	0,1
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 არცერიდი (დურდოზე დუღილი)	4,7	95,2	0,1
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 არცერიდი (ტკბილზე დუღილი)	38,4	61,5	0,1

საფუარის მიერ ფუნგიციდის შეთვისებისა და გარდაქმნის ასეთი დაბალი ხარისხი, ალბათ, აღნიშნული მიკროორგანიზმების მიმართ ამ ფუნგიციდების ძლიერი ტოქსიკურობითაა გამოწვეული. ეს მოსაზრება ასევე სამართლიანია ამ ფუნგიციდთა გარდაქმნის პროდუქტთა

შემთხვევაშიც. კერძოდ, ოუენის მიხედვით (106), ეთილენ-ბის-დი-თიოკარბამატებიდან წარმოქმნილი ეთილენთიურამ-დისულფიდი გარდაიქმნება იზოთიოციანატად; ეს უკანასკნელი კი ძალზე ადვილად რეაგირებს ჟანგვითი ფერმენტების სულფჰიდრილურ ჯგუფებთან, რითაც შეიძლება აიხსნას ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების ფუნგიტოქსიკური მოქმედების მექანიზმი. ფიქრობენ აგრეთვე, რომ ეთილენთიურამმონოსულფიდი და ეთილენთიოშარდოვანა, რომლებიც ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების დაშლის შედეგად წარმოიქმნებიან ნეიტრალურ და მჟავე არეში, არსებითად განაპირობებენ ამ კლასის ნაერთთა ფუნგიტოქსიკურ მოქმედებას (108, 109).

აღსანიშნავია, რომ მიკრობიოლოგიურ გარდაქმნათა მიმართ ეთილენთიოშარდოვანა განსაკუთრებული მდგრადობით გამოირჩევა; ბაქტერიები – Pseudomonas Fluorescens, Mycobacterium phlei, Bacillus subtilis – და სოკოები – Aspergillus niger, Saccharomyces cerevisiae – მხოლოდ უმნიშვნელო რაოდენობით შლიან მას (102).

ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების ძირითადი მასა განაწილებულია ღვინოსა და ლექში (ცხრილი 5). ღვინის ნიმუშების (ექვსივე ზემოხსენებული ნიმუში) ქაღალდზე პრეპარატულად დაყოფისა და ავტორადიოგრაფიის საფუძველზე იდენტიფიცირებულ იქნა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების გარდაქმნის ხსნადი პროდუქტები (103, 160, 182).

ამ ფუნგიციდის გარდაქმნის პროდუქტთა შორის ღვინომასალა "რქაწითელში" აღმოჩნდა ეთილენთიურამდისულფიდი, ეთილენთი-ურამმონოსულფიდი, ეთილენთიოშარდოვანა და ეთილენდიამინი (ჩამოთვლილია რადიოაქტიურობის კლების მიხედვით); ამასთან,

ღვინომასალაში შეტანილი ფუნგიციდების გარკვეული ნაწილი გარდაუქმნელი დარჩა; ამავე ღვინომასალაში წარმოიქმნება ფუნგიციდების გარდაქმნის ხსნადი პროდუქტი (საერთო რადიოაქტიურობის 2-6%), რომლის იდენტიფიცირება ვერ მოხერხდა (ცხრილი 6). ეს ნაერთი, რომელიც საკმაოდ დაბალი ქრომატოგრაფიული ძვრადობით ხასიათდება (Rf=0,3; ბუთანოლი-ძმარმჟავა-წყალი 4:1:5), შედარებით მცირე რაოდენობით წარმოიქმნება აგრეთვე დურდოზე დადუღებული "რქაწითელი"-ს ღვინომასალაში (ცხრილი 6).

ცხრილი 6

ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდები და მათი გარდაქმნის პროდუქტები ღვინომასალაში
(%, რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილების მიხედვით)

ღვინომასალა	ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილი	ეთილენთიოშარდოვანა	ეთილენთიურამმონოსულფიდი	ეთილენთიურამდისულფიდი	ეთილენდიამინი	X
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 პოლიკარბაცინი (დურდოზე დუღილი)	22	18	16	36	6	2
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 პოლიკარბაცინი (ტკბილზე დუღილი)	17	13	21	39	5	5
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 პოლიხომი (დურდოზე დუღილი)	18	14	15	42	7	4

რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 პოლიხომი (ტკბილზე დუღილი)	12	16	13	45	8	6
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 არცერიდი (დურდოზე დუღილი)	18	20	21	31	7	3
რქაწითელი + 2 მგ/დმ^3 არცერიდი (ტკბილზე დუღილი)	16	17	18	38	6	5

X – არაიდენტიფიცირებული პროდუქტი

როგორც ლიტერატურულ მიმოხილვაში (თავი 1) აღინიშნა, ალკოჰოლური დუღილის მჟავე არე ხელს უწყობს ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების ჰიდროლიზს (ეს პროცესი ტუტე არეში უფრო ნელა მიმდინარეობს) (102). ამის შედეგად დუღილის არეში შეტანილი ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების ძირითადი ნაწილი იშლება. პარალელულად ჰიდროლიზისა, მიმდინარეობს აგრეთვე წარმოქმნილი ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის ჟანგვითი გარდაქმნა, რომლის ერთ-ერთი პირველადი პროდუქტი ეთილენთიურამდისულფიდია (102). ასეთი ჟანგვითი გარდაქმნა სარეაქციო არეში თავისუფალი ჟანგბადის ჭარბ რაოდენობას მოითხოვს; ალკოჰოლური დუღილის პირობებში კი სარეაქციო არე ძირითადად ნახშირორჟანგითაა გაჯერებული და ჟანგბადის პარციალური წნევა არეში ძალზე დაბალია. ალბათ ამის შედეგია დუღილის არეში, დასასრულ ფაზაშიც კი, ეთილენთიურამდისულფიდის შედარებით დიდი რაოდენობით დაგროვება (ცხრილი 6).

დუღილის დამთავრების შემდეგ სისტემაში დიდი რაოდენობით გვაქვს ფუნგიციდების გარდაქმნის ერთ-ერთი ყველაზე ტოქსიკური პროდუქტი – ეთილენთიოშარდოვანა, ასევე მეორე – არანაკლებ ტოქსიკური – ეთილენთიურამმონოსულფიდიც, საკმაოდ დიდი რაოდენობითაა.

ტექნოლოგიური თვალსაზრისით უაღრესად მნიშვნელოვანია ალკოჰოლურ დუღილში მონაწილე ფუნგიციდისა და მისი გარდაქმნის პროდუქტების ჩართვა ლექის მასაში, ვინაიდან ეს ფაქტიურად ერთადერთი გზაა ღვინომასალიდან ფუნგიციდური ნარჩენების მოცილებისა.

ღვინომასალების დამზადების ტექნოლოგიიდან გამომდინარე (ცხრილი 5), გარკვეული კანონზომიერება შეიმჩნევა დუღილის არეში შეტანილი პოლიკარბაცინის, პოლიხომის და არცერიდის რადიოაქტიური ნახშირბადის ლექში ჩართვის შემთხვევაში. თუ დუღილი ტკბილზე მიმდინარეობს, ლექში ჩართული ფუნგიციდური ნახშირბადის რაოდენობა საერთო რადიოაქტიურობის 47-75% შეადგენს, რქაწითელის დურდოზე დადუღების შემთხვევაში კი ეს სიდიდე 94-97,5%-ია (ცხრილი 5). უნდა ვიფიქროთ, რომ ასეთი კანონზომიერება ამ შემთხვევაში ფენოლურ ნაერთთა გარკვეულ როლზე მიუთითებს.

როგორც ცნობილია, ჭაჭაზე დადუღება ფაქტიურად განაპირობებს ღვინომასალაში ფენოლური ნაერთების (ტანინების) მაღალ შემცველობას, და შესაბამისად, ღვინის რიგ უმნიშვნელოვანეს მახასიათებლებს. დუღილის დროს ყურძნის კანიდან, კლერტიდან და წიპწიდან ღვინოში გადადის ტანინების დიდი რაოდენობა. დურმიშიძის მონაცემებით (147) რქაწითელის ჯიშის ყურძნის წვენის ჭაჭაზე დადუღებისას, მარცვლის კანიდან ტანინების 37,2 % ღვინოში გადადის; ამ დროს კლერტიდან ღვინოში გადასული ტანინების რაოდენობა უფრო მეტია და 44,4 % -ს შეადგენს; ტანინები განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით გადადის ღვინოში წიპწიდან (65%). აღწევენ რა ახალგაზრდა ღვინოში შემცველობის მაქსიმუმს,

ტანინების რაოდენობა ღვინის შენახვა-დაძველებასთან ერთად თანდათან ეცემა, ამავე დროს ავტორის მონაცემებით (147) რქაწითელიდან დამზადებული ევროპული ტიპის (უჭაჭოდ დადუღებული) ღვინოში ტანინების შემცველობა ლიტრზე 0,28 გრამს შეადგენდა, ხოლო იგივე რქაწითელიდან დამზადებულ კახურ ტიპის (ჭაჭაზე დადუღებული) ღვინომასალაში – 2,7 გრამს; დაძველების შემდეგ მასში ტანინების შემცველობა ლიტრზე 2,25 გრამამდე დავიდა.

თუ გავითვალისწინებთ, რაოდენ რთული გარდაქმნები მიმდინარეობს ალკოჰოლური დუღილის პროცესში ფენოლურ ნაერთთა მონაწილეობით, შეიძლება ლექში ფუნგიციდური ნარჩენების ჩართვის რამოდენიმე გზა წარმოვიდგინოთ, რომლებიც, პრინციპულად ორი ტიპის ურთიერთქმედებამდე შეიძლება დავიყვანოთ: ესენია მოლეკულური ურთიერთქმედებები და ურთიერთქმედებები ქიმიური ბმების (კოვალენტური ან კოორდინაციული) წარმოქმნით. მოლეკულური ურთიერთქმედებები, რომლებიც უმთავრესად სორბციული პროცესებით გამოიხატება (50, 82), ალბათ ერთნაირად უნდა მიმდინარეობდეს პოლიფენოლებით მეტ-ნაკლებად მდიდარ არეებში; ასეთია მაგალითად მოლეკულების, მათ შორის ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების, სორბცია ცილაზე, ან ცილა-ტანინის კომპლექსზე მათი გამოლექვის პროცესში, სორბციული წონასწორობა ლექსა და ღვინის კომპონენტებს შორის და სხვა.

რაც შეეხება ურთიერთქმედებებს ქიმიური ბმების წარმოქმნით, აქ ფენოლური ნაერთებით მდიდარ და ღარიბ სისტემებს შორის მნიშვნელოვან რაოდენობრივ განსხვავებას უნდა ველოდეთ. ისეთი ტიპის გარდაქმნები, როგორიცაა ორ და მეტ კომპონენტიანი სისტემის

თანადაჟანგვები, სადაც ფენოლური ნაერთები გადამწყვეტ როლს ასრულებენ, ამ შემთხვევაში ძალზე დამახასიათებელია. მაგალითად, რეაქციის სქემა, რომელიც ითვალისწინებს ფერმენტული (ფენოლოქსიდაზა, პეროქსიდაზა) ან ქიმიური (მრავალვალენტიან მეტალთა იონები ან კომპლექსები, ზეჟანგური ფორმები და ა.შ.) დეჰიროგენიზაციის შედეგად ორთო ან პარა დიჰიდროქსი ფრაგმენტის შემცველი ფენოლებიდან შესაბამისი ორთო ან პარა ქინონის წარმოქმნას და ამ უკანასკნელთან ფუნგიციდების გარდაქმნის იმ პროდუქტების ურთიერთქმედებას, რომლებიც თავისუფალ ამინოჯგუფს ან ამინოჯგუფებს შეიცავენ (როგორიცაა მაგალითად ეთილენდიამინი). როგორც ცნობილია, ასეთ ურთიერთქმედებას, რომელიც ქინონ-ამინომჟავური რეაქციის სქემით მიმდინარეობს, მორეაგირე მოლეკულათა ფრაგმენტებს შორის კოვალენტური ბმის წარმოქმნამდე მივყავართ (80, 145, 150). რეაქციის ეს სქემა მრავალი შესაძლებელთაგან ერთ-ერთია. ამასთან, ფენოლური ნაერთის ბუნება მნიშვნელოვანწილად განსაზღვრავს ასეთი ურთიერთქმედების რაოდენობრივ მხარეს (83, 85).

როგორც აღვნიშნეთ, ალკოჰოლური დუღილის პროცესში საფუვრები დუღილის არეში შეტანილი ეთილენ-ბის-დითიო-კარბამატული ფუნგიციდების საერთო რაოდენობიდან მხოლოდ უმნიშვნელო ნაწილს შთანთქავენ და ჟანგავენ ნახშირორჟანგამდე (ცხრილი 2,3). ცნობილია, რომ მიკროორგანიზმი იყენებს რა მეტ-ნაკლები ინტენსიურობით რაიმე სუბსტრატს, როგორც ნახშირბადის წყაროს, შესაბამისი ინტენსიურობით ჩართავს მას ნივთიერებათა საერთო ცვლაში, რის შედეგადაც სუბსტრატის მოლეკულის ნახშირბად ატომები მონაწილეობენ ენდოგენურ მოლეკულათა

(უპირველეს ყოვლისა ორგანულ მჟავათა, ამინომჟავათა და სხვა) შენებაში (183, 184). აქედან გამომდინარე ისმის შემდეგი კითხვა: ლექის რადიოაქტიურობა ხომ არ არის განპირობებული მიკრობული წარმოშობის რადიოაქტიური ცილით, რომელიც შეიძლება ცილა-ტანინის კომპლექსის სახით გამოილექა? ამ კითხვაზე პასუხს გვაძლევს ლექის მჟავური ჰიდროლიზატის ავტორადიოგრაფიული ანალიზი: ჰიდროლიზატში არსებული ცილოვანი ამინომჟავებიდან არცერთი არ აღმოჩნდა რადიოაქტიური, ანდა შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მათი რადიოაქტიურობა რენტგენის ფირის მგრძნობელობაზე დაბალი იყო. ეს ფაქტი ერთხელ კიდევ მიუთითებს ალკოჰოლური დუღილის პროცესში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაციის არაარსებით როლზე.

აქვე უნდა აღვნიშნოთ აგრეთვე ამ კანონზომიერების მნიშვნელობა პრაქტიკული მეღვინეობისათვის. შეიძლება ითქვას, რომ რქაწითელის ჭაჭაზე დადუღების შემთხვევაში, ლექში ფუნგიციდური ნიშანდებული ნახშირბადის შედარებით დიდი რაოდენობით ჩართვის მიზეზი კატეხინები და კატეხინური ტანინია, რომლებიც ჭაჭაზე დადუღების შემთხვევაში დიდი რაოდენობით გადადიან ღვინოში. ამ ფენოლური ნაერთების ჭარბი რაოდენობა უფრო სრულად ლექავს ცილებს და შესაბამისად, მათი ფუნგიციდებთან ურთიერთქმედების პროდუქტებს. ამავე დროს, მეტად რეალურია ლექში რადიოაქტიური ნახშირბადის ჩართვის ის გზა, რომელიც ითვალისწინებს ერთის მხრივ ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების, ხოლო მეორეს მხრივ ღვინის ცილების თანადაჟანგვას კატეხინების ჟანგვითი პოლიმერიზაციის დროს წარმოქმნილი ქინონებით. ასეთი თანადაჟანგვისას ცილების მოლეკულებს კოვალენტურად

უკავშირდება პესტიციდების გარდაქმნის პროდუქტები. ვფიქრობთ რომ, კატეხინების უნარი შეამცირონ ღვინოში ფუნგიციდების და მათი გარდაქმნის პროდუქტების შემცველობა, ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქტის მიღების თვალსაზრისით, გარკვეულ პრაქტიკულ ინტერესს წარმოადგენს.

ღვინომასალაში ფუნგიციდების გადასვლის საკითხის განხილვისას აღნიშნულ იყო, რომ ვაზის დამუშავების პროცესში ფუნგიციდების ლიპოფილური მოლეკულები ადსორბირდებიან მტევნის და კლერტის კუტიკულაზე და გროვდებიან კუტიკულას ცვილის ფენაში. ყურძნის გადამუშავების პროცესში კი ეს ნაერთები გამოირეცხებიან ცვილის ფენიდან და გადადიან ტკბილში. აქედან უეჭველია ის დასკვნა, რომ ჭაჭაზე დადუღების დროს ფუნგიციდებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტების გამორეცხვა ცვილის ფენიდან და მათი გადასვლა ღვინომასალაში ბევრად უფრო სრულად მოხდება, ვიდრე უჭაჭოდ დადუღების შემთხვევაში. მაგრამ, მეორეს მხრივ, ჭაჭაზე დადუღებას ღვინომასალაში ფუნგიციდების ნარჩენების შემცირებასა და ლექში მის გამოყოფისკენ მივყყავართ; ასეთი ტექნოლოგია ეკოლოგიური თვალსაზრისით უდავოდ პროგრესულია.

3.2. ღვინის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის ცვლილების გავლენა მასში ფუნგიციდური ნარჩენების შემცველობაზე.

როგორც ზემოთ განხილული მასალიდან ჩანს, ალკოჰოლური დუღილის არეში შეტანილი ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული

ფუნგიციდების მოლეკულები გარდაქმნებს განიცდიან. ჰიდროლიზის საფეხურს, რომელიც განსაკუთრებით ადვილად მიმდინარეობს მჟავე არეში და ეთილენ-ბის-დითიოკარბამის მჟავას იძლევა, მაშინვე მოჰყვება ამ უკანასკნელის ჟანგვის პროცესი ეთილენთიურამ-დისულფიდის და ჟანგვის შემდგომი პროდუქტების წარმოქმნით. ვფიქრობთ, რომ ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების ჟანგვის პროცესზე მნიშვნელოვანი გავლენა უნდა ჰქონდეს ღვინის ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალს.

როგორც წესი, ნებისმიერი ჟანგვა-აღდგენითი სისტემა შეიცავს განსაზღვრული რაოდენობის დაჟანგულ და აღდგენილ ფორმებს, რომელთა ურთიერთშეფარდება განსაზღვრავს ამ სისტემის ჟანგვა-აღდგენით (რედოქს) პოტენციალს. აღნიშნავს რა, რომ ღვინის რედოქს-სისტემა ნაკლებადაა შესწავლილი, როდოპულო (126) მიუთითებს იმ სისტემებზე, რომლებიც სავარაუდოდ მონაწილეობენ ღვინის საერთო ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის ჩამოყალიბებაში. ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის მნიშვნელობა მეღვინეობაში იმაში მდგომარეობს, რომ იგი ნებისმიერ მოცემულ მომენტში და განსაზღვრულ პირობებში ახასიათებს იმ რეაქციათა ინტენსიურობას, რომლებიც უშუალოდ ან არაუშუალოდ არიან დაკავშირებულნი ჟანგბადის მოხმარებასთან (124).

ღვინის რედოქს-პოტენციალის ცვლილებისათვის ჩვენ გამოვიყენეთ ღვინის აერაცია. ცნობილია, რომ მოლეკულური ჟანგბადი ღვინის მრავალ კომპონენტთან უშუალოდ არ რეაგირებს. თავდაპირველად იგი ურთიერთქმედებს მხოლოდ ავტოჟანგვად სისტემებთან, ზეჟანგური ფორმების წარმოქმნით, რის შედეგადაც ღვინოში იცვლება თანაფარდობა დაჟანგულ და აღდგენილ ფორმებს

შორის, რაც ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის ზრდას იწვევს. ამის შედეგად ირღვევა წონასწორობა სხვა რედოქს-სისტემებს შორისაც და მათში იწყება რეაქციები დაჟანგული ფორმების წარმოქმნით, რაც იწვევს წონასწორობის გადახრას დაჟანგული ფორმების მხარეს; ამრიგად, ღვინის ავტოდაჟანგვითი სისტემების მოლეკულურ ჟანგბადთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნილი ზეჟანგური ფორმები, წარმართავენ რა ასეთ პროცესებს, თვითონ იშლებიან, ღვინოში კი ჩამოყალიბდება ახალი პოტენციალის მქონე ჟანგვა-აღდგენითი სისტემა, რომლის პოტენციალი მიმართული იქნება აღდგენილი ფორმების წარმოქმნისკენ (124, 126).

შევისწავლეთ ღვინის აერაციით გამოწვეული რედოქს-პოტენციალის ცვლილების გავლენა ნიშანდებული პოლიკარბაცინის რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილებაზე ლექსა და ღვინოში. ცდებისთვის ავიღეთ რქაწითელის ჯიშის ყურძნისაგან დამზადებული ღვინის ორი ნიმუში, რომელთაგან ერთი დადუღებული იყო დურდოზე, მეორე კი დურდოს გარეშე. ორივე ნიმუშში დუღილის დაწყების წინ შევიტანეთ ნიშანდებული პოლიკარბაცინის ერთნაირი რაოდენობა – 5 მგ/დმ^3.

ღვინის ეს ორი ნიმუში ავიღეთ კვლევის ობიექტად და ჩავატარეთ შემდეგი ექსპერიმენტი: ორივე ნიმუშში განვსაზღვრეთ ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი და ფენოლური ნაერთების შემცველობა, შემდეგ თითოეული ნიმუში გავყავით ორად, რომელთაგან ერთი ჰაერთან არ კონტაქტირდებოდა (საკონტროლო), ხოლო მეორეში კი ჰაერის ნელი ნაკადი ტარდებოდა 0,5 საათის განმავლობაში. ამრიგად მივიღეთ ოთხი ნიმუში:

1. რქაწითელი, დადუღებული დურდოზე, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის ხსნად პროდუქტებს და რომელშიც ჰაერის ნაკადი გატარდა (საცდელი ნიმუში).
2. რქაწითელი, დადუღებული დურდოზე, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის ხსნად პროდუქტებს და რომელშიც ჰაერის ნაკადი არ გატარებულა (საკონტროლო ნიმუში).
3. რქაწითელი, დადუღებული ტკბილზე, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის ხსნად პროდუქტებს და რომელშიც ჰაერის ნაკადი გატარდა (საცდელი ნიმუში).
4. რქაწითელი, დადუღებული ტკბილზე, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებულ პოლიკარბაცინს და მისი გარდაქმნის ხსნად პროდუქტებს და რომელშიც ჰაერის ნაკადი არ გატარებულა (საკონტროლო ნიმუში).

ოთხივე ნიმუშში ცდის დაწყებიდან მეათე დღეს განვსაზღვრეთ ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის სიდიდე. ცდის დაწყებიდან ოცდამეათე დღეს ოთხივე ნიმუში დავაცენტრიფუგეთ (2000 g 15 წუთი); ნალექის გაშრობის შემდეგ იგი დავწვით, მასში არსებული ნახშირბადის ასათვლელ ფორმაში გადაყვანის მიზნით და განვსაზღვრეთ ლექის რადიოაქტიურობა (167, 168, 169). ღვინოში განვსაზღვრეთ რადიოაქტიურობა და რედოქს-პოტენციალი. მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილში 7.

ცხრილი 7

აერაციის გავლენა ნიშანდებული პოლიკარბაცინისა და მისი გარდაქმნის პრდუქტების განაწილებაზე ღვინოსა და ლექს შორის

ღვინომასალა	ტანიდები, გ/დმ³	პოტენციალი, მვ			რადიოაქტიუ-რობა, %	
		საწყისი	აერაციიდან მეათე დღეს	აერაციიდან ოცდამეათე დღეს	ღვინო	ლექი
რქაწითელი დადუღებული დურდოზე, აერირებული	2,95	400	495	415	40	60
რქაწითელი დადუღებული დურდოზე, საკონტროლო	2,95	400	385	402	85	15
რქაწითელი დადუღებული წვენზე, აერირებული	0,38	384	465	401	52	48
რქაწითელი დადუღებული წვენზე, საკონტროლო	0,38	384	368	386	92	8

როგორც ამ მონაცემებიდან ჩანს (ცხრილი 7), თვით საწყისი ღვინის ტიპები განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან რედოქს-პოტენციალის სიდიდით; კერძოდ დურდოზე დადუღებული რქაწითელის რედოქს-პოტენციალი 16 მვ-თ მაღალია, ვიდრე ტკბილზე დადუღებულისა, რაც ფენოლური ნაერთების მაღალი შემცველობით არის განპირობებული.

იმ რედოქს-სისტემებიდან, რომლებიც ღვინომასალაში ფუნქციონირებს და რომლებიც, როგორც ფიქრობენ გადამწყვეტ როლს ასრულებენ ღვინომასალის რედოქს-პოტენციალის ჩამოყალიბებაში, ასახელებენ შემდეგს:

პოლიფენოლი	$\rightleftharpoons$	ორთო-ქინონი	(714 მვ)
Fe^{+2}	$\rightleftharpoons$	Fe^{+3}	(771 მვ)
Cu^{+1}	$\rightleftharpoons$	Cu^{+2}	(167 მვ)
წყალბადის ზეჟანგი	$\rightleftharpoons$	ჟანგბადი	(682 მვ)
ღვინის მჟავა	$\rightleftharpoons$	დიოქსიფუმარის მჟავა	(330 მვ)

მათგან პირველს, როგორც დომინანტურს, გადამწყვეტი მნიშვნელობა ენიჭება (124, 126);

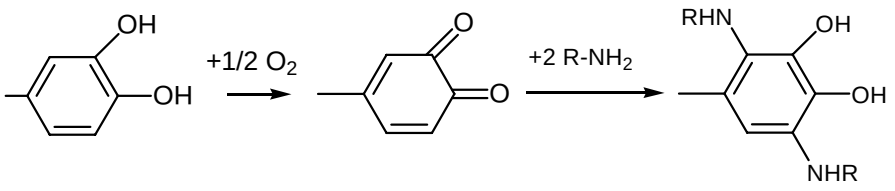
თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ ბიოლოგიური ჟანგვა-აღდგენითი სისტემებისათვის დამახასიათებელია რეაქციის შედარებით დაბალი სიჩქარე, ცხადი გახდება, რომ ისეთ განზავებულ სისტემაში, როგორიც ღვინოა, წონასწორობა ნელა უნდა დამყარდეს. მართლაც, ლიტერატურული მონაცენებიდან ცნობილია, რომ ღვინის აერაციის შემდეგ მისი რედოქს-პოტენციალი მკვეთრად იზრდება მხოლოდ პირველ 24 საათში, შემდეგ კი თანდათან მატულობს, რის შემდეგაც გარკვეული ხნით სტაბილური ხდება, შემდეგ კი კვლავ მცირდება (124). აქედან გამომდინარე, აღწერილ ცდებში ღვინის რედოქს-პოტენციალს ვსაზღვრავდით აერაციამდე, აერაციიდან მეათე და ოცდამეათე დღეს (ცდის დასასრულს). მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ აერაციის შემდეგ ღვინის რედოქს-პოტენციალი მნიშვნელოვნად იზრდება; ეს განსაკუთრებით თვალსაჩინოა

ფენოლური ნაერთებით მდიდარი ღვინის შემთხვევაში, სადაც აერაციის შემდეგ პოტენციალი 80-95 მვ-ით გაიზარდა. შემდეგ, დაყოვნებისას, აერირებულ ღვინოებში პოტენციალი თანდათან ეცემა. აერაციიდან ოცდამეათე დღეს აერირებულ ნიმუშებში პოტენციალი საკონტროლოსთან შედარებით მაინც მაღალია, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ მთელ სისტემაში წონასწორობა ჯერ არ დამყარებულა.

გარკვეული კანონზომიერება შეიმჩნევა პოლიკარბაცინის რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილებაში ლექსა და ღვინოს შორის (ცხრილი 7). კერძოდ ჩანს, რომ ლექში რადიოაქტიური ნახშირბადის ჩართვის ხარისხი მნიშვნელოვნად უფრო მაღალია აერირებული ნიმუშის შემთხვევეაში; განსაკუთრებით ეს ითქმის დურდოზე დადუღებულ რქაწითელზე.

რათა წარმოვიდგინოთ, თუ რაში შეიძლება მდგომარეობდეს ღვინის აერაციის შედეგად ლექში ფუნგიციდის მოლეკულის ნახშირბადოვანი ჩონჩხის ჩართვის მექანიზმი, უნდა გავითვალისწინოთ ის როლი, რომელსაც ფენოლური ნაერთები ასრულებენ ლექის წარმოქმნაში.

ერთის მხრივ, ცილა-ტანინის კომპლექსების წარმოქმნის გზით ისინი მონაწილეობენ ცილის დალექვის პროცესში; მეორეს მხრივ, წარმოქმნიან რა ფლობაფენებს, პოლიფენოლები თვითონვე ილექებიან. ხსნად მდგომარეობაში არსებული ფენოლები აერაციის შედეგად წარმოქმნიან შესაბამის ქინონებს, რომლებსაც შეუძლიათ შებოჭონ ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების ამინოჯგუფშემცველი მეტაბოლიტები (მაგალითად ეთილენდიამინი, ეთილენთიო-შარდოვანა) (ნახ 7).



ნახ 7 ქინონების ურთიერთქმედება ამინოჯგუფშემცველ ნაერთებთან

როგორც ცნობილია, ასეთი ჩანაცვლებული ორთო დიფენოლები კვლავ იჟანგებიან შესაბამის ქინონებად (77, 80), რაც მათი გამოლექვის ერთ-ერთი წინაპირობაა.

მაგრამ არა მხოლოდ ხსნადი ტანინები რეაგირებენ ამგვარად, ცნობილია, რომ ღვინის დამწიფების პროცესში წარმოქმნილი პოლიმერული ნალექი, რომლის უმთავრეს კომპონენტს უხსნადი კონდენსირებული ტანინი წარმოადგენს, გარკვეულ ზეგავლენას ახდენს ღვინოში მიმდინარე პროცესებზე. ლექში არსებულ ფლობაფენს, ანუ კატეხინურ ტანინს, ასევე უნარი აქვს მაღალრეაქციული ორთო-ქინოიდური ჯგუფების წარმოქმნისა, რომლებსაც შეუძლიათ თანდათან შებოჭონ ღვინოში არსებული ამინონაერთები.

დასასრულს უნდა აღვნიშნოთ, რომ მიუხედავად ღვინის აერაციით მიღებული დადებითი შედეგისა, ფუნგიციდების ნარჩენების მოცილების მიზნით ღვინის ასეთი დამუშავება არ შეიძლება გამოყენებული იქნას წინასწარი გამოკვლევის გარეშე, ვინაიდან, როგორც ცნობილია, აერაციას ზოგჯერ ღვინის ორგანოლეპტიკური თვისებების გაუარესება მოჰყვება (52, 89).

3.3. სპილენძის იონების გავლენა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების და მათი მეტებოლიტების ურთიერთქმედებაზე ლექწარმომქმნელ კომპონენტებთან

რადგანაც ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების ტრანსფორმაცია ალკოჰოლური დუღილის პროცესში აბიოტურია, ანუ მიკრობიოლოგიური გარდაქმნა უმნიშვნელოა, ამიტომ ფუნგიციდური ნარჩენების სისტემიდან იზოლირების ერთადერთ გზას მათი ლექში ჩართვა წარმოადგენს. ამ მხრივ საყურადღებოა სპილენძის მონაწილეობა ალკოჰოლური დუღილის პირობებში, ლექწარმოქმნაში და ამ პროცესებში ფუნგიციდური ნარჩენების ჩართვა.

ტანინის ურთიერთქმედება ცილასთან, რომელიც შესაბამისად ლექის წარმოქმნით მიმდინარეობს, ორგვარი ურთიერთქმედებით ხასიათდება: ცილა-ქინონის ურთიერთქმედება, ქიმიური ბმის წარმოქმნით და ცილა-ტანინის ურთიერთქმედება კომპლექსის წარმოქმნით. სპილენძის იონები აჩქარებენ ლექის წარმოქმნის სიჩქარეს და შესაბამისად აკატალიზებენ აღნიშნულ პროცესებს. თუ ამ მონაცემებს შევადარებთ ცხრილ 5, დავინახავთ იმ როლს, რომელსაც ასრულებს სპილენძი, ფუნგიციდების და მათი მეტაბოლიტების ლექში ჩართვის მიმართულებით.

კერძოდ, უნდა აღვნიშნოთ, რომ ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების და მათი მეტაბოლიტების ლექში ჩართვა უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს პოლიხომის შემთხვევაში, ვიდრე პოლიკარბაცინით და არცერიდით დამუშავების დროს. რაც მიგვითითებს ლექის წარმოქმნის პროცესში როგორც სპილენძის როლზე, ისე

ამინოჯგუფების შემცველი მეტაბოლიტების ურთიერთქმედებაზე ქინონებთან, რომლებიც ყველა მონაცემის მიხედვით უნდა წარიმართოს ქინონ-ამინური ურთიერთქმებედის მექანიზმის მიხედვით (ნახ 7). ყოველივე ზემოთქმულის საფუძველს გვაძლევს ცხრილი 5-ის მონაცემები, რომლის მიხედვით პოლიხომის შემთხვევაში დაფიქსირებულია ლექის ყველაზე მაღალი რადიოაქტიურობა როგორც დურდოზე, ასევე ტკბილზე ალკოჰოკური დუღილის ჩატარების პირობებში.

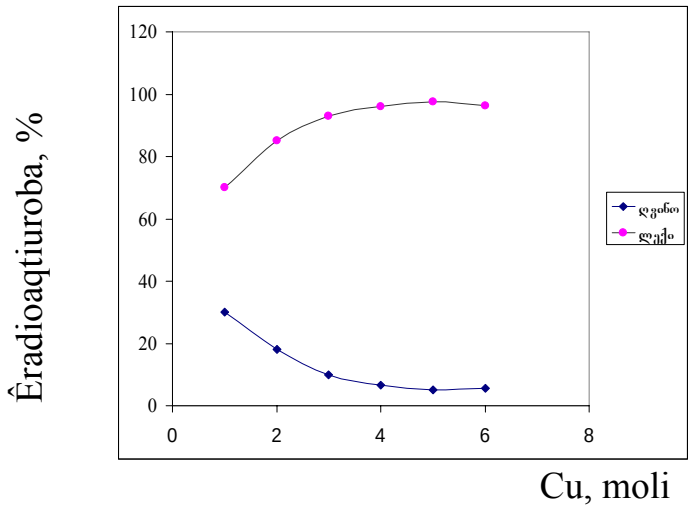
ჩვენ შევისწავლეთ სპილენძის იონების რაოდენობრივი ცვლილების გავლენა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავის თუთიის მარილის და მისი მეტაბოლიტების ლექში ჩართვის ინტენსიურობაზე, ამ მარილის და სპილენძის ქლორჟანგის სხვადასხვა მოლური თანაფარდობების შემთხვევაში.

ალკოჰოლური დუღილი დურდოზე მიმდინარეობდა. დასადუღებელ მასაში თავიდანვე შევიტანეთ რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატის 33 მგ მიკროსუსპენზია 2 კგ ყურძენზე და სპილენძის ქლორჟანგის სხვადასხვა რაოდენობა სპილენძის მოლების - 1; 2; 3; 4; 5; 6 მიხედვით.

ამრიგად, მივიღეთ ერთნაირი დუღილის პირობებში წარმოქმნილი ექვსი ლექის ნიმუში. ლექში ფუნგიციდების ჩართვის ხარისხის დადგენის მიზნთ ვსაზღვრავდით როგორც ღვინოში, ისე ლექში ^{14}C-ის შემცველობას (ჯამური რადიოაქტიურობა).

ლექის ასათვლელ ფორმაში გადაყვანის მიზნით ლექის წონაკს ვწვავდით ელემენტარული მიკროანალიზის ხელსაწყოში (168, 169) და გამოყოფილ რადიოაქტიურ ნახშირორჟანგს ვბოჭავდით კალიუმის

ტუტის 20%-იანი ხსნარით. რადიოაქტიურობას ვითვლიდით სცინტილაციურ მთვლელზე, ბრეის ჰიდროფილურ სისტემაში (174). შედეგი მოცემულია ნახაზზე 8.



nax #8 სპილენძის იონების რაოდენობის ცვლილების გავლენა ფუნგიციდური ნარჩენების ლექში ჩართვაზე

სპილენძის დაბალი შემცველობის შემთხვევვაში, რადიოაქტიური ნახშირბადის ლექში ჩართვა შედარებით დაბალია, სპილენძის შემდგომი მატება ხელს უწყობს ფუნგიციდების და მათი მეტაბოლიტების ურთიერთქმედებას ლექწარმომქმნელ კომპონენტებთან და ოპტიმალურს აღწევს 4-5 მოლის შემთხვევაში (185, 186). რადიოაქტიური ნახშირბადის ლექში ჩართვის ინტენსიურობა სპილენძის თანაობისის აშკარას ხდის იმ მოსაზრებას, რომ ადგილი აქვს არა მხოლოდ ცილის ზედაპირზე მათ სორბციას, არამედ ამინოჯგუფების შემცველ მეტაბოლიტების ურთიერთქმედებას ქინონებთან, ქიმიური ბმის წარმოქმნით.

ეს შეხედულებები მტკიცდება აგრეთვე იმ კვლევების შედეგებით, რომლებიც მივიღეთ ღვინომასალების ტექნოლოგიური დამუშავების პროცესში. (იხ თავი 3.4.).

ამრიგად სპირტული დუღილის პროცესში ეთილენ-ბის-დითიო-კარბამატული ფუნგიციდების გარდაქმნა, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება ასე დავახასიათოთ: აღნიშნული ფუნგიციდები დუღილის პროცესში უმთავრესად აბიოტურად გარდაიქმნებიან; მიკრობიოლოგიური გარდაქმნის წილი ამ შემთხვევაში უმნიშვნელოა. მათი გარდაქმნის პროდუქტებია – ეთილენთიურამდისულფიდი, ეთილენთიურამმონოსულფიდი, ეთილენთიოშარდოვანა და ეთილენდიამინი (იხილე ნახ. 6). დურდოზე დადუღებისას ღვინომასალაში არსებული ფუნგიციდური ნარჩენების ძირითადი ნაწილი ლექში ლოკალიზდება, რაც ძირითადად ღვინომასალაში ფენოლური ნაერთების მაღალი შემცველობით არის განპირობებული. ტკბილზე დადუღებისას ასეთი სურათი არ შეიმჩნევა. აერაციის შედეგად მნიშვნელოვნად მატულობს ღვინიდან ლექში გადასული ფუნგიციდური ნარჩენების რაოდენობა, და მით უფრო მეტად, რაც მეტია ღვინოში ფენოლური ნაერთების შემცველობა. აერაციის ასეთი ეფექტი დაკავშირებულია ღვინის რედოქს-პოტენციალის გაზრდასთან; ამასთან სავარაუდოა, რომ ხდება ფუნგიციდების ამინოჯგუფშემცველი მეტაბოლიტების შებოჭვა აერაციის დროს წარმოქმნილი ქინონებით, ქინონ-ამინური ურთიერთქმედების მექანიზმის მიხედვით; ამ ურთიერთქმედებაში სპილენძის იონები ასრულებენ კატალიზურ როლს (6, 7, 182, 187).

3.4. ღვინომასალების დამუშავების ტექნოლოგიების გავლენა მასში ფუნგიციდური ნარჩენების შემცველობაზე

ჩვენს მიერ გამოკვლეული იქნა ღვინომასალებიდან ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების და მათი გარდაქმნის პროდუქტების (ე.წ. ფუნგიციდური ნარჩენების) მოცილების შესაძლებლობა. კერძოდ ტექნოლოგიური დამუშავების ზოგიერთი პროცესის გავლენა ღვინომასალაში ფუნგიციდური ნარჩენების შემცველობაზე.

ერთ-ერთ უმთავრეს ამოცანას წარმოადგენდა დაგვედგინა, თუ რამდენად შესაძლებელია ღვინიდან ფუნგიციდური ნარჩენების მოცილება ღვინოში ეგზოგენური ცილისა და ტანინის შეტანით და წარმოქმნილი ცილა-ტანინ-ფუნგიციდების ურთიერთქმედების პროდუქტის ფილტრაციის გზით.

იმ მოსაზრებიდან გამომდინარე, რომ ფუნგიციდები ან მათი მეტაბოლიტები ადსორბირებულ ან ქიმიურ ურთიერთქმედებაში უნდა იყვნენ ღვინის მაკრომოლეკულებთან, შესადარებლად შევარჩიეთ ღვინის დამუშავების ისეთი მეთოდები, რომლებიც ითვალისწინებენ მაღალმოლეკულური ნაერთების კოაგულაციას და შესაბამისად მათ გამოყოფას ღვინიდან დალექვის ან ფილტრაციის გზით.

შესადარებლად შევისწავლეთ ბენტონიტით, სითბოთი, ჟელატინ-ტანინით დამუშავება და მემბრანული ფილტრით ფილტრაციის გავლენა ღვინომასალებში ფუნგიციდური ნარჩენების შემცველობაზე.

ცნობილია, რომ დადუღების შემდეგ ახალგაზრდა ღვინოში, როგორც წესი, გადადიან დუღილის არეში არსებული ნაწილი მყარი შეტივნარებული ნაწილაკებისა, საფუვრის უჯრედები, ღვინის ქვის

კრისტალები, კოლოიდური ბუნების ნაერთები: როგორიცაა ცილები, მეტ-ნაკლებად პოლიმერიზებული ფენოლური ნაერთები, სხვადასხვა სტრუქტურის პოლისაქარიდები, ლიპიდები და ა.შ. ღვინომასალის თვითდაწმენდა, ანუ სიმღვრივის გამომწვევი ნაწილაკების გამოლექვა დალექვის ზოგად კანონებს ემორჩილება, მაგრამ ამ პროცესზე იმდენად ბევრი ფაქტორი მოქმედებს, რომ პროცესის მსვლელობის პროგნოზირება ფაქტიურად შეუძლებელია (128). მაგალითად, წითელი ღვინოების სპონტანური დაწმენდა ჩვეულებრივ საკმაოდ სწრაფად მიმდინარეობს, იმ დროს როდესაც თეთრი ღვინოებისათვის ეს პროცესი საკმაოდ ხანგრძლივია.

დალექვისათვის აუცილებელია, რომ დასალექი ნაწილაკების სიმკვრივე ღვინის სიმკვრივეს აღემატებოდეს. მაგრამ მხოლოდ სიმკვრივეთა ასეთი სხვაობა არ არის საკმარისი პროცესის განსახორციელებლად. შეწონილი ნაწილაკების დალექვისა და ღვინის დაწმენდის ხელის შემშლელ უმთავრეს პირობას მასში ისეთი ნაერთების არსებობა წარმოადგენს, რომლებიც ხელს უშლიან ფლოკულაციას, შეწონილ ნაწილაკთა ურთიერთშეწებებას და საბოლოო გამოლექვას. ასეთი ნივთიერებები ღვინოში ე.წ. დამცავი კოლოიდების ფუნქციას ასრულებენ. ამიტომ, ღვინომასალაში დამცავი კოლოიდების არსებობის შემთხვევაში, მათი სპონტანური დაწმენდა ძალზე ნელა და არასრულად მიმდინარეობს. ამის გამო, როგორც წესი მიმართავენ ღვინომასალების დაწმენდის სპეციალურ მეთოდებს.

სამუშაოს ერთ-ერთ ამოცანას შეადგენდა შემდეგი საკითხის შესწავლა: ღვინომასალებიდან ძირითადი ლექწარმომქმნელი კომპონენტების მოცილების შედეგად შესაძლებელია თუ არა ღვინომასალაში გადასული ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების

ნარჩენების იზოლირება ტექნოლოგიური დამუშავების სხვადასხვა მეთოდით? ამ თვალსაზრისით შევისწავლეთ ღვინომასალის დამუშავების ოთხი ტექნოლოგიური მეთოდი: სითბოთი დამუშავება, დამუშავება ბენტონიტით, ჟელატინ-ტანინით და მემბრანული ფილტრაციით.

თუ წარმოვიდგენთ, რა სახის ნარჩენებითაა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების გარდაქმნის პროდუქტები წარმოდგენილი ახალგაზრდა ღვინომასალაში, ცხადი ხდება ამ ამოცანის სირთულე. სახელდობრ, გვხვდება, როგორც თვით გარდაუქმნელი ფუნგიციდი, ისე მისი ჟანგვითი გარდაქმნის პროდუქტები: ეთილენ-თიურამდისულფიდი, ეთილენთიურამმონოსულფიდი, ეთილენ-თიოშარდოვანა და ეთილენდიამინი. ე.ი. ნივთიერებები, რომლებიც მევენახეობაში ხმარებული კონცენტრაციებიდან გამომდინარე, სრულიად ხსნადნი არიან წყალში, მით უმეტეს 10% -იან სპირტწყალხსნარში, რასაც რეალური ღვინომასალა წარმოადგენს. ამ ფუნგიციდების ერთადერთი უხსნადი მეტაბოლიტი - გოგირდი, რომელიც აუცილებლად წარმოიქმნება ამ დროს, საკმაოდ სწრაფად ილექება დუღილის არეში. აქედან გამომდინარე, პირველი მიზეზი, რაც აძნელებს ფუნგიციდური ნარჩენების იზოლირებას სისტემიდან ის არის, რომ ხსნადობიდან გამომდინარე, კონცენტრაციის ჩვენთვის საინტერესო ფარგლებში, 10%-იანი სპირტხსნარში, მჟავე არეში, ყველა ეს ნაერთი (გოგირდის გარდა) ჭეშმარიტი ხსნარის სახით იმყოფება.

მეორე მიზეზი, რომელიც ამოცანის სირთულეს განაპირობებს, იმაში მდგომარეობს, რომ ჩვენ არ ვიცით, თუ აღნიშნული ხსნადი ნივთიერებები რა სახით არიან ხსნარში: წარმოქმნიან თუ არა ასოციატებს, არიან თუ არა სორბირებული მაკრომოლეკულებზე,

უკავშირდებიან თუ არა სხვა კომპონენტებს კოვალენტური ან წყალბადური ბმით, ან სხვა მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედების ძალებით და ა.შ.

გამომდინარე იქიდან, რომ ღვინომასალები ურთულესი მრავალკომპონენტიანი ქიმიური სისტემებია, ამასთან არაწონასწორული, სადაც განუწყვეტლივ მიმდინარეობს ჟანგვა-აღდგენის, ჰიდროლიზის, კონდენსაციისა და გამოლექვის პროცესები, შეიძლება ითქვას, რომ ზემოხსენებულ კითხვებზე ზუსტი პასუხის გაცემა კვლევის თანამედროვე დონეზე შეუძლებელია.

ასეთ შემთხვევაში, როგორც წესი, მიდგომა ჩვეულებრივ ემპირიულია. ჩვენი მიდგომაც ღვინის დამუშავების მეთოდის შერჩევის საკითხში ამ შემთხვევაში ემპირიული იყო, თუმცა ვეყრდნობოდით თეორიულად დასაბუთებულ მოსაზრებასაც, რომელსაც ქვემოთ განვიხილავთ.

დასამუშავებლად შერჩეული იყო რქაწითელიდან დამზადებული ღვინომასალის ოთხი ნიმუში:

1. კახური ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალა, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებული პოლიკარბაცინსა და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს;
2. კახური ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალა, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებული პოლიხომსა და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს;
3. ევროპული ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალა, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებული პოლიკარბაცინსა და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს;
4. ევროპული ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალა, რომელიც შეიცავდა ნიშანდებული პოლიხომსა და მისი გარდაქმნის პროდუქტებს;

ღვინომასალის ოთხივე ნიმუში დამუშავდა ბენტონიტით, სითბოთი, ჟელატინ-ტანინით და მემბრანული ფილტრაციით (12, 128). ნიმუშებში ისაზღვრებოდა დაწმენდილი ღვინის რადიოაქტიურობა დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ. შედეგები მოცემულია ცხრილში 8, სადაც ღვინომასალების ნუმერაცია შეესაბამება ზემოთ მოცემულს. ცხრილის მონაცემები მოწმობს, რომ ტექნოლოგიური დამუშავების ოთხივე მეთოდი საკმაოდ ამცირებს ღვინომასალაში ფუნგიციდური ნარჩენების რაოდენობას (188) მაგრამ მათ შორის განსაკუთრებით ეფექტურია მემბრანული ფილტრით ფილტრაციის მეთოდი. აღსანიშნავია, რომ ეს მეთოდი გავლენას არ ახდენს ღვინომასალების სხვა ძირითად ქიმიურ მაჩვენებლებზე. საერთოდ კი, დაწმენდის ამ მეთოდების შედარებითი შესწავლა ცხადყოფს, რომ ღვინომასალებიდან ფუნგიციდური ნარჩენების მოცილების თვალსაზრისით, ეფექტურობის ზრდის მიხედვით, ისინი შეიძლება განვალაგოთ შემდეგნაირად: ბენტონიტით დამუშავება, სითბოთი დამუშავება, ჟელატინ-ტანინით დამუშავება, მემბრანულ ფილტრში ფილტრაცია, ანუ იმგვარად, როგორც ეს ცხრილში 8 არის წარმოდგენილი.

ღვინომასალებიდან ფუნგიციდური ნარჩენების მოცილების შესაბამისი მეთოდის შერჩევისას ჩვენ გამოვდიოდით იმ მოსაზრებიდან, რომ ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატები და მათი გარდაქმნის პროდუქტები უპირატესად ცილოვან მოლეკულებთან იქნებოდნენ დაკავშირებულნი სორბციული ძალებით, წყალბადური ბმებით და ა.შ. ასეთი შეკავშირება ამ მოლეკულებისა ცილებთან კომპლექსწარმომქმნელ მეტალთა იონების საშუალებითაც ხორციელდება. მაგალითად, შრატში ან პლაზმაში შეტანილი

დისულფირამი აღდგება დიეთილთიოკარბამატად, რომელიც პლაზმის ცილებში შემავალ სპილენძთან კომპლექსირდება და ამგვგარად უკავშირდება მათ (189). ზემოხსენებულის საფუძველზე, ღვინომასალიდან ფუნგიციდური ნარჩენების მოცილების მიზნით, უპირველეს ყოვლისა იმ მეთოდებს მივმართეთ, რომლებიც ეფექტურია სწორედ ცილოვანი სიმღვრივის შემთხვევაში – თერმოდამუშავება და ბენტონიტით დამუშავება.

თუ ამ თვალსაზრისით განვიხილავთ ლიტერატურულ მონაცემებს (12, 89, 128), ვნახავთ, რომ ღვინომასალებში არსებული ცილების შებოჭვა ინტენსიურად ხორციელდება ბენტონიტით დამუშავებისას. ფუნგიციდური ნარჩენების მოცილების თვალსაზრისით კი, ბენტონიტით დამუშავება ყველაზე ნაკლებ ეფექტური აღმოჩნდა, რაც ეჭვქვეშ აყენებს იმ მოსაზრებას, რომ ფუნგიციდები და მათი მეტაბოლიტები ღვინომასალებში უპირატესად ცილებთან არიან ასოცირებული. ეს იმითაც მტკიცდება, რომ ღვინომასალის ჟელატინ-ტანინით დამუშავებაც ასევე არ იძლევა ძალზე დამაკმაყოფილებელ შედეგს: ალბათობა იმისა, რომ ფუნგიციდური ნარჩენები დაადსორბირდებიან ეგზოგენური ცილის (ჟელატინის) მოლეკულებზე და ამ უკანასკნელთა ფლოკულაციის შემდეგ ნალექში აღმოჩნდებიან, რაც თეორიულად ასე რეალური ჩანს, პრაქტიკულად არც თუ ისე დამაიმედებელ შედეგს გვაძლევს (ცხრილი 8). იგივე შეიძლება ითქვას ღვინომასალის სითბოთი დამუშავების მეთოდის შესახებ: ეს მეთოდი ღვინომასალებიდან ცილების მოცილების თვალსაზრისით საკმაოდ მაღალეფექტურია (12, 89, 128), მაგრამ ღვინომასალებიდან ფუნგიციდური ნარჩენების მოცილების თვალსაზრისით არცთუ იმდენად ეფექტურია (ცხრილი 8). რაც შეეხება მემბრანულ

ფილტრაციას, დამუშავების ეს მეთოდი, ფუნგიციდური ნარჩენების შებოჭვის მიხედვით მაღალეფექტურია (ცხრილი 8).

ცხრილი 8

ღვინომასალის ტექნოლოგიური დამუშავების გავლენა მასში რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული ფუნგიციდური ნარჩენების (პოლიკარბაცინი, პოლიხომი) შემცველობაზე (ათვლილია 200 მკლ ღვინომასალის რადიოაქტიურობა)

ღვინომასალა	საწყისი, ლექიდან მოხსნილი, იმპ/წთ	დამუშავებული							
		ბენტონი-ტით		სითბოთი		ჟელატინ-ტანინით		მემბრანული ფილტრაციით	
		იმპ/წთ	%	იმპ/წთ	%	იმპ/წთ	%	იმპ/წთ	%
1	15 800	10 100	63,9	7 700	48,7	5 500	34,8	3 600	22,8
2	19 800	10 000	50,5	8 800	44,4	6 900	34,8	3 200	16,2
3	9 500	6 080	64,0	4 270	44,9	3 310	34,8	2 160	22,7
4	11 600	5 860	50,5	5 160	44,5	4 040	34,8	1 870	16,1

იმის გასარკვევად, თუ ფუნგიციდთა გარდაქმნის რომელი პროდუქტი დარჩება მემბრანული ფილტრით გაფილტრულ ღვინომასალაში, ჩავატარეთ მათი ავტორადიოგრაფიული ანალიზი. ანალიზის შედეგად მოხერხდა ცალკეული პროდუქტების იდენტიფიკაცია, მაგრამ მათი პარციალური რადიოაქტიურობის დაბალი მნიშვნელობების გამო რაოდენობრივი განაწილების სრული სურათის დადგენა შეუძლებელია. ფუნგიციდების გარდაქმნის იდენტიფიცირებული პროდუქტები მოცემულია ცხრილში 9.

ცხრილი 9

ნიშანდებული ფუნგიციდური პრეპარატების ნარჩენები ღვინომასალებში, მემბრანულ ფილტრში გაფილტვრის შემდეგ.

ღვინომასალა	ეთილენ-ბის-დითიოკარბა-მინის მჟავის თუთიის მარილი	ეთილენთიოშარდოვანა	ეთილენთიურამმონოსულ-ფიდი	ეთილენთიურამდისულ-ფიდი	ეთილენდიამინი	X
რქაწითელი + პოლიკარბაცინი (დურდოზე დუღილი)	არ არის	არის	არის	არის	არ არის	არ არის
რქაწითელი + პოლიკარბაცინი (ტკბილზე დუღილი)	არ არის	არის	არის	არის	არ არის	არ არის
რქაწითელი + პოლიხომი (დურდოზე დუღილი)	არ არის	არ არის	არის	არის	არ არის	არ არის
რქაწითელი + პოლიხომი (ტკბილზე დუღილი)	არ არის	არის	არ არის	არ არის	არ არის	არ არის

X- არაიდენტიფიცირებული რადიოაქტიური პროდუქტი.

მიღებული შედეგები (ცხრილი 9) გვიჩვენებს, რომ პოლიკარბაცინის შემცველი ნიმუშის დადუღების შედეგად მიღებული ღვინომასალების მემბრანულ ფილტრში გაფილტვრის შემდეგ, ფილტრატში აღარ არის გარდაუქმნელი საწყისი ფუნგიციდი; პოლიკარბაცინის გარდაქმნის პროდუქტებიდან გაფილტრულ ღვინომასალაში დარჩენილია ეთილენთიოშარდოვანა, ეთილენთიურამმონოსულფიდი და ეთილენთიურამდისულფიდი. რაც შეეხება დაუმუშავებელ ღვინომასალაში არსებულ არაიდენტიფიცირებულ რადიოაქტიურ კომპონენტს, იგი გაფილტრულ ღვინომასალაში აღარ არის (ცხრილი 9). იგივე კანონზომიერება

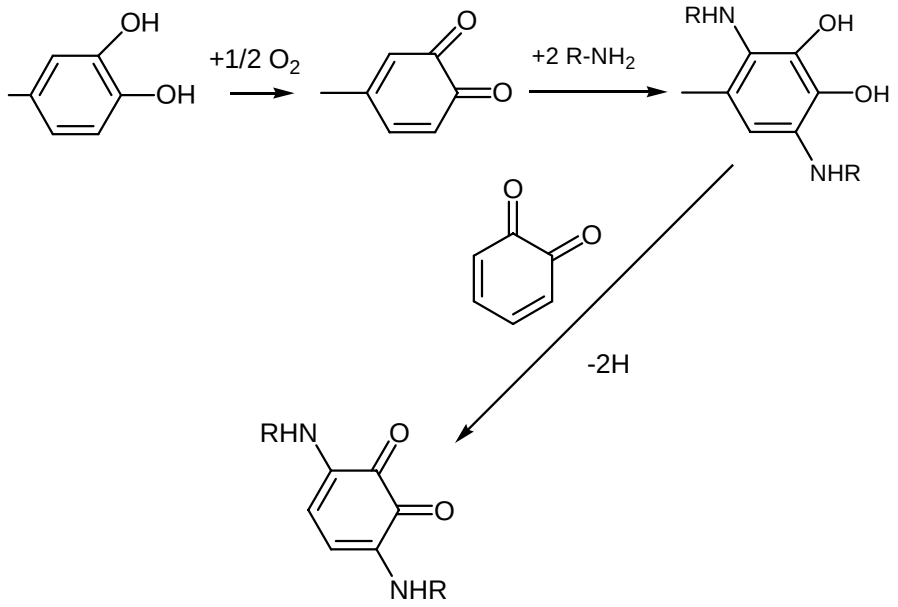
აღინიშნება პოლიხომის შემთხვევაში, იმ განსხვავებით, რომ აღნიშნული ფუნგიციდის შემთხვევაში ქრება ეთილენთიოშარდოვანას კვალიც (188).

ძალზე საინტერესოა ის ფაქტი, რომ გაფილტრულ ღვინომასალაში აღარ გვხვდება თავისუფალი ამინოჯგუფის შემცველი მეტაბოლიტი – ეთილენდიამინი. ჩვენი აზრით, აღნიშნული ნაერთი იბოჭება ქინონ-ამინური რეაქციის მიხედვით, ღვინოს ფენოლების დაჟანგვის პროდუქტებით – ქინონებით, გადადის ფარულ კოაგულაციის ფაზაში და მემბრანული ფილტრით დაკავდება.

ზემოთ ნაჩვენები იყო (თავი 3.2.), რომ ღვინომასალის აერაციის შედეგად იზრდება ამ უკანასკნელის რედოქს-პოტენციალი, ინტენსიურდება ჟანგვითი პროცესები, რის შედეგადაც იცვლება ლექსა და ღვინოში ნიშანდებული ფუნგიციდური ნარჩენების განაწილების სურათი (ცხრილი 7). კერძოდ, აერაციის შედეგად მკვეთრად მატულობს ლექში ჩართული რადიოაქტიური ნახშირბადის რაოდენობა, თხევადი ფაზის რადიოაქტიურობის შემცირების ხარჯზე. ლექში ნიშანდებული ნახშირბადის ჩართვის ასეთი გაზრდა განსაკუთრებით მასშტაბურია დურდოზე დადუღებული რქაწითელის შემთხვევაში, ე.ი. იმ ღვინომასალის შემთხვევაში, რომელიც განსაკუთრებით მდიდარია ფენოლური ნაერთებით (ცხრილი 7).

ამგვარად, შეიძლება წარმოვიდგინოთ თავისუფალი ამინოჯგუფების შემცველი მეტაბოლიტების შებოჭვის მექანიზმი, რომელიც შეიძლება გამოიხატოს შემდეგი სქემით: ღვინომასალის აერაციის შედეგად პოლიფენოლის მოლეკულის ორთო-დიჰიდროქსიფრაგმენტი გადადის ქინოიდურ ფორმაში, ეს უკანასკნელი კი ურთიერთქმედებს ამინოჯგუფის შემცველ

მოლეკულასთან (ნახაზი 9). პოლიფენოლის მოლეკულის ასეთი “დამძიმება” ფუნგიციდური ფრაგმენტით, იწვევს მიერთების პროდუქტის გადასვლას ფარული კოაგულაციის ფაზაში, შედეგად კი წარმოებს მისი დაკავება მემბრანული ფილტრით.



ნახ. 9 თავისუფალი ამინოჯგუფის შემცველი ფუნგიციდური ნარჩენების შებოჭვის სქემა

მემბრანული ფილტრი მუშაობს როგორც სიღრმისეული ფილტრი და როგორც საცერი. უკანასკნელ შემთხვევაში ადგილი აქვს ნაწილაკების მექანიკურ შეკავებას, ხოლო როგორც სიღრმისეული ფილტრი, ანხორციელებს ფორების სიღრმეში ნაწილაკების ადსორბციას, რაც ხორციელდება ელექტროსტატიკური და ვან-დერ-ვაალსის ძალების გავლენით. კერძოთ, თუკი მემბრანის სველებადი სითხის pH-ის მნიშვნელობა მეტია 2-3-ზე (რაც ღვინის pH-ის მნიშვნელობას შეესაბამება), მაშინ მემბრანის ზედაპირს უმეტეს

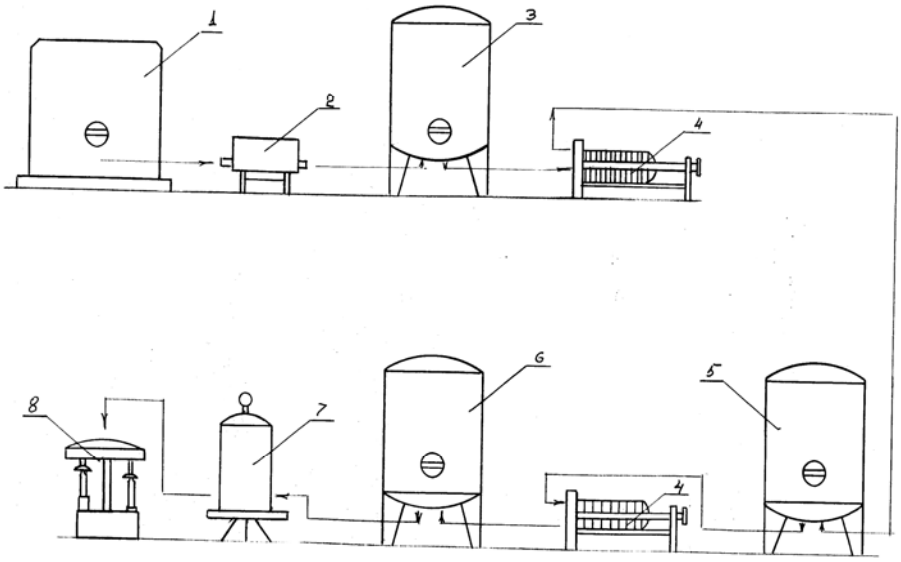
შემთხვევაში გააჩნია უარყოფითი მუხტი და ელექტროსტატიკური ძალების მოქმედებით შეუძლია დააკავოს ღვინის pH-ის პირობებში დადებითად დამუხტული ცილა და მისი სხვა ნაერთებთან არსებული კომპლექსები.

მემბრანების უარყოფითი მუხტი შეიძლება შემცირდეს ან სრულიადაც მოიხსნას გასაფილტრი სითხის იონური ძალის ზრდით.

ზოგადად, მემბრანების მიერ ნაწილაკების დაკავების უნარზე მოქმედებს: გასაფილტრი სითხის ხარჯი, pH-ის მნიშვნელობა, იონური ძალა და დაწნევის სიდიდე. მნიშვნელოვან როლს თამაშობს კაპილარობის ეფექტიც (190).

ამგვარად, ცილის ფუნგიციდთან კონიუგატი კავდება როგორც მემბრანის ზედაპირზე, ისე მისი ფორების სიღრმეში, როგორც ელექტროსტატიკური ისე ვან-დერ-ვაალსის ძალების გავლენით და შემდგომში უკვე თვითონ იგიც ასრულებს მფილტრავი ტიხარის ფუნქციას.

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ღვინომასალების დამუშავების ციკლში ფუნგიციდებისა და მათი მეტაბოლიტების ნარჩენების მოსაცილებლად, რეკომენდაციას ვუწევთ პროდუქტის ჯერ ჟელატინ-ტანინით დამუშავებას და შემდგომ მემბრანულ ფილტრში გაფილტვრას. ნახ. 10.



ნახ. 10. ღვინომასალების დამუშავების ტექნოლოგიური სქემა
1. კუპაჟირებული ღვინო, 2. გაწებვა ჟელატინით, საჭიროების შემთხვევაში ტანიზაციით, 3. წებოზე გაჩერება, 4. წებოდან მოხსნა ფილტრაციით, 5. დასვენება, 6. დამწნევ ტევადობაში მოთავსება, 7. გაფილტვრა მემბრანული ფილტრით, 8. ჩამოსხმა

დასკვნები

1. შესწავლილია რადიოაქტიური ნახშირბადით ნიშანდებული ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარა-ტების (პოლიკარბაცინი, პოლიხომი, არცერიდი) გარდაქმნები ალკოჰოლური დუღილის პროცესში. დადგენილია, რომ მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაცია ძალზე შეზღუდულად მიმდინარეობს და ნახშირბადული ჩონჩხის ჟანგვა ნახშირბადის დიოქსიდამდე უმნიშვნელოა. ღვინომასალიდან გამოყოფილი და იდენტიფიცირებულია მათი გარდაქმნის ხსნადი პროდუქტები: ეთილენ-თიურამმონოსულფიდი, ეთილენთიურამდისულფიდი, ეთილენთიოშარდოვანა და ეთილენდიამინი.
2. ღვინის დაყენების ტექნოლოგიებიდან გამომდინარე, შესწავლილია ამ ტექნოლოგიების (დადუღება დურდოზე ან მის გარეშე) გავლენა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდების და მათი გარდაქმნის პროდუქტების შემცველობაზე. ლექში, ღვინოსა და დუღილის პროცესში გამოყოფილ ნახშირბადის დიოქსიდში რადიოაქტიური ნახშირბადის შემცველობის მიხედვით დადგენილია ფუნგიციდური ნარჩენების განაწილების კანონზომიერებანი. ტექნოლოგიური თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ დურდოზე დადუღების შემთხვევაში ფუნგიციდების და მათი მეტაბოლიტების ჩართვა ლექის მასაში ინტენსიურად მიმდინარეობს. ეს პროცესი გაცილებით ინტენსიურია

პოლიხომის შემცველ დურდოზე დადუღებული ღვინომასალის შემთხვევაში.

3. გამოკვლეულია ღვინომასალის აერაციით გამოწვეული ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის ცვლილების გავლენა ნიშანდებული ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატების რადიოაქტიური ნახშირბადის განაწილებაზე ლექსა და ღვინოში. საწყისი ღვინომასალის ტიპები შესამჩნევად განსხვავდებიან ერთმანეთისგან ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის სიდიდით. დურდოზე დადუღებული ღვინომასალის ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი გაცილებით მაღალია, რაც ფენოლური ნაერთების მაღალი შემცველობით არის განპირობებული. დადგენილია აერირებულ ნიმუშებში რადიოაქტიური ნახშირბადის ლექში ჩართვის კანონზომიერებანი. ეს პროცესი მით უფრო ინტენსიურია, რაც მეტია ღვინომასალაში ფენოლური ნაერთების შემცველობა.

4. შესწავლილია ფუნგიციდ პოლიხომის გამოყენებისას მის შემადგენლობაში არსებული სპილენძის იონების გავლენა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამინის მჟავას თუთიის მარილის და მისი გარდაქმნის პროდუქტების ურთიერთქმედებაზე ღვინის ფენოლურ ნაერთებთან. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ხდება ფუნგიციდთა მეტაბოლიტების შებოჭვა ფენოლური ნაერთების ჟანგვის შედეგად წარმოქმნილი ქინონებით. დადგენილია ამ ურთიერთქმედებაში სპილენძის კატალიზური როლი.

5. შესწავლილია ღვინომასალების სხვადასხვა ტექნოლოგიური

მეთოდებით დამუშავების (მემბრანული ფილტრაციით, ბენტონიტით, სითბოთი, ჟელატინით) გავლენა მათში ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიცი-დური ნარჩენების შემცველობაზე. ნაჩვენებია რომ ასეთი დამუშავება მეტნაკლებად ამცირებს ღვინომასალაში ფუნგიციდური ნარჩენების რაოდენობას. რეკომენდირე-ბულია ფუნგიციდური ნარჩენების შემცველი ღვინო-მასალების დამუშავების აუცილებელი პირობები: ტექნოლოგიურ ციკლში ჟელატინ-ტანინით დამუშავება და შემდგომ მემბრანულ ფილტრში გაფილტვრა.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Usseglio-tomasset L. Acquisition recentes sur les phenomenes colloidaux dan mouts les vins. Ann. Technol. Agric., 1978, 27, p. 261-274
2. Нилов В.И., Мартиненко Э. Я. Влияние танина виноматериала на качество коньячного спирта. Виноделие и виноградарство СССР, 1973,4, с.23-25.
3. Audert S., Poux C. Extraction des composes phenoliques du caisin. Ann. Techn. Agric., 1969, 2, p. 111-127.
4. Bourzeix M. Les composes phenoliques du raisin et du vin. Rev. Ftans. oenol., 1976, 17, 63, p. 52-62.
5. B. Tsereteli, Sh. Ugrekhelidze, F.Machavariani, N.Chkartishvili Zeolite filter and fungicide traces in wines. International Symposium on Natural Zeolites “Natural Zeolites-97”. Gurjaani, 1997. p.69-70.
6. ბ. წერეთელი, შ.უგრეხელიძე, ნ.ჩხარტიშვილი. კონდენსირე-ბული ტანინი და ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიცი-დური ნარჩენები ღვინომასალებში. სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენცია ქიმიაში. მიძღვნილი თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის დაარსების 80 წლისთავისადმი. 1998, თბილისი, გვ. 57-58.
7. ბ. წერეთელი, შ.უგრეხელიძე, ნ.ჩხარტიშვილი. ფუნგიციდური ნარჩენები ღვინომასალებში. თბილისი 1998, გვ. 81.
8. Гаврин Г.А., Мехтиев У.Д. Динамика антоцианов и катехинов в процессе созревания винограда. Реф. сб. Винодельческая промышленность, 1974, 9, с 6-9.

9. Mathaw A.G. Some characteristic of the additional anthocyanidins formed during conversion of leucoantocyanidins into antocyanidins., Phitochemistry, 1969, 8, 13, p. 677-679.
10. Мехузла Н.А., Курганова Г.В., Нагайчук В.В. Влияние липидов на коллоидную стойкость вина. Виноделие и виноградарство СССР, 1976, 5, с 7-9.
11. Дурмишидзе С.В., Коконашвили Г.Н., Угрехелидзе Д. Ш. О химической природе полимерных осадков вин. Виноделие и виноградарство СССР, 1972,4, с 21-22.
12. Кишковский З.Н., Мержанян А.А. Технология вина. М., Легкая и пищ. промыш. 1984, 503с.
13. Бокучава М.А., Валуйко Г.Г., Стуруа З.Ш. Определение флавонолов в винограде и вине. Прикладная биохимия и микробиология, 1971, 4, с. 503-506.
14. Жеребин Ю.Л., Филиппова Г.В. Фенольные соединения как антиоксиданты и переоксиданты вин. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1985, 12, с. 40-42
15. Бокучава М.А., Князева А.М., Валуйко Г.Г., Филиппова А.М. О полифенолах винограда. Виноградарство и виноделие СССР, 1970, I, с. 7-10.
16. Дурмишидзе С.В., Нуцубидзе Н.Н. Антоцианы и пигменты винограда. Сообщ. АН ГССР, 1970, I, с. 197-199.
17. Гаиваровская З.И. Изменения содержания дубильных и азотистых веществ в процессе настаивания и брожения сусла на мезге винограда белых сортов. ВНИИ ВиВ «Магарач», 1960, 9, с. 145-153.

18. Pascal Ribereon-Gayon. Plant Phenolics. University Reviews in Botany. Oliver Boyd, London, 1979, 245p.
19. Короткевич А.В., Короткевич Л.М. Определение дубильных и красящих веществ винограда. Садоводство, винаградарство и виноделие Молдавии. 1962, 8, с. 35-36.
20. Стуруа З.Ш., Бокучава М.А., Валуйко Г.Г., Сопромадзе А.Н., Сиашвили А.И. Лейкоантоцианы винограда и вина. Прикладная биохимия и микробиология, 1973, 9, I, с. 94-97.
21. Дурмишидзе С.В., Сопромадзе А.Н. Идентификация леикоантоцианидина и лейкодельфинидина из семян винограда сорта «Саперави». Сообщ. АН ГССР, 1971, 3, с.691-694.
22. Geissman T.A. Leucoanthocyanins. Plant Phenolics group. Am. Proc. Symp., p. 1-18.
23. Pirie Andrew L.G., Mullins Michael G. Concentration of phenolic in the skin of grape berries during fruit development and ripening. Amer. J. Enal and Viticult., 1980, 31, p. 34-36.
24. Филиппова А. М., Валуйко Г.Г., Бокучава М.Л., Метод определения антоцианов в винограде и вине. Виноделие и виноградарство СССР, 1971, 3, с. 27-30.
25. Евдокимова А.И., Раткин А.В., Андреева В.С., Запрометов М.Н. Особенности биосинтеза антоцинанидинов и флаванолов в цветках мака снотворного. Физиология растении, 1980, 27, с. 536-543.
26. Billis W.E., Urbach G. Leucoanthocyanins as the possible precursors of tannins. Nature, 1958, 182, p. 657-658.
27. Czochanska Zofia, Porter Lawrence G. Compositional changes in lower molicular weightavans during grape maturations. phitochemistry, 1979, 19, 11, p. 1819-1822.
28. Михлин Д.М. Биологическое окисление. М., АН СССР, 1956, с. 320

29. Материалы 2-го всесоюзного симпозиума по фенольным соеденениям. 1971, Алма-Ата. Фенольные соеденения и их физиологичискире свойства, Алма-Ата. Наука Казахской ССР, 1973, с. 237.
30. Harborne J.B. Biochemistry of Phenolic compounds. London, Academic Press, 1964, p. 204.
31. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М., 1964,с. 294.
32. Запрометов М.Н. Метаболизм фенольных соединений в растениях. Превращение, свзяанное с гидроксилированием, дегидрированием и окислительным расщеплением. Успехи современной биологии. 1976, 82, 42, с. 47-61.
33. Вартанян Б.В., Богданова Н.П. Превращения катехинов при различных способах их окисления. Биохимия, 1963, 28,6, с. 970-977.
34. Robertson Alastait. Effects of catechin concentration on the Sormation of black tea polyphenols during in vitro oxidation, Phisochemistry, 1983, 22, 4, p. 897-903.
35. Харборн Дж. Биохимия фенольных соединений. М., Мир, 1968, с. 451.
36. Zaprometov M.V. The metabolism of flavonoids in higher plants. Plavonoids and bioflavonoids Symp. Budapest, 1977, p. 257-269.
37. Muller-Spoith. Phenolische substanzen in Most und Wain Aus der sicht des Praktikers-beobaxtungen bei Weib-wein bereitung und abfullung. Weinwirts chaft, 1980, 116, I, p. 10-14.
38. Валуйко Г.Г., Бокучава М.А. Некоторые итоги исследований в области биохимии фенольных соединений вина. Виноделие и виноградарство СССР, 1974, I, с. 46-49.

39. Вартапетян Б.Б., Курсанов А.Л. Изучение окислительной конденсации катехинов с помощью O_2^{18} и H_2O^{18}. Докл. АН СССР, 1959, 29, 2, с. 447-449.

40. Валуйко Г.Г. Виноградные вина. М., Пищевая промышленность. 1978, с. 415.

41. Ташинина А.Т., Чумбалов Т.К., Шенченко В.И., Шукенова В.Д. Димерные проантоцианидины. Химия природных соединении, 1978, 23, с. 204-212.

42. Родопуло А.К. Основы биохимии виноделия. М., Легкая и пищ. пром., 1988, с. 238.

43. Миндадзе Р.К. Изменение активности полифенолоксидазы винограда при его переработке. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 1975, 2, с. 27-29.

44. Рохленко С.Г., Ванюшкин А.Д., Панихина С.А., Тохмахчи Н.С. Влияние некоторых ферментных препаратов на стабильность вина. Прикладная биохимия и микробиология, 1980, 2, с. 291-295.

45. Ossminski Jan, Lee Ghand Y. Ezymatic oxidative reaction of catechin and chlorogenic acid in model system. J. Agr. and Food chem., 1990, 38, 5, p. 1202-1204.

46. Курсанов А.А., Запрометов М.Н. Окислительные превращения чайных катехинов. Биохимия, 1952,I, 7, 2, с. 230-244.

47. Бокучава М.А., Соболева Г.А., Датунашвили Е.Н., Миндадзе Р.К, Исследование свойств полифенолоксидазы винограда сорта Каберне-Совиньон. Прикладная биохимия и микробиология, 1974, 10,2, с. 275-278.

48. Hathway D.E. Autoxidation of polyphenols. IV. Oxidative degradation of the catechin autoxidation polimer. J. chem. Soc., 1958, p. 520-521.

49. Hathway D.E. Seakins S.W.T. Autoxidation of polyphenols III. Autoxidation in central aqeus solution of flavons related to catechin. J. chem. Soc., 1957, p. 1562-1566.
50. Hasmal E. Chemistry of vegetable tannins. London, Academic Press, 1966, p. 179.
51. Запрометов М.Н. Фенольные соединения, М., Наука, 1993, с. 272.
52. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина, М., Пищевая прмышленность, 1976, с. 516.
53. Блахей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М., Мир, 1977, с. 239.
54. Freudenberg K., Weings K. The chemistry of flavonoid compounds. 1956, p. 87-89.
55. Roberts K.A.H. The chemistry of vegetable tannins. Croydon, 1956, p. 87-89.
56. Кишковский З.Н. Аминокислотный состав некоторых вин. Виноделие и виноградарство СССР, 1963, I, с. 13-15.
57. Бах А.Н. Собрание трудов по химии и биохимии, М., изд. АН СССР, 1950, с. 647.
58. Михлин Д.М., Пшенова К.В. Окисление аминокислот посредством липооксидазной системы. Биохимия, 1949, 14, вып. 2, с. 142-144.
59. Девени Т., Гергей М. Аминокислоты, пептиды и белки. М., Мир, 1976, с. 506.
60. Павленко Н.М. Выделение белков винограда и их характеристика. Прикладная биохимия и микробиология, 1969, 5, вып. 4, с. 464-467.
61. Захарина О.С., Липович Л.М., Рышв Ф.Ю. Белки винограда. Виноделие и виноградарство СССР, 1968, 12, с. 13-15.

62. Нилов В.И., Чахова Т.П., Сафонов В.И. Качественный анализ белков вин методом электорфореза в полиакриламидном геле. Прикладная биохимия и микробиология, 1969, I, с. 82-87.
63. Наниташвили Т.С., Джаошвили Р.И., Самадашвили Ц.В., Шилакадзе Ц.А. Белковые вещества сусла и вина. Виноделие и виноградарство СССР, 1972, 2, с. 21-23.
64. Любаревич Т.А., Миндадзе Р.К., Павленко Н.М., Датунашвили Е.Н. Белки винограда, их свойство и стабильность вин. Виноделие и виноградарство СССР, 1975, 4, с. 58-59.
65. Наниташвили Т.С., Самадашвили Ц.В. Электрофоретическое исследование белков вина. Вопросы винограда и вина. Тр. II всес. конф. по биохимии винограда и вина, 1973, М., 1976, с.319-322.
66. Наниташвили Т.С., Джаошвили Р.И., Самадашвили Ц.В., Шилакадзе Ц.А. Об аминокислотном составе грузинских столовых вин. Виноделие и виноградарство СССР, 1971, 3, с. 17-18.
67. Subba M.S. Yeasts and vines. Indian I. Microbiol., 1981 21, 3, p. 248-256.
68. Риберо-Гайон Ж., Пейно Е. Виноделие. Возбудители брожения. Приготовление вин. М., Пищевая промышленность, 1971, с. 416.
69. Гаиваровская З.И. Изменение содеожания дубильных и азотистых веществ в процессе настаивания и брожения сусла на мезге винограда белых сортов. ВНИИ ВиВ «Магарач», 1960, 9, с. 145-152.
70. Synge R.L.M. Poliphenol-protein reaction and their significance for agricultural practices. I. Indian Chem. Soc. 1979, 56, 11, p. 1045-1048.
71. Михаилов А.Н. Коллоидная химия таннидов. М., Гос. изд. легкой прмышленности, 1935, с 319.
72. Walton A.G., Soberquist M.E. Behavior of proteins at inter-faces. Groat-chem. acta, 1980, 3, 2, p. 363-372.

73. Spercer Catriona M., Martin Ya Cai, Goulding paul N., Magrolato Daniele, Haslam Edwin. Polyphenol complexation some thoughts and observations. Phytochemistry, 1988, 27, 8, p. 2397-2409.
74. Wolf F., Dieberichs G. Plaste und Kautschuk. 1964, p. 462.
75. Урехелидзе Д.Ш. Метаболизм экзогенных алканов и ароматических углеводородов в растениях. Тбилиси. Мецниереба. 1976, с. 222.
76. McMauys Iorn P., Davis Kenneth G., Lilley Terence H., Haslam Edvin. The association of proteins with polyphenils. I. Chem. Soc. Commun. 1981, 7, p. 309-311.
77. Лагенбек В. Органические кристализаторы и их отношение к ферментам. М., Издатинлит, 1961, с. 143.
78. Урехелидзе Д.Ш., Рухадзе Ш.М. сб. Биохимия растении. Тбилиси, Мецниереба. 1973, с. 191-194.
79. Урехелидзе Д.Ш., Дурмишидзе С.В. Поступление и детоксикация органических ксенобиотиков в растениях. Тбилиси, Мецниереба. 1984, с. 229.
80. Haider K., Frederik L.R., Flaig W. Reaction between amino acid compounds and phenols. Plant and Soil, 1965, 22, I, p. 49-64.
81. Манукян Е.Т. О комплексах биополимеров виноградного сусла и вина. Виноделие и виноградарство СССР, 1981, I, с. 61-62.
82. Hoff Iohan E., Frmstrong Gillen S., Hoff Lawrence A. Hydrophobic interactions in tannin-protein complexes. I. Agr. and Food chem., 1980, 28, 2, p. 394-398.
83. Hajerman Ann E., Butler Larry G. The specificity of proantocyanidin protein interactions. I. Biol. chem., 1981, 56, 9, p. 4494-4497.
84. Schults Jask G., Baldwin Ian Y., NAthrage Philip G. Hemoglobin as a binding substracte in quantitative analysis of plant tannins. I. Agr. and Food chem., 1981, 29, 4, p. 823-826.

85. Haslam Edwin. Plant polyphenols and their association with proteins. Chimia, 1982, 36, 7, p. 304-310.

86. Школьник М.М. Физическая роль меди в растениях. Биологическая роль меди. Симпозиум. сост. в Москве 4-6 апреля 1967 г. М., изд. Наука, 1970, с. 7-22.

87. Оконенко А.С., Островская Л.К. О физической роли меди в растениях на торфяных почвах. В сб. Микроелементы в жизни растении и животных. М., изд. АН СССР, 1952, с. 400-409.

88. Измайлова М.М., Гаджиев Д.М. Влияние микроелементов на некоторые окислительно-восстановительные показатели вина. Виноделие и виноградарство СССР, 1987, 12, с. 60-63.

89. Риберо-Гайон Ж. Виноделие. Преобразование вина и способы его обработки. М., Пищевая промышленность, 1956, с. 584.

90. ლაშხი ა. ენოქიმია. თბილისი "განათლება" 1970, გვ. 461.

91. Пейве Яювю. Медьосодержащие оксидоредуктазы растения. Биологическая роль меди. Симпозиум сост. в Москве 4-6 апреля 1967 г., изд. Наука, М., 1970, с. 22-29.

92. Баранов В.И. Взаимодействие фенольных соединении с ионами металов при регуляции роста. Физиология растении, 1980, 27, 5, с. 1088-1094.

93. Yshida Nobuaki, Okibo Akira, Kaway Hiroyki, Yamazaki Sunao, Toda Shozo. Interaction of amino acids with transition structure of L-lysine with Co(II) and Cu(II) ions as studied. Agr. and Biol. chem.. 1980, 44, 2, p. 263-270.

94. Garnier Arlette, Tonido Claudio. Cu^{2+} - protamine interaction. I. The formation and structure of Cu^{2+} - clupeine z complexes. Biopolimers, 1981, 20, 5, p. 951-966.

95. Lawless Games G., Levi Nassim. The role of metal ions in chemical evolution polimerisation of alanine. J. Mol. Evol., 1979, 13, 4, p. 281-286.

96. Эйхгорн Г. Перевод с англисского. Неорганическая биохимия. изд. Мир, Москва, т. I. с. 422-494.

97. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.И. Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985.

98. Справочник по пестицидам (гигиена применения и токсикология). ред. Павлов А.В. Киев, Урожай, 1986.

99. Тарр С. Основы патологии растений. М., Мир, 1975, с. 474-501.

100. Шамшурин А.А., Кример М.З. Физико-химические свойства пестицидов. М., Химия, 1976, с. 290-294.

101. McEwen Y., StephensonG.R. The use and significance of pesticides in the environment. John Wiley and sons, New York, Chichester, Brisban, Toronto. 1979, p. 80-90.

102. SijpestieijanA.K., Dekhuilezen H.M., Vonk I.W. Biological conversion of fungicides in plants and microorganisms. “Antifungal compounds”, xol. 2. Interactions in biological an ecological systems. (Eds. Siegel. M.R., Sisler H.D.) MarcelOekker Inc., New York, 1977, p. 91-147.

103. Czegledi-Ianko C., Hollo A. Determination of the degradation products of ethilen-bis-ditiocarbamates by thinlayer chromatography, and some investigation of their decomposition in vitro. I. Chromatography, 1967, 31, p. 89-95.

104. Engst R., Schnaak W. Metaboilsm of the fungicidal ethilen-bis-ditiocarbamates maneb and zineb. I. Identification and fungitoxic activity in model experiment of sintesired metabolites. Ztschr. Lebensmittel-Unter-Schungs-Forschung, 1967, 134, p. 216-221.

105. Ludving R.A., Thorn C.D. Chemistry and of action of dethiocarbamate fungicides, Adv. pest. Control Res., 1960, 3, p. 219-252.

106. Owens R.G. Organic sulfur compounds. In “Fungicides, an advanced treatise”. vol. 11. (Ed. Torgeson D.C.), Academic Press, New York, 1969, p. 147-301.

107. Еминова Е.Е., Меренюк Г.В. Изучение влияния фунгицида цинеба на микроорганизмы. Микробиология, 1986, 55, с. 612-617.

108. Мельников Н.Н., Волков А.И., Короткова О.А. Пестициды и окружающая среда. М.,Химия, 1977, с. 118-128, 184-190.

109. Rhodes R.G. Studies with manganes ^{14}C- ethilen-bis-ditiocarbamate (^{14}C-maneb) fungicide and 14C-ethilen-thiourea (^{14}C-ETV) in plants, soil and water. I. Agr. and Food chem., 1977, 25, p. 528-533.

110. Searle A.I.F., Stewart A.C., Paul M. The measurement of ethylene-thiourea and ethylenurea in the rat and common marmoset Callithrix Iacchus afterzineb (zinc ethilen-bis-ditiocarbamate) dosing, Xenobiotica, 1987, 17, p. 733-740.

111. Брукс Д. Результаты практического использования фунгицидов. В кн. «Системные фунгициды», (ред. Марш Р.) М., Мир, 1975, с. 193-268.

112. Vonk I.W. Metabolism of ^{14}C-Zineb in lettuce. Meded. Fac. Landbowet. Rijks universit. Gent. 1976, 41, p. 1383-1392.

113. Vonk I.W. Metabolism of Fungicides in plant. Prog. Pestic. Biochem. and Toxic. , 1983, 3, p. 111-156.

114. Newsom W.H. Residues of four ethilen-bis-ditiocarbamates and their decomposition products of Field-sprayed tomatoes. I. Agric. and FooD chem., 1976, 24, p. 999-1001.

115. Clegg D.I., Khera K.S. The teratogenicity of pesticides, their metabolites and contaminants. In “Pesticides and the environment . A continuing controversy”. (Ed. Deichmann W.B., Intercontinental Medical Book corp., New York, London, 1973, p. 267-276.

116. Khera K.S. Ethilene thiourea: teratogenicity study in rats and rabbits. Teratology. 1973, 7, p. 243-252.

117. Рабинович Е. Фотосинтез. Т.М. Издатинлит, 1951, с. 508-532.

118. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М., Мир, 1967, с. 216-218.

119. Угрехелидзе Д.Ш. Дурмишидзе С.В. Поступление и детоксикация органических ксенобиотиков в растениях. Тбилиси, Мецниереба, 1984, с. 5-39.

120. Киселева Н.С. Анатомия и морфология растений. Минск, Вышэишая школа, 1971, с. 302-304.

121. Эзау К. Анатомия семенных растений. кн. I. М., Мир, 1980, с. 95-114.

122. Леопольд А. Рост и развитие растении. М., Мир, 1968, с. 440-467.

123. Kollattukudy P.E. Cutin, Suberin, and Waxes. In “The biochemistry of plants. A comprehensive treatise”. vol. 4, lipids: Structure and function (Ed. Strumpf R.K,), Academic Press, New York,London, Toronto, Sydney and San Francisco, 1980, p. 571-645.

124. Нилов В.И., Скурихин И.М. Химия виноделия и коньячного производства. М., Пищепромиздат, 1960, с. 324.

125. Achoubi M., Hmamouchi M., El Hillali F. Extraction of analyse des Polyphenols du Tanin de Takaut Marocain. Polyphenols tetueilites, 1994, 2, p. 64.

126. Родопуло А.К. Биохимия виноделия. М, Пищевая проышленность, 1971, с. 373.

127. Ежов В.И. Полимеры вина, их участие в коллоидных помутнениях. Виноделие и виноградарство СССР, 1977, 3, с. 59-60.

128. Риберо-Гайон Ж., Пейно Н., Риберо-Гайон П., Сюдро П. Теория и практика виноделия. т 4, М., Легкая и пищевая пром-сть, 1981, с. 66-279.

129. Руцков А.П. Краткий курс коллоидной химии. Л., Госхимиздат, 1958, с. 128-150.

130. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1964, с. 290-331.

131. Агабалянц Г.Г., Дробоглав Е.С. Химико-технологический контроль виноделия. М., 1969, с. 22-97.

132. Баштанная И.И. Дрожевое помутнение вина. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1963, 3, с. 68-71.

133. Кретович В.Л. Техническая биохимия. Помутнения вина и способы их устранения. М., Высшая школа, 1973, с. 330.

134. Гареньков Э.С., Химицкая С.Ф. Определение стойкости белых сухих вин к белковым помутнениям по изменению оптических характеристик. Винодельческая промышленность, 1974, с. 12-15.

135. Боярский В.М. Разработка методов стабилизации вин против фенольных помутнении. Дисс. канд. тех.наук Ялта, 1976, с. 145.

136. Боярский В.М. Фенольные помутнения вин и способы их устранения. Виноделие и виноградарство СССР, 1977, 2, с. 58.

137. Мехузла Н.А., Курганов Г.В., Нагаичук В.В. Влияние липидов на коллоидную стойкость вина. Виноделие и виноградарство СССР. 1976, 5, с. 7-9.

138. Фисенко В.Ю., Ажогина В.А., Ивлов П.Ф. Влияние липидов виноградной ягоды и вина на формирование качества белых столовых вин. изв. ВУЗ-ов, Пищевая технология, 1977, I, с. 32-35.

139. Датунашвили Е.Н., Ежов В.Н. Характеристика полисахаридов, содержащихся в твердой фракции суспензии помутневших вин. Прикл. биохим. и микробиол. , 1976, 5, с. 16-30.

140. Ежов В.Н. Влияние обработки вин на их устойчивость к полисахаридным помутнениям. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1977, I, с. 32-35.

141. Зинченко В.И., Демин Д.П., Зачайлуко В.А., Филипов А.М. Участие полисахаридов в формировании колоидных помутнении марочных вин. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1988, 3, с. 33-40.

142. Фролов-Багреев А.М., Агабалянц Г.Г. Химия вина. М., 1951, с. 22-98.

143. გელაშვილი ნ. "მეღვინეობა" ნ. II, 1961, გვ. 216-238.

144. Руссу Е.Н. Осветление термовинифицированных вин. Виноделие и виноградарство СССР. 1986, 4, с. 19-20.

145. Витфильд Р., Весли В. Реакция белков. в кн. «Химические реакции полимеров». т 1. (ред. Феттес Е.) М., Мир, 1967, с. 326-451.

146. «Сборник технологических инструкции, правил и нормативных материалов по винодельческой промышденности», М., Агропромиздат 1985, с. 237-272.

147. Дурмишидзе С.В. Дубильные вещества и антоцианы виноградной лозы и вина. М., АН СССР, 1955, с. 249-282.

148. Нечалов Л.Н. К вопросу о качестве и стабильности вин. Виноделие и виноградарство СССР. 1975, 5, с. 15-16.

149. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М., Наука, 1964, с 186-216.

150. Харвей Д.Е. Конденсированные таниды. в кн. «Экстрактивные вещества древесины», (ред. Хиллис В.Э.), Лесная промышленность 1965, с. 195-235.

151. Mc Manys I.P., Davis K.G., Lilley T.N., Haslam E. The association of proteins with polyphenols. I. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 7, p. 309-311.

152. Hoff I.E., Armstrong C.S., Hoff L.A. A hydrophobic interactions in tannin-protein complexes. I. Agr. and Food Chem., 1980, 28, p. 394-398.

153. Haslam E. Plant poltPhenols and their association with proteins. Chimia, 1982, 36, p. 304-310.

154. Шлегель Г. Общая микробиология. М., Мир, 1972, с. 202-239.

155. Нитлов В.И., Ниязбекова А.У., Еременко Г.Г. Бентониты в виноделии. Киев. 1965, с. 203.

156. Ткачук В.Н. Использование местних бентонитов для осветления виноматериалов. Виноделие и виноградарство СССР. 1975, 8, с. 22-29.

157. Огородник С.Т., Дравенская Т.Д. Контроль содержания алюминия в винах. Виноделие и виноградарство СССР. 1977, 6, с. 26-27.

158. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М., Мио, 1967, с. 216-216.

159. Андроникашвили Т.Г., Церетели Б.С., Гонджилашвили Т.Г., Иремашвили Н.Г. Хроматографическое определение состава виноматериала, осажденного на цеолитовых фильтрах. Сообщ. АН ГССР, I, с. 89-92.

160. Кудрашев Н.А., Агеева Н.И., Соболев Э.М. Стабилизация соков и вин природными цеолитами. Виноделие и виноградарство СССР. 1987, 5, с. 38-40.

161. Церетели Б.С., Гонджилашвили Т.Г., Иремашвили Н.Г. Качественный и количественный состав осадка виноматериала «Тарибана». сб. Трудов Груз. Аграрного университета, 1993, с. 34-39.

162. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Природные цеолиты и возможность их использования в народном хозяйстве. Тбилиси, 1978, с. 68.

163. Цицишвили Г.В. Синтез и сорбционные свойства некоторых цеолитов. сб. «Синтетические цеолиты, получение, исследование, применение». М., 1962, с. 200.

164. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 781.

165. Рабо Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. т. 1. М., Мир, 1980, с. 57.

166. Церетели Б.С., Стуруа Э.Ш., Гонджилашвили Т.Г., Угрехелидзе Ш.Д. Цеолитовый сорбент и катионный состав виноградных вин. Виноград и вино в Росии. 1999, 3, с. 23-24.

167. Робертс Т. Радиохроматография. М., Мир, 1981, с. 75-131.

168. Бобранский Б. Количественный анализ органических соединений. М., Госхимиздат, 1961, с. 18-67.

169. Губен-Веиль. Методы органической химии. Т. II. Методы анализа. М., Госхимиздат, 1963, с. 39-40.

170. Блок Р. Аминокислотный анализ белковых гидролизатов. В кн Аналитические методы белковой химии. М., Издатинлит 1963, с. 465-521.

171. Хроматография на бумаге. (Ред. Хеис И., Мацекк М.) М., Издатинлит 1962, 851с.

172. Хроматография в тонких слоях. (Ред. Шталь Э.), М., Мир, 1965, с.509.

173. Методы технологического и микробиологического контроля в виноделии. М., Пищевая проышленность, 1980, 144с.

174. Brey G.A. Solvents for liquid scintillation counting. Anal. Biochem., 1960, 1, p. 279-287.

175. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями на 1982-1996 годы. Виноград и вино Росии. 1994, 1, с. 35-38.

176. Фрей-Висслинг А., Мюлеталер К. Ультраструктура ростительной клетки. М., Мир, 1968, с. 341-402.

177. Мельников М.Н., Волков А.К., Короткова О.А. Пестициды и окружающая среда. М., Химия, 1977, 240с.

178. Уортерс У. Механизмы окисления органических соединений. М., Мир, 1966, 175с.

179. Урехелидзе Ш.Д., Кигурадзе М.В., Джапаридзе А.М., Церетели Б.С. Исследование путей превращения этилен-бис-дитиокарбаматных фунгицидных препаратов в процессе алкогольного брожения. Georgian Engineering News. 2002, 3, с. 149-152.

180. Коновалов С.А. Биохимия бродильных производств. М., 1967, с. 27-49.

181. Mc Ewen Y., Stephenson G.R. The use and significance of pesticides in the environment. John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto. 1979, p. 80-90.

182. Ugrekhelidze Sh., Tsereteli B., Bochoridze L. Effects of Zineb and Carbendazime on the Alkoholic Fermentation. Bulletin of the Georgian Academy of sciences, 1997, 155, 1, 123-125.

183. Фонкен Г., Джонсон Р. Микробиологическое окисление. М., Мир, 1976, 240с.

184. Шлегель Г. Общая микробиология. М., Мир, 1972, с 2.

185. შ. უგრრეხელიძე, ა.ჯაფარიძე, ბ.წერეთელი, ლ. ბოჭორიძე, ვ.დოლიძე. სპილენძის იონების გავლენა ეთილენ-ბის-დითიოკარბამატული ფუნგიციდური პრეპარატების ბიოტურ და აბიოტურ გარდაქმნებზე. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია. 2004, ტ. 30, 1-2. გვ. 61-66.

186. Урехелидзе Ш.Д., Кигурадзе М.В., Джапаридзе А.М., Церетели Б.С. влияние ионов меди (II) на содержание в виноматериалах остатков этилен-бис-дитиокарбаматных фунгицидов. Georgian Engineering News. 2002, 3, с. 153-156.

187. ბ.წერეთელი, შ. უგრრეხელიძე. ფუნგიციდები და მეღვინეობის პრობლემები. კრებულში – "ქიმია და სოფლის მეურნეობის პრობლემები". სამეც. – პრაქტ. კონფერენციის მასალები, საქ. მეცნ. აკადემია, გურჯაანი, 1996, გვ. 31-32.

188. Джапаридзе А.М., Кураташвили З.А., Джапаридзе М.Ш., Церетели Б.С. Подбор оптимальных режимов технологической обработки с целью изоляции фунгицидов и их метаболитов от виноматериалов. Georgian Engineering News. 2006, 3, с. 244-246.

189. Iohansson B., Stankewicz Z. Bis-(Diethyldithiocarbamato) copper complex: a new metabolite of disulfiram. Biochem. Pharmacol., 1985, 34, 2989-2991.

190. Брок Т. Мембранная фильтрация. М., Мир, 1987, с. 33-39.