

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE  
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

**MONTMORILONĪTA- ANTOCIĀNU ORGANOKOMPLEKSI:  
FIZIKĀLI ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS UN IZMANTOŠANAS RISINĀJUMI**

BAKALaura DARBS

Autors: Aiga Salmiņa  
Stud. apl. Nr. As17214  
Darba vadītāja: *M.Sc.* Rūta Ozola-Davidāne  
Darba konsultants: *Dr. habil. chem., prof.* Māris Kļaviņš

RĪGA 2020

## ANOTĀCIJA

Bakalaura darba ietvaros tika pētīta antociānu interkalācija montmorilonīta struktūrā un veikta iegūtā organokompleksa fizikāli ķīmisko īpašību izpēte inovatīvu un videi draudzīgu materiālu izstrādē. Pētījuma ietvaros izvēlēts rūpnieciski ražots māla minerāls- montmorilonīts, kas tika modificēts ar antociāniem no melnaugļu aroniju ogu (*Aronia melanocarpa L.*) vai vīnogu (*Vitis vinifera*) izspiednēm. Antociānu sorbcija uz māla minerāla tika pētīta atkarībā no sorbenta iesvara, sorbāta koncentrācijas, vides pH un temperatūras. Iegūto kompozītmateriālu īpašības tika raksturotas ar Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektroskopijas (FTIS) un termogravimetrijas analīzes (TGA) metodēm.

Iegūtie sorbcijas rezultāti, kā arī materiālu raksturojums apstiprināja veiksmīgu aroniju un vīnogu antociānu sorbciju māla minerāla struktūrā. Visaugstākā sorbcijas kapacitāte tika sasniegta, izmantojot aroniju antociānus pie vides pH 1-4, sorbenta ievara 0,05 g un 2° C temperatūras.

*Atslēgas vārdi: māla minerāli; dabiski pigmenti; organokompleksi; sorbcija; videi draudzīgas tehnoloģijas*

## ANNOTATION

The aim of Bachelor's thesis was to study anthocyanin intercalation into montmorillonite and physicochemical properties of the obtained organocomplex for the use in innovative and environmentally friendly materials. In this research industrially made clay mineral-montmorillonite modified with anthocyanins from black chokeberry berries (*Aronia melanocarpa* L.) or grape (*Vitis vinifera*) press residue was chosen. The sorption of anthocyanins into a clay mineral was studied depending on the weight of sorbent, the concentration of sorbate, pH of the environment and temperature. Properties of the obtained composite materials were characterised with Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) methods.

The obtained sorption results, as well as material characterization methods confirmed the successful sorption of black chokeberry and grape anthocyanins in the clay mineral structure. The highest sorption capacity was achieved using black chokeberry anthocyanins at pH 1-4, sorbent mass 0.05 g and 2°C temperature.

*Keywords: clay minerals; natural pigments; organocomplexes, sorption; environmentally friendly technologies*

# SATURS

IEVADS .....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	8
1.1 Mālu un māla minerālu raksturojums .....	8
1.1.1. Mālu un māla minerālu raksturīgās īpašības .....	8
1.1.2 Māla minerālu struktūra un klasifikācija .....	9
1.1.3 Latvijas mālu resursi .....	11
1.2 Antociānu vispārīgais raksturojums .....	14
1.2.1 Antociānu ķīmiskā struktūra .....	14
1.2.2 Antociānu īpašības .....	16
1.2.3 Antociānu ekstrakcijas metodes .....	18
1.3 Antociānu un mālu organokompleksu pielietojums .....	21
1.3.1 Medicīna – zāļvielas un uztura bagātinātāji .....	21
1.3.2 Kosmētika .....	22
1.3.3 Pārtikas rūpniecība – “Gudrie pigmenti” un krāsvielas .....	23
2. MATERIĀLI UN METODES .....	25
2.1. Izmantotās iekārtas .....	25
2.2. Izvēlētie paraugi .....	25
2.3. Aroniju sagatavošana izpētei un to ekstrakcija .....	26
2.4. Kopējā antociānu daudzuma noteikšanas metode .....	27
2.5. Sorbcijas eksperimenti .....	28
2.6. Antociānu desorbcijas eksperimenti .....	30
2.7. Montmorilonīta un antociānu organokompleksu raksturojuma metodes .....	30
2.8. Eksperimenti iegūto organokompleksu izmantošanai matu krāsās .....	31
3. PĒTĪJUMU REZULTĀTI UN DISKUSIJA .....	33
3.1 Sorbciju ietekmējošo faktoru izpēte .....	33
3.2 Aroniju antociānu desorbcijas izpēte .....	37
3.3 Montmorilonīta un antociānu organokompleksu raksturojums .....	39

3.4 Montmorilonīta-antociānu orgonokompleksu pielietojums matu krāsās.....	42
SECINĀJUMI .....	44
PATEICĪBAS .....	45
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	46

## IEVADS

Māli ir vieni no izplatītākajiem nogulumiežiem pasaulē un tie aizņem 80% no Zemes garozas kopējās nogulumiežu masas (Murray 2007). Māli ir jaukti ieži kuru sastāvā, galvenokārt, dominē māla minerāli ar kvarca, karbonātu, vizlu, laukšpatu, metālu oksīdu un citu minerālu piemaisījumiem. Māliem raksturīgas unikālas īpašības, kā katjonu apmaiņas spēja, liela īpatnējā virsma, plastiskums, ugunsizturība un sorbcijas spēja. Šo īpašību dēļ māla minerālus pielieto vairākās rūpniecības nozarēs (Stinkule, Stinkulis 2013; Stinkule 2014).

Antociāni jeb antociānīni ir ūdenī šķīstoši dabīgie pigmenti, kuri augos (lapās, augļos, ziedos) nodrošina sarkanu, zilu vai violetu krāsu atkarībā no vides pH (Glover, Martin 2012). Antociānus var izmantot kā dabiskas krāsvielas, kā arī to sastāvā esošās flavonoīdu grupas savienojumi spēj nodrošināt antioksidatīvas īpašības. Apvienojot šīs īpašības ir iespējams izstrādāt produktus ar pievienoto vērtību, kuriem ir plašs pielietojums dažādās nozares, kā, piemēram, kosmētikas ražošanā, pārtikas rūpniecībā un farmācijā (Gutiérrez et al. 2017). Tomēr antociānu izmantošana ir ierobežota, jo tie ir nestabili gaismas, pH un temperatūras ietekmē (Glover, Martin 2012).

Antociānu interkalācija māla minerālā ir viena no metodēm, kuru izmantojot, antociāni tiek stabilizēti un kļūst noturīgi pret ārējās vides iedarbību, tādējādi paplašinot izmantošanas iespējas videi draudzīgās tehnoloģijās (Ribeiro et al. 2018). Viena no mūsdienu kosmētikas tirgus pamata tendencēm ir orientēšanās uz dabiskām sastāvdaļām. Līdz ar to aizvien pieaug kosmētikas industrijas interese par dabisku, uz augu bāzes radītu krāsvielu izmantošanu kosmētikas produktos to pozitīvā efekta un nekaitīguma dēļ (Rose et al. 2018, Bom et al. 2019). Šī iemesla dēļ ir pieaugusi arī interese par antociānu potencionālo izmantošanu kosmētikā (Silva et al. 2017). Antociāni varētu tikt izmantoti kā dabiskais pigments matu krāsās, pateicoties to krāsu dažādībai, kā arī tam, ka tie satur antioksidantus, kas var labvēlīgi ietekmēt matu struktūru, piesaistot brīvos radikāļus (Ananga et al. 2014, Rose et al. 2018). Māla minerālu-antociānu organokompleksu sintēze būtiski paplašina Latvijas dabas resursu izmantošanas iespējas jauno tehnoloģiju jomās (Top 10 Emerging Technologies.. 2019).

Bakalaura **darba mērķis** ir antociānu un montmorilonīta organokompleksu iegūšana, iegūto materiālu fizikāli ķīmisko īpašību izpēte potenciālai izmantošanai inovatīvos un videi draudzīgos materiālos.

Lai sasniegtu bakalaura darba mērķi tika izvirzīti sekojošie **uzdevumi**:

1. antociānu sorbcijas un desorbcijas apstākļu izpēte uz montmorilonīta māla minerāla;

2. iegūto organokompleksu fizikāli ķīmisko īpašību izpēte, izmantojot multiparametru metodes;
3. montmorilonīta-antociānu organokompleksu izmantošanas potenciālā izpēte dabīgās matu krāsās un iegūto rezultātu analīze.

Bakalaura darbs sastāv no 3 galvenajām nodaļām – literatūras apskata; materiālu un metožu sadaļas un pētījuma rezultātiem. Pirmajā nodaļā ir apkopota informācija par mālu un māla minerālu klasifikāciju un raksturīgajām īpašībām, Latvijas mālu resursiem, raksturota antociānu ķīmiskā struktūra, īpašības un ekstrakcijas metodes, antociānu un mālu organokompleksu pielietojums dažādās industrijās. Otrajā nodaļā ir sniegts apraksts par izvēlētajiem antociānu un māla paraugiem, antociānu ekstrakcijas metodi, antociānu sorbcijas pētījumiem (atkarībā no iesvara, sorbenta un sorbāta koncentrācijas, temperatūras), montmorilonīta-antociānu organokompleksa raksturojuma metodēm. Trešajā nodaļā ir aprakstīti iegūtie rezultāti. Darba kopējais apjoms ir 54 lapas, tajā ir 20 attēli un 1 tabula.

**Pētījuma aprobācija:** bakalaura darba rezultāti ir prezentēti Latvijas Universitātes 78. starptautiskās zinātniskās konferences referātu tēžu krājumā “Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne” (2020).

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1 Mālu un māla minerālu raksturojums

### 1.1.1. Mālu un māla minerālu raksturīgās īpašības

Māli ir vieni no izplatītākajiem nogulumiežiem pasaulē, kas ir nozīmīgi vairāku ģeoloģisku un ģeoķīmisku procesu norisē. Māli ir jaukti ieži kuri, galvenokārt, sastāv no māla minerāliem, taču papildus to sastāvā var būt arī kvarcs, karbonāti, vizlas, laukšpati, metālu (dzelzs un alumīnija) oksīdi, hidroksīdi un citu minerālu piemaisījumi (Sedmalis et al. 2002; Bergaya, Lagaly 2006; Stinkule, Stinkulis 2013). Māls tiek apskatīts un izmantots dažādās zinātnes nozarēs un tā jēdziens mainās atkarībā no konkrētās zinātnes nozares. Tā, piemēram, pēc daļiņu izmēra, kas ir viens no raksturojošiem parametriem definējot mālus, sedimentoloģijā un inženierģeoloģijā pie māliem tiek iedalīti ieži, kuros māla daļiņu izmērs ir smalkāks kā 0,004 mm, augsnes zinātnē daļiņu izmēram ir jābūt zem 0,002 mm, savukārt koloīdu zinātnē augšējā robeža ir 0,001 mm. Mineraloģija māls tiek definēts, kā sīkgraudains, dabā sastopams nogulumiežis, kas veidojies no magmatisko un metamorfo iežu sairšanas galaproduktiem, tā sastāva pamatkomponents ir māla minerāli, kuri pie noteikta ūdens daudzuma kļūst plastiski, žāvējot nemaina formu, taču karsējot iegūst akmens cietību (Guggenheim, Martin 1995; Sedmalis et al. 2002). Māliem atkarībā no to mineraloģiskā sastāva un dispersijas pakāpes piemīt īpašības kā spēja uzbriest, plastiskums, organisku un neorganisku savienojumu adsorbēšana, jonu apmaiņa, kā arī tie ir hidrofilī un nestabili pret deformācijām. Pateicoties šīm īpašībām, kā arī tam, ka māls ir dabīgs un videi draudzīgs materiāls, mālus var izmantot vairākās tautsaimniecības nozarēs, kā piemēram, medicīnā, celtniecībā, papīra un keramikas rūpniecībā (Sedmalis et al. 2002; Bergaya, Lagaly 2006; Māla nozares.. 2011).

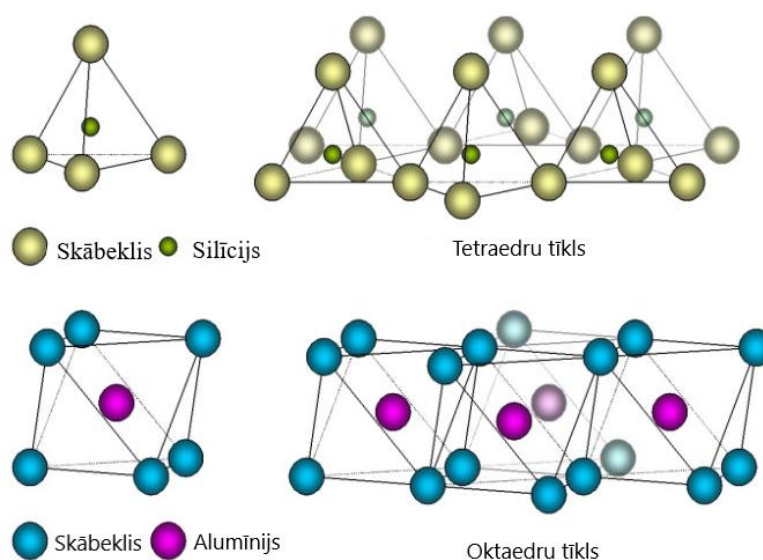
Māla minerāli jeb lapu struktūrtaču filossilikāti ir minerāli, kas dažādā veidā, daudzumā un mineraloģiskā sastāvā atrodas māla pamatsastāvā, tādējādi piešķirot māliem raksturīgās fizikālās īpašības, piemēram uzbrišanu, plastiskumu un katjonu apmaiņas spēju. Māla minerāliem ir tendence veidoties uz tādiem augsnes cilmiežiem, kuri no ķīmiskā ziņā ir ļoti bagātīgi. Māla minerāli ir hidratēti alumosilikāti, jo to struktūrā alumīnijs izomorfi aizvieto silīciju. Galvenie māla minerālu veidotāji ir silīcija dioksīds ( $\text{SiO}_2$ ), alumīnija oksīds ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ūdens, kā arī nelielos daudzumos to struktūrā ir arī  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  un  $\text{Li}^+$  joni (Bergaya, Lagaly 2006, Nikodemus et al. 2008). Dabiskie māli var saturēt vairākus dažādus piemaisījumus. Tādi piemaisījumi, kā dzelzs savienojumi (oksīdi un pirīti), kā arī daļa organisko savienojumu ietekmē to kādā krāsā ir māls un māla minerāli. Tā, piemēram, gētijs mālam piešķir dzeltenīgu nokrāsu, magnetīts tumši brūnu, bet hematīta klātbūtne mālam piedod

sarkanu nokrāsu. Mālā esošie dzelzs (II) oksīda un dzelzs pirīta piemaisījumi dod pelēku vai zilganu toni, liela organiskā skābekļa koncentrācija piešķir māliem tumši pelēku vai pat melnu krāsu, savukārt balta krāsa ir raksturīga māliem, kuros ir izteikti liels kaolinīta daudzums, taču šādas krāsas māli dabā ir ļoti reti sastopami (Merriman et al. 2003; Chandrasekhar, Ramaswamy 2006).

Dabā ir sastopami dažādu veidu māla minerāli, kuri tiek iedalīti sekojošās grupās - kaolinīts, illīts, smektīts, hlorīts un citas. Katrai no šīm grupai ir savas raksturojošās īpašības, piemēram, smektītiem ir spēja uzbriest pie noteikta ūdens daudzuma, savukārt kaolinīts un illīts ir neuzbriestoši māla minerāli (Vecstaudža et al. 2012).

### 1.1.2 Māla minerālu struktūra un klasifikācija

Māla minerāliem (kaolinīta, vermikulīta, smektīta, hlorīta, illīta) katram atsevišķi ir citādāka kompozīcija un struktūra, taču pamatā tiem visiem ir vieni un tie paši pamatstruktūras veidojošie elementi - oktaedru un tetraedru tīkli (1.1. attēls). Tetraedru un oktaedru tīklu uzbūve un to izkārtojums ir atkarīgs no māla minerāla ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām. Visi tetraedri sastāv no silīcija jona, kas atrodas tetraedra centrā, taču virsotnēs tos koordinē ar 4 skābekļa joniem. Savā starpā silīcija tetraedri savienojas tīklos pēc heksagonāla motīva, dalot 3 brīvās skābekļa virsotnes, kas ir vērstas vienā virzienā, pamatnēm atrodoties vienā plaknē (Stinkule 2014).



1.1. attēls. Silīcija oksīda tetraedra un alumīnija hidroksīda oktaedra struktūras attēlojums (Lightening the clay 2014)

Oktaedru centrā pārsvarā ir alumīnija jons, taču to var aizstāt arī dzelzs vai magnija jons, virsotnes veido sešas hidroksilgrupas vai seši skābekļa joni. Atkarībā no tā, kāds ir oktaedra sakārtojums tiek izdalīti dioktaedriski jeb gibsīta struktūras un trioktaedriski jeb brusīta struktūras tīkli. Dioktaedriskiem tīkliem raksturīgs, ka ar  $\text{Al}^{3+}$  vai  $\text{Fe}^{3+}$  katjoniem aizpildītas tikai divas trešdaļas no kopumā 11 iespējamām oktaedriskajām pozīcijām. Savukārt trioktaedriskos tīklos oktaedru struktūrā visbiežāk ir  $\text{Mg}^{2+}$  joni, kas aizpilda visas trīs pozīcijas un līdz ar to līdzsvarojot struktūras kopējo lādiņu (Murray 2007, Stinkule 2014).

Tetraedra tīkli māla minerālos vienmēr tiek saistīti ar oktaedru tīkliem, tādējādi māla minerālus var iedalīt pēc šo tīklu savstarpējā novietojuma attiecības. Atkarībā no tetraedrisko un oktaedrisko tīklu skaita elementārslānī izdala trīs galvenos tipus, kurus apzīmē ar šādiem attiecības indeksiem 2:1, 2:1:1 un 1:1. Atsevišķi tiek izdalīti arī māla minerāli ar lentveida struktūru (Kuršs, Stinkule 1972).

1:1 tipa struktūrai raksturīgs tas, ka elementārslānī veido viens tetraedru un viens oktaedru slānis. Savstarpēji šos slāņus savieno skābekļa joni gan tetraedru, gan oktaedru virsotnēs, hidroksilgrupas attiecīgi izvietojas brīvajās oktaedru virsotnēs. Vispārīgā formula 1:1 struktūras tipa māla minerāliem ir  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ . Negatīvie un pozitīvie lādiņi ir pilnīgi līdzsvaroti jeb kompensēti, elementārslāņa virsma ir neitrāla un tā savstarpēji saistīta ar ūdeņraža saitēm. Atkarībā no tā, kādas ir māla minerālu īpašības un sastāvs, pie 1:1 tipa struktūras tiek iedalīti kaolinīta grupa, kas ir viena no lielākajām māla minerālu grupām un serpentīnu grupa. Kalonītu grupai raksturīgākais minerāls ir kaolinīts, taču pie šīs grupas pieder arī nakrīts un dikīts. Kaolinīta grupas minerāliem ir raksturīga augsta uguns izturība, kā arī mazs plastiskums un niecīga uzbrišanas spēja. Tas skaidrojams ar to, ka šīs grupas minerāliem starpslāņu telpā ūdens molekulām ir ļoti grūti iespiesties, jo tetraedru slāņa skābekļa atomi ar oktaedru slāņa hidroksilgrupām veido ciešu ūdeņraža saiti. Pie serpentīnu grupas pieder krizolīts, antigorīts un lizardīns (Schulze 2005; Stinkule 2014).

2:1 struktūras tipa jeb trīskārtaino minerālu uzbūvei raksturīgi divi tetraedru tīkli starp kuriem atrodas viens oktaedru tīkls, un kurus kopā saista skābekļa joni. Raksturīgākie 2:1 struktūras māla minerāli ir smektīts, hlorīts, illīts un vermikulīts (Meunier 2005; Stinkule 2014). Šī tipa māla minerālu sastāvs ir ļoti mainīgs, jo tiem ir vairāki izomorfi aizvietojumi (Meunier 2004). Ilītu grupai struktūras katjoni aizvietojas tetraedriskajā slānī un nedaudz arī oktaedriskajā slānī. Trīsvērtīga alumīnija joniem aizvietojot četrvērtīgos silīcija jonus, veidojas pozitīvā lādiņa iztrūkums, kas tiek līdzsvarots ar kālija joniem ( $\text{K}^+$ ). Māli, kuru sastāvā dominē ilītu māla minerāli, ūdenī maz uzbriest, jo to struktūrā elementārslāņi ir cieši saistīti kopā ar jonu saitēm, kas kavē  $\text{K}^+$  jona nomaiņu ar ūdens molekulām.

Māla minerāliem, kas pieder pie smektītu grupas vislielākā katjonu aizvietošanās raksturīga oktaedriskajā slānī, kur magnija vai dzelzs joni aizvieto alumīnija jonu. Pozitīvā lādiņa iztrūkumu jeb deficītu visbiežāk kompensē nātrijs ( $\text{Na}^+$ ), kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ) un magnija ( $\text{Mg}^{2+}$ ) joni. Smektīta minerālos elementārslāņu savstarpējā sasaiste ir vāja, līdz ar to māli, kuru sastāvā dominē smektīta minerāli ir ļoti plastiski, kā arī tie viegli uzbriestoši ūdenī. Šīs grupas izplatītākais māla minerāls ir montmorilonīts (Bergaya 2006, Stinkule 2014).

2:1:1 tipa māla minerālu struktūrai raksturīgi divi alumīnija-skābekļa oktaedri un divi silīcija-skābekļa tetraedri. Šī tipa pārstāvji ir jauktslāņu māla minerāli, kurus veido dažādi elementārslāņi ar raksturīgu sistemātisku atkārtošanos. Visbiežāk sastopamie 2:1:1 tipa minerāli ir sekojoši: illīta – smektīta, smektīta – hlorīta un hlorīta – vermikulīta, kā arī hlorīts, kas sastāv no illīta un brusīta ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) slāņiem (Murray 2007; Stinkule 2014). Tiek izšķirti arī jauktslāņu minerāli, kuriem ir regulārs un neregulārs kārtojums. Pie regulāri izkārtotiem tiek pieskaitīts korensīts, tosudīts un rektorīts un tos bieži apzīmē ar simbolu R1, savukārt neregulāri izkārtotie tiek apzīmēti ar simbolu R0. Mālos neregulāri kārtotie minerāli atrodami ievērojami vairāk nekā regulāri izkārtotie minerāli (Stinkule 2014).

### 1.1.3 Latvijas mālu resursi

Latvijā, tāpat arī pasaulē, māli ir visizplatītākie nogulumieži un derīgie izrakteņi, līdz ar to gandrīz visi ģeoloģiskie nogulumieži satur mālainus iežus (Stinkule, Stinkulis 2013). Visbiežāk Latvijas māli tiek pielietoti tādās tautsaimniecības nozarēs, kā būvmateriālu un keramikas ražošanā (Sedmalis 2002). Pēdējos gados Latvijā ar vien vairāk tiek veikti dažādi pētījumi, kas paplašina māla izmantošanas iespējas, piemēram, vides tehnoloģijās piesārņojuma attīrīšanai no ūdens, gaisa un augsnes vai māla pielietošana, kā augsnes uzlabotājs minerālo piedevu un mitruma regulēšanai (Nikolajeva, Mutere 2013; Švinka et al. 2013).

Latvijā māls visvairāk sastopams ir kembrija un devona apakšējā daļā, kā arī vidus daļā - triasā, jurā, kvartārā. Viens no svarīgākajiem rādītājiem, kas nosaka mālu ieguves iespējas un to vai iegūt mālus ir praktiski izdevīgi, ir pārsedzošo iežu biežums. Par maksimālo segkārtas biežumu māliem tiek uzskatīti 10 m, šī iemesla dēļ praktiskas nozīmes nav kembrija māliem, jo tie sastopami tikai ievērojamā dziļumā (Stinkule, Stinkulis 2013). Latvijā sastopamie māli pieder pie divām grupām –illītu tipa māli, kas ir ūdenī neuzbriestoši un smektītu tipa māli - ūdenī uzbriestošie (Lakevics et al. 2011). Latvijā par praktiskāko ieguves dziļumu mālu iegūšanai, tiek uzskatīti tie ieži, kas nepārsniedz vidējo devonu. Par mālaināko svīta vidējā devonā tiek uzskatīta Burtņieku, taču augšdevonā tā ir Lodes un Katlešu svīta. Salīdzinoši

daudz mālu ir arī mezozoja nogulumos, bet visplašāk sastopamie ir kvartāra māli (Stinkule, Stinkulis 2013).

Zemes virspusē zem kvartāla nogulumiem plaši izplatīti ir devona māli. Latvijā devona nogulumus veido māla, dolomīta, ģipšakmens un smilšakmens slāņkopas. Devona māli ir redzami arī atsegumos, visbiežāk sastopami Latvijas ziemeļu un ziemeļrietumu daļā. Māliem bieži raksturīgs veidot lēzenus noslīdeņus, līdz ar to mālu slāņi lielākoties ir slikti atsegti un saredzami, jo tie ir noauguši ar zāli, krūmiem un dažādiem kokiem. Principā praktiskai mālu iegūšanai derīgas ir tikai tās devona klastisko iežu mālainās slāņkopas, kuras ir iespējams iegūt no atklātiem karjeriem. Būvmateriālu ražošanai visbiežāk tiek pielietoti devona un kvartāra sistēmas nogulumi, retāk tiek izmantots arī triasa māls, kura sastāvā dominē augsts smektīta saturs. Praktiski nozīmīgi un iegūšanai piemēroti devona māli ir Burtnieku, Lodes svītas un arī augšējā devona Katlešu svītas nogulumi. Pamatojoties uz mālu krāsu, granulometrisko sastāvu, ieslēgumiem un tehnoloģiskajām īpašībām, kā arī to potenciālām izmantošanas iespējām, tiek izdalīti 4 dažādi mālu rūpnieciskie tipi:

1) Viegli karbonātiski, daudzkrāsaini mālainie aleirolīti, kas atrodami Burtnieku svītā. To krāsa ir sarkana ar zilganpelēku, violetu, dzeltenu un rūsgana toņa piejaukumu. Mālainajos iežos intervālā no 30% līdz 40% dominē aleirītiskā frakcija, savukārt, mālainās daļiņas ir par dažiem procentiem mazāk (izņēmums - Pāles un Austrumu atradne). Burtnieku svītas māliem raksturīgas samērā liels rupjgraudaino, karbonātisko ieslēgumu, kas ir aptuveni 20%. Burtnieku svītas māli ir izmantojami ķieģeļu un drenu cauruļu ražošanā. Mālu krājumi tiek vērtēti 600 milj. m<sup>3</sup> daudzumā;

2) Bezkarbonātiskie, daudzkrāsaini mālainie aleirolīti. Šis tips raksturīgs Lodes svītai, taču litoloģiskās un mineraloģiskās īpašības ir līdzīgas Burtnieku svītas māliem. Būtiskākā atšķirība ir tā, ka māli nesatur karbonātu piemaisījumus, kā arī tajos gandrīz nemaz nav sastopams hlorīts. Šāda tipa māli ir izmantojami klinkera izstrādājumiem, keramzīta ražošanā un citu būvmateriālu ražošanā. Neskatoties uz to, ka šiem māliem ir pielietojums dažādās tausaimniecības nozarēs, to izmantošanas iespējas ir minimālas, jo lielākā daļa mālu atradņu atrodas Gaujas Nacionālā parka teritorijā;

3) Gaiši, izteikti trekni un ļoti grūti kūstoši māli. Atrodas iepriekš aprakstītajos Lodes svītas daudzkrāsainajos aleirolītos ieslēgumu veidā. Pēc krāsas tie ir gaiši ar dzeltenīgi zaļganu vai zilgani pelēku nokrāsu. Māli galvenokārt satur illītu, kā arī kaolinītu un tajos raksturīgs augsts alumīnija oksīdu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) saturs (18-21%), taču zems dzelzs oksīdu (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) saturs (35%). Gaišais māls sākotnēji izmantots kanalizācijas cauruļu ražošanā, savukārt vēlāk glazēto flīžu šihās, kā arī kārniņu šihū un ķieģeļu granulometriskā sastāva koriģēšanā. To rūpnieciskie krājumi sastāda apmēram 500 000 m<sup>3</sup>;

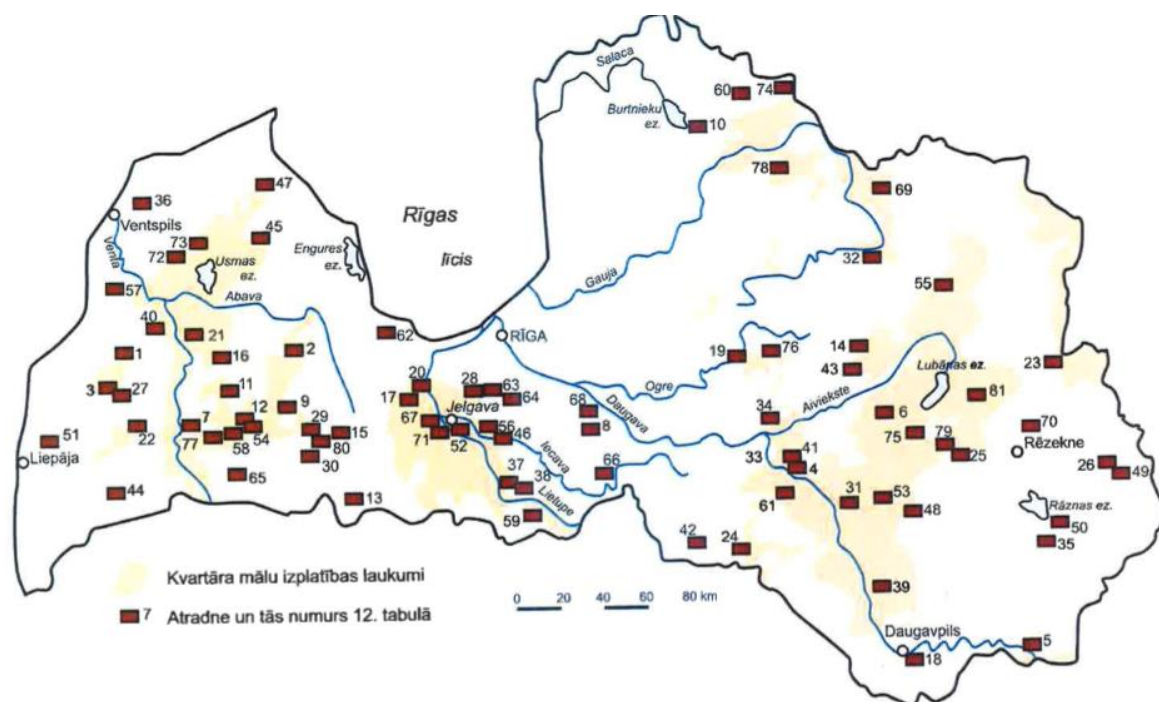
4) Viegli karbonātiski, daudzkrāsaini māli no Katlešu svītas. Atsevišķi tiek izdalīti Ikšķīles, Liepas un Kupravas ridas. Vizuāli tie ir līdzīgi Lodes svītas aleirolītiem. Pateicoties to augstai dispersitātei nākotnes perspektīvā šī tipa māli var tikt izmantoti kā lēti adsorbenti vides rekultivācijā. Katlešu svītas māliem ir visaugstākais kālija oksīdu ( $K_2O$ ) saturs, ko nosaka augstā illīta minerālu klātbūtne. Raksturīga augsta plasticitāte pie noteikta ūdens daudzuma. To rūpnieciskie krājumi sastāda apmēram  $15\,000\,000\text{ m}^3$  (Stinkule, Stinkulis 2013).

Triasa nogulumu, un to sastāvā esošie māli Latvijā nav plaši sastopami. Vienīgais to izplatības areāls ir Latvijas dienvidrietumu daļā. Tie pēc sava sastāva un raksturīgajām īpašībām visvairāk atšķiras no pārējiem Latvijā sastopamajiem māliem, jo aptuveni 70% no malu sastāva ir smektīta tipa minerāli. Nozīmīgākie izplatības apgabali ir sastopami pie Rucavas, uz dienvidiem no Pampājiem, Zaņas lejtecē ap Nīgrandi un Griezi, kā arī Jaunauces-Rubas-Vadakstes-apkārtnē. Triasa slāņkopu veido sarkanīgi vai zaļgani māli un alerīti, smilšakmeņi un dolomītmērgēļi, ar atšķirīgiem slāņa biezumiem. Triasa mālu mālainās daļas sastāvu raksturo smektīts, illīts, kā arī kaolinīts un hlorīts. Šie māli ir izteikti labi piemēroti cementa rūpniecībai, jo tiem ir nedaudz zemāks sārnu metālu saturs. Triasa nogulumu māliem raksturīga augsta adsorbcijas spēja, tāpēc šos mālus var izmantot, lai iegūtu lētus materiālus, kas būtu izmantojami videi draudzīgu materiālu izveidei un notekūdeņu attīrīšanā (Segliņš et al. 2013, Stinkule, Stinkulis 2013).

Juras māla slāņi ir zināmi Dienvidkurzemes mazo upīšu krastos, bet vairāk tie ir izpētīti Pulvernieku un Strēļu atradnē Ventas ielejā augšpus Nīgrandes. Pleistocēna ledāju darbības rezultātā mālu slāņkopas ir bieži deformētas, pārvietotas, traucētas un glaciodylocētas. Mālu krāsa ir tumši pelēka, zaļganpelēka un melna, izteikti dominējošo tumšo krāsu māliem piešķir lielais organisko vielu un dzelzs sulfīdu klātbūtne. Šo mālu sastāvs ir nepastāvīgs, to krājumi ir salīdzinoši mazi, kā arī šo mālu ieguve ir neērta un sarežģīta. Plašāk šie māli ir sastopami Lietuvā (Segliņš et al. 2013; Stinkule 2014).

Kvartāra māli ir sastopamākais iežu veids Latvijā un to iegulas aizņem lielāko Latvijas teritorijas daļu, tie ir izteikti ilītu māli, taču rūpnieciskajām vajadzībām māli tiek iegūti tikai 4-5 atradnēs. Katras konkrētās kvartāla māla atradņu teritorijas ir ar pastāvīgu granulometrisko sastāvu. Nozīmīgs mālu izplatības apgabals ir Latvijas vidusdaļā, izbijušā Zemgales Sprostezera vietā (1.2 attēls). Ievērojams ir mālu slāņa biezumam pie Jelgavas, kur tas sasniedz pat 6-8 m un šajā apvidū ir izvietotas aptuveni 10 māla atradņu. Kvartāra bezakmens māli ir veidojušies pateicoties ledāja kušanas ūdeņiem. Šo mālu izcelsmi var iedalīt 2 grupās – ledāja kušanas ūdeņu ezera iegulas, kuras ir veidojušās, ledājam atkāpjoties, kas ietekmēja to, ka materiāls uzkrājās reljefa pazeminājumos. Pie otras grupas var pieskaitīt senā Baltijas ledus ezera iegulas. Pavisam neliels daudzums ir veidojies arī vecupēs, upju palienēs un nogāžu

pakājēs. Visbiežāk derīgā slāņkopa sastāv no diviem savstarpēji atšķirīgiem slāņiem – apakšā esošas slānis ir pelēkāks un liesāks, savukārt, augšpusē esošais slānis ir mālaināks, sarkanāks, kā arī izteiktāki karbonātisks (Segliņš et al. 2013, Stinkule, Stinkulis 2013).



1.2.attēls. Kvartāra mālu izplatības areāls un nozīmīgākās māla atradnes (Stinkule 2014)

Savstarpēji mālu granulometriskais sastāvs ir līdzīgs - kvartāru mālu frakcijā aptuveni 75% ir ilīts, 20% kaolinīts un 5% hlorīts, taču šīs attiecības var mainīties atkarībā no konkrētās iegulas vai urbuma dziļuma. Kvartāra māli izeļas ar augstu Cao, Mg un K<sub>2</sub>O koncentrāciju. Frakciju savstarpējās attiecības atšķiras reģionāli – teritorijās, kas atradušās ledājkūšanas ūdeņu baseinu piekrastē (Balticas, Birzgales un Valkas atradnēs) smilšu frakcijas daudzums ir lielāks nekā Ziemeļkurzemē (Ugāles, Prometeja, Priežkalnu atradnēs) un Apriķu baseinā (Laža, Adze, Apriķi), kur mālainā frakcija sastāda 80% un vairāk. Nelielos daudzumos kvartāra mālos sastopami arī smektīta tipa minerāli, kā vermikulīts un darba praktiskajā daļā izmantotais montmorilonīts. Pēc krāsas kvartāra māli nav koši, bet gan gaiši pelēcīgi un brūni (Segliņš et al. 2013).

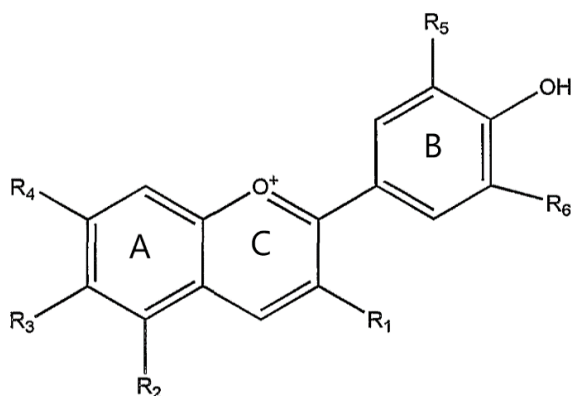
## 1.2 Antociānu vispārīgais raksturojums

### 1.2.1 Antociānu ķīmiskā struktūra

Antociāni jeb antocianīni ir nozīmīgi ūdenī šķīstoši polifenoli, kas atbild par plaša spektra pigmentāciju augos no laša rozā, purpursarkanas, koši violetas līdz pat tumši zilai krāsai.

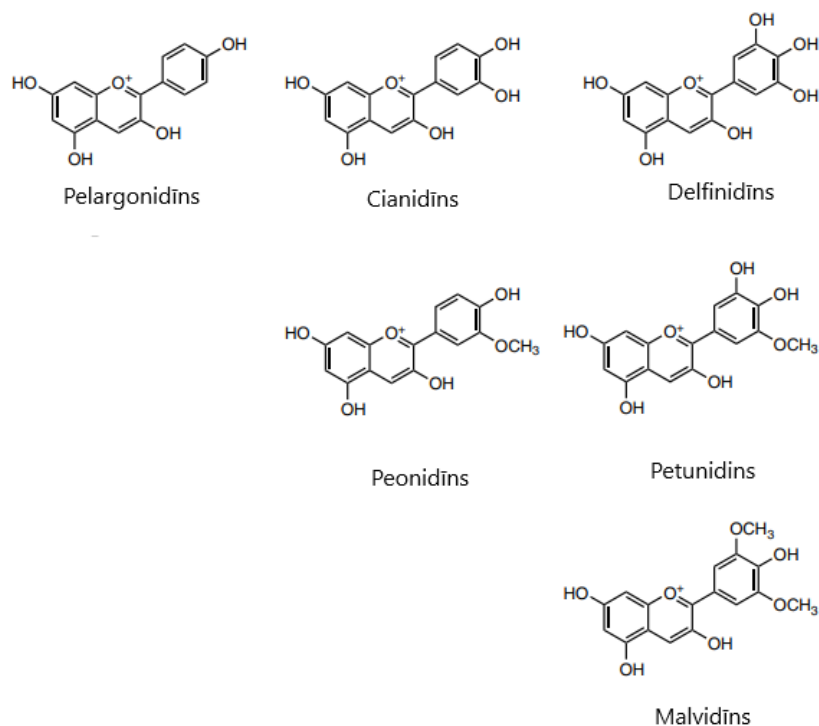
Antociāni ir dabīgie pigmenti, kas raksturīgi augiem (ziedos, lapās, augļos un saknēs), kā arī atsevišķām sūnu sugām un paparžaugiem. Pateicoties modernu tehnoloģiju un jaunu metožu izmantošanai, kā arī vēlmei atteikties no sintētiskajām krāsvielām, tās aizvieto ar dabīgas izcelsmes pigmentiem, pēdējos gados pieaudzis identificēto antociānu molekulu, kā arī to struktūru skaits (Shahidi, Naczk 2004; Niculescu, Paun 2011, Jung 2020; Tarone et al. 2020). Pašlaik augos atrastas ir vairāk nekā 700 antociānu struktūras un molekulas (Wilska-Jeszka 2007; Tarone et al. 2020).

Antociāni sastāv no antocianidīniem, ogļhidrāta paliekām un bieži to sastāvā ir acilgrupas. Antociānu uzbūves shēmu veido C<sub>15</sub> struktūra (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>). Antocianīda struktūru veido aromātisks gredzens (1.3. attēls A), kas ir savienots ar heterociklisku gredzenu (1.3. attēls C), kurš satur skābekli. Heterocikliskais gredzens ar C-C saiti ir savienots ar trešo aromātisko gredzenu (1.3. attēls B) (Wilska-Jeszka 2007).



1.3. attēls. Antociānu struktūrformula (Ananga 2013)

Augos ir atrasti 19 dažādi antocianidīni, nozīmīgākie no tiem dabā un cilvēku uzturā ir pelargonidīns Pg (orandžs - sarkans), cianidīns Cy (sarkans), peonidīns Pn (rozā-sarkans), delfinidīns Dp (zils-violets), petunidīns Pt (zils-violets) un malvidīns Mv (lillā) (1.4. attēls). Apmēram 90% antociānu sastāv tieši no augstāk minētajiem antocianidīniem. Savstarpēji tie atšķiras ar dažādu metoksilēto un hidroksilēto grupu skaitu trešajā aromātiskajā gredzenā (Niculescu, Paun 2011; Tarone et al. 2020). Visi antocianidīni, kas atrodas dabā, ir glikozilēti caur trešā aromātiskā gredzena skābekļa savienojumu un šis savienojums tos ūdenī padara stabilus. Šādas formas sauc par antociāniem (Glover, Martin 2012). Monosaharīdus antociānos pārstāv glikoze, kas visbiežāk (90%) piedalās struktūras veidošanā, kā arī vēl galaktoze, ramnoze, ksiloze un arabinoze (Shahidi, Naczk 2004).

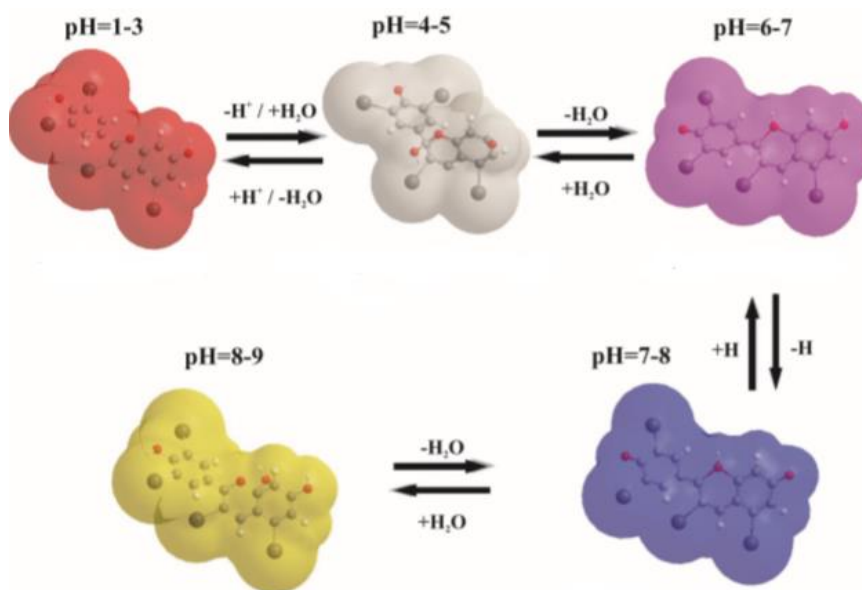


1.4. attēls. Nozīmīgāko antocianidīnu ķīmiskās struktūras (Shahidi, Naczk 2004)

Antociānus var acilēt hidroksikanēļskābes (p-kumārskābe, sinepjskābe, ferulīnskābe, kafijskābe un 3,5-dihidroksikanēļskābes), hidroksibenzoskābes (gallusskābe un p-hidroksibenzoskābe), kā arī alifātiskās skābes (malonskābe, ābolskābe, skābeņskābe, etiķskābe, dzintarskābe un vīnskābe) (Shahidi, Naczk 2004).

### 1.2.2 Antociānu īpašības

Antociāni ir nestabili pret vides pH izmaiņām, temperatūru, gaismu, cukuru koncentrāciju, sēra dioksīda klātbūtni un oksidēšanos un šo faktoru darbības rezultātā var notikt antociānu noārdīšanās. Visvairāk antociānus spēj ietekmēt tieši temperatūra un vides pH izmaiņas (Parisi et al. 2014; Albuquerque et al. 2020; Jung et al. 2020). Atkarībā no vides pH izmaiņām antociāniem tiek novērota krāsas maiņa (Shahidi, Naczk 2004; Liu et al. 2020). Antociānu molekulām pie zemām pH vērtībām ir pozitīvs lādiņš un šāda forma tiek saukta par flavīlija katjonu ( $AH^+$ ), savukārt, pH vērtībai izmanoties, mainās arī antociānu molekulas saišu un atomu izvietojums. Tādējādi antociāni var tikt izmantoti kā pH indikatori: skābā vidē to krāsa ir rozā, neitrālā – violeta, sārmainā – no zilās līdz zaļgandzeltenai (1.5. attēls).



1.5 attēls. Antociānu strukturālās pārvērtības atkarībā no vides pH (Ananga 2013)

Pie augstām pH vērtībām antociānu pigmenti izzūd pilnībā un šķīdums kļūst bezkrāsains. Krāsa ir atkarīga no tā, kādā attiecībā ir antociānu dažādās formas konkrētajā vides pH. No skābas līdz neitrālai videi antociāniem raksturīgas 4 savienojumu formas – sarkanais flavīlija katjons, zila vai sarkana hinoidālā bāze, bezkrāsaina karbinola pseidobāze un bezkrāsains vai dzeltens halkons. Vides pH ietekmē šo komponentu attiecību un līdz ar to izmainās antociānu krāsa (Wilska-Jeszka 2007; Jung et al. 2020).

Ja vides pH ir zemāka par 2, antociānu krāsa ir sarkana, pateicoties augstam flavīlija jonu daudzumam, kā arī glikozilēšanai un metilēšanai. pH vērtībai esot robežā no 4 līdz 6, samazinās krāsas intensitāte, kas skaidrojams ar to, ka būtiski sarūk flavīlija katjona un hinoidālās bāzes daudzums (Wilska-Jeska 2007; Belitz et al. 2009; Liu et al. 2020). Paaugstinoties pH vērtībām brīvie antocianidīni tiek degradēti sākotnēji par hromenoliem un  $\alpha$ -diketoniem, un beigās par aldehīdiem un karboksilskābēm (Belitz et al. 2009). Antociānu zilo toni ietekmē aromātiskā acilēšana (Glover, Martin 2012). Acilētie antociāni ir stabilāki (un arī to krāsa ir stabilāka) par neacilētajiem analogiem pie vides pH 4,1 un pH 5,1. Pie augstākām pH vērtībām kā 8-9 savienojumi kļūst dzelteni. Krāsu stabilizēt ir iespējams ar metāla joniem ( $Al^{3+}$ ;  $Fe^{3+}$ ), un kompleksi iegūst zilu krāsu (Belitz et al. 2009).

Antociāni šķīdumos ir salīdzinoši nestabili. Visaugstākā antociānu stabilitāte ir novērota pie pH vērtības 1 - 2, kas saistīts ar to, ka pie šīm pH vērtībām antociāni pastāv flavīlija jona formā, kas ir visstabilākā forma. Pie augstākām pH vērtībām flavīlija jonu daudzums būtiski samazinās, līdz ar to antociāni kļūst nestabilāki (Brat et al. 2008).

Antociāni (arī citi flavonoīdi) ir antioksidanti, līdz ar to pēdējos gados liela uzmanība tiek pievērsta antociānu potenciālajai ietekmei uz cilvēka veselību. Tie var novērst slimības, kas saistītas ar oksidatīvo stresu un var tikt izmantoti vēža ārstēšanā, vīrusu inhibēšanā, kā arī redzes uzlabošanā. Ir izpētīts, ka antociānos esošais cianidīns spēj samazināt aknu bojājumus un iekaisumus, kas radušies alkoholiskās vai nealkoholiskās steatohepotēzes gadījumos. Savukārt, cianidīn-3-glikozīds var samazināt plaušu vēža metastāžu veidošanos, kā arī ādas vēža izraisīto iekaisumu. Novērota arī delfinidīna savienojumu nomācošā iedarbība uz prostatas vēža ļaundabīgo šūnu vairošanos (Chen et al. 2006; Ananga et al. 2013; Cho 2013; Albuquerque 2020; Chatham et al. 2020; Tarone et al. 2020). Tāpat antociānu savienojumi var tikt izmantoti diabēta ārstēšanai, glikozes līmeņa samazināšanai asinīs un cīņai pret aptaukošanos (Kellogg et al. 2010; Tarone et al. 2020). Piemēram, Kellogg et al. (2010) pētījumā par Aļaskas savvaļas ogām, laboratorijas pelei ar hiperglikēmiju tika doti antociāniem bagāti ogu ekstrakti un tā rezultātā jau pēc 14 nedēļām glikozes līmenis asinīs samazinājās par 45 % .

Cilvēks uzturā antociānus var iegūt izmantojot antociāniem bagātus pārtikas produktus. Antociāni sastopami svaigos, daudzkrāsainos augļos, visu veidu sarkanās un melnās krāsas ogās, dārzeņos, kā, piemēram, sarkanajos sīpolos, sarkanajos redīsos, melnajās pupās, baklažānos, purpursarkanajās kukurūzās, sarkanajos kāpostos, violetajos saldajos kartupeļos un sakņaugus (Tarone et al. 2020) . Pārtikas produktos antociānu daudzums ir cieši saistīts ar to krāsas intensitāti – jo krāsa ir tumšāk sarkana vai violeta, jo antociānu daudzums ir augstāks. Svarīga ir arī gatavības pakāpe, augļiem nogatavojoties palielinās tajos esošais antociānu daudzums. Cianidīns pārtikā ir visvairāk sastopamais antociānīds. Par ļoti labu antociānu ieguves avotu tiek uzskatīts vīns, kura sastāvā antociāni ir aptuveni 220–340 mg/L. Turklāt vīnam laika gaitā nogatavojoties tajā esošie antociāni var veidot dažādas kompleksas struktūras, izmainot vīna krāsu. Ir aprēķināts, ka cilvēks dienas laikā vidēji uzņem no 10 mg līdz pat 100 mg antociānu, bet vasaras laikā uzņemtais antociānu daudzums var sasniegt pat līdz 215 mg dienā (Clifford, Brown 2005; Glover, Martin 2012) . Piemēram, ASV cilvēks uzņem vidēji 12,5 mg antociānu dienā, Somijā 82 mg, savukārt Francijā antociānu uzņemtais daudzums ir vēl lielāks, pateicoties augstajam sarkanā vīna patēriņam dienā. Tāpat Francijā ir novērotas salīdzinoši mazāks sirds slimību skaits nekā citās Eiropas Savienības valstīs (Glover, Martin 2012; Koskela et al. 2010).

### 1.2.3 Antociānu ekstrakcijas metodes

Pēdējā desmitgadē liela uzmanība tiek pievērsta polifenolu, tai skaitā antociānu, iegūšanai no augu resursiem, jo augu polifenolu ieguve un pārstrāde produktos ar komerciālu nolūku ir

jauns veids, kā izmantot augu materiālu (Chemat et al. 2020). Antociānu izpētē un izmantošanā viens no svarīgākajiem posmiem ir ekstrakcija, taču nav izstrādāta viena konkrēta jeb standartizēta metode šo polifenolu iegūšanai. Ņemot vērā antociānu nestabilitāti to iegūšana no dabīgiem produktiem, kā ziediem, dažādi augļiem un ogām nav viegls, bet gan ir sarežģīts un ļoti delegāts process (Albuquerque et al. 2020). Antociānu ekstrakcijai tiek pielietotas vairākas metodes, kā, piemēram, šķīdinātāja izmantošana, fāzes–šķidrums un šķidrums–šķidrums ekstrakcija, Soksleta ekstrakcija, macerācija, sildīšana, vārīšana, kratīšana, ultraskaņas, mikroviļņu un enzimatiskā ekstrakcija. Visbiežāk pielietotās ekstrakcijas metodes ir tās, kur tiek izmantoti šķīdinātāji, kuriem ir līdzīga polaritāte ar ekstrakcijai izvēlēto vielu grupu. Savukārt vienas no ekonomiski visizdevīgākajām un lētākajām antociānu ekstrakcijas metodēm ir ekstrakcija pie paaugstināta spiediena un ekstrakcija izmantojot ultraskaņu. Spiediena ekstrakcijas metodes lielākā priekšrocība ir ekstrakcijai nepieciešamais zemais šķīdinātāja daudzums, mazs enerģijas patēriņš salīdzinoši mazs laika patēriņš, bet ultraskaņas ekstrakcija ir ļoti efektīva, vienkārša un laba alternatīva pārējām konvencionālajām ekstrakcijas metodēm (Baydar et al. 2004; Wang, Weller 2006 ; Veggi et al. 2011; Askari et al. 2018; Albuquerque et al. 2020).

Viena no antociānus ekstrakcijas metodēm ir ekstrakcija izmantojot dažādus šķīdinātājus kā, piemēram, etanolu, metanolu, propanolu, etilacetātu, acetonu, hloroformu, kam pievieno ūdeni un skudrskābi vai sāļsskābi. Sāļsskābei nevajadzētu būt vairāk kā 0,12 mol/L, lai netiktu veicināta antociānu hidrolīze, tāpēc labāk ir izmantot skudrskābi (~2 %), jo tā ir gaistošāka, līdz ar to samazina hidrolīzes risku. Paskābināšana ir nepieciešama, jo tā pārvērš antociānidīnus katjona formā, kā arī stabilizē neacilētos savienojumus. Viens no risinājumiem ir antociānus ekstrahēt ar vēsu etanolu, kam nelielā daudzumā pievienota skābe. Visbiežāk izmanto organiskās skābes, piemēram, etiķskābi (CH<sub>3</sub>COOH), neorganiskās skābes izmanto retāk, jo tās var sagraut acilgrupas. Universāls šķīdinātājs ir acetons, jo tas ir vairāk hidrofobs nekā metanols, līdz ar to tas iekļūst dziļāk šūnas membrānā. Izmantojot ar ūdeni atšķaidītu acetonu, var ekstrahēt antociānus no augļiem, kas ir sarkanā krāsā. Savukārt, gadījumos, kad antociāni tiek izmantoti pārtikas rūpniecībā, ekstrakciju labāk veikt ar ūdeni un etanolu (Brat et al. 2008; Giusti, Jing 2008; Glover, Martin 2012; Hong et al. 2020).

Cietās fāzes–šķidrums un šķidrums–šķidrums ekstrakcijā, antociānu saturošu materiālu sajauc ar šķīdinātāju, kā rezultātā veidojot tīru ekstraktu. Šo metodi plaši pielietoto dzērienu industrijā. Cietās fāzes–šķidrums ekstrakcijas pamatā ir masas transporta process, kurā cietās vielas izšķīst apkārt esošajā šķīdinātājā (Muller et al. 2008).

Soksleta metode, tika aprakstīta 1879. gadā un vēl joprojām tiek izmantota ekstrakcijai no pārtikas produktiem. Soksleta ekstrakcijā tiek izmantos 96% etanols un 0,5%

trifluoretiķskābe, ekstrakciju veic 80°C temperatūrā līdz pat 12 stundām. Izmantojot paskābinātu metanolu, kas ir organiskais šķīdinātājs, antociāni tiek ekstrahēti no augiem. Šis šķīdinātājs stabilizē un izšķīdina antociānus. Lai atbrīvotos no sastāvā esošajiem lipīdiem un nevajadzīgiem polifenoliem, skābos antociānu ekstraktus vispirms koncentrē zem vakuuma, bet vēlāk ekstrahē ar petrolēteri, dietilēteri vai etilacetātu (Naczka, Shahidi, 2006). Šīs metodes trūkums ir tāds, ka tā ir ļoti laikietilpīga, kā arī ekstrakcijas laikā tiek patērēts liels ūdens daudzums, lai atdzesētu šķīdinātāju (Handa et al. 2008).

Ekstrakcija izmantojot ultraskaņas ir vienkārša, lēta un laba alternatīva tradicionālām metodēm. Metode nav laikietilpīga, kā, piemēram, salīdzinot ar macerāciju, kas ir viena no ekstrakcijas metodēm, ekstrakcijas iznākums ir 20 reizes efektīvāks. Šī metode tiek izmantota kosmētikas un pārtikas ražošanā, kā arī farmācijā. Ekstrakcijā izmantojot ultraskaņu, šķīdrajā ekstrahētā rodas kavitācija, jeb burbuļu veidošanās un turbulenta plūsma, kas sekmē un atvieglo šūnas satura šķīšanu un ātru materiāla uzbriešanu, līdz ar to uzlabojot ekstrakcijas iznākumu. Kavitācijas ietekmē notiek šūnu struktūras sabrukšana, kā rezultātā ātrāk notiek mērķsavienojumu pārnese process ekstrahētā. Antociānu iznākumu ietekmē izvēlētais ultraskaņas darbības ilgums un intensitāte, šķīdinātāja un izejmateriāla savstarpējā attiecība, ekstrahenta temperatūra un materiāla daļiņu izmērs (Falleh et al. 2012; Askari et al. 2018; Natolino, Porto 2018).

Mikroviļņu izmantošana ekstrakcijā ir salīdzinoši jauna ekstrakcijas metode. Mikroviļņu ekstrakcijas pamatā tiek izmantots nejonizējošais starojums un tā ietekmes rezultātā sāk veidoties haotiska molekulu kustība, kas izraisa jonu migrāciju šķīdumā. Izvēlēta parauga sildīšana šajā metodē notiek, mikroviļņiem iedarbojoties uz paraugā esošajām polārām molekulām. Parasti sildīšana notiek parauga ārpusē, taču šajā metodē tā notiek iekšienē un siltums ekstrakcijas laikā pakāpeniski izplatās uz āru. Ekstrakcijas laikā molekulārā struktūra neizmainās, ja nu vienīgi netiek iestatīta pārāk augsta temperatūra. Mikroviļņu izmantošanai ekstrakcijā ir vairākas nozīmīgas priekšrocības – tiek nodrošināta produkta stabilitāte, mazs toksisko šķīdinātāju un enerģijas patēriņš, augsta ekstraktvielu tīrības pakāpe, kā arī liels gala ekstrakta iznākums. Mikroviļņu ekstrakcija ir diezgan ātra vidēji tā aizņem tikai 30 minūtes (Zhanga 2011; Askari et al. 2018; Natolino, Porto 2018).

Pēc antociānu ekstrakcijas ir nepieciešams veikt ekstrakta attīrīšanu. To veic ar šķīduma – cietās fāzes ekstrakciju un jonu apmaiņas sorbentu. Kā pirmie tiek adsorbēti visi polārie savienojumi, vēlāk secīgi cukuri, skābes, pārējie polārie savienojumi (ne polifenolu savienojumi), polifenoli (ne antociāni). Antociānu desorbēšanai, izmanto paskābinātu ūdeni (0,01% HCl), etilacetātu un paskābinātu metanolu (0,01% HCl) (Mercadante, Bobbio 2008).

### 1.3 Antociānu un mālu organokompleksu pielietojums

Antociāniem ir raksturīgas antioksidatīvas īpašības, kā arī tos var izmantot kā krāsvielas, taču nozīmīgs trūkums to izmantošanā ir antociānu nestabilitāte pret temperatūru, gaismas iedarbību un bāzisku vidi (Espin et al. 2000). Antociānu interkalācija māla minerālu struktūrā ir viena no metodēm, kur antociāni tiek stabilizēti un kļūst noturīgi pret ārējās vides iedarbību, tādējādi paplašinot izmantošanas iespējas (Ribeiro et al. 2018). Interkalācijas gadījumā saglabājas arī antociāniem raksturīgās antioksidatīvās īpašības. Līdz ar to šāda veida produktiem iespējams plašs pielietojums visdažādākajās nozarēs, tajā skaitā kosmētikas ražošanā, biomedicīnā kā arī pārtikas rūpniecībā. (Gutiérrez et al. 2017).

#### 1.3.1 Medicīna – zāļvielas un uztura bagātinātāji

Māls jau kopš seniem laikiem tiek izmantots medicīnā, piemēram, dažādu brūču un kairinājumu ārstēšanā, kā antibakteriāls un pretiekaisuma līdzeklis. Māli tiek plaši izmantoti medicīnā pateicoties to raksturīgām īpašībām, kā sorbcijas spēju, ķīmisko inertumu, lielo īpatnējo virsmas laukumu un reoloģiskām īpašībām, kuras nosaka mālu sastāvā esošie māla minerāli. Gan ārīgai, gan iekšējai lietošanai visbiežāk izmanto māla minerālus, kā paligorskītu, smektītu (galvenokārt, montmorilonītu), kaolinītu un bentonītu (Carretero 2002; Viseras et al. 2007). Māla minerāli galvenokārt tiek izmantoti, lai novērstu kuņģa un zarnu trakta slimības, uzlabotu vēdera izeju, kā arī tie ir dažādu uztura bagātinātāju sastāvā. Šāda tipa produkti parasti ir tablešu vai pulvera veidā. Piemēram, kā vienu no plaši pazīstamiem pretcaurejas līdzekļiem pulverveidā var minēt “Smecta” produktu, kura sastāvā vienīgā aktīvā viela ir smektītu grupas māla minerāli (Carretero 2002). Ārēji lietojami produkti ir ziedes, kuras galvenokārt izmanto čūlu un dažādu ādas slimību ārstēšanā, kā arī ādas attīrīšanā (Carretero 2002; Carretero et al. 2010).

Antociāniem ir liels pielietojuma potenciāls farmaceutiskos produktos, kā ārstniecības līdzekļos, tā arī terapeitiskos savienojumos. Antociāniem ir raksturīgas vairākas veselību uzlabojošas īpašības, kā to antioksidatīvā aktivitāte, līdz ar to regulāra antociānu bagātu ekstraktu un produktu uzņemšana organismā var sekmēt sirds un asinsvadu darbību, normalizēt asinsspiedienu, samazināt sirds slimību risku, stabilizēt holesterīna līmeni, uzlabot smadzeņu darbību un redzi, kā arī mazināt insulta risku. Antociāni ir ļoti spēcīgi antioksidanti, tādējādi aizsargājot cilvēka organismu no brīvajiem radikāļiem, mazinot onkoloģisko risku, kā arī novecošanās procesus organismā (Ananga et al. 2014; Chen et al. 2006; Cho 2013; Chatham et

al. 2020 Tarone et al. 2020). Antociāni potenciāli var tik izmantoti arī cīņā pret aptaukošanos un vielmaiņas uzlabošanai (Xie et al. 2018; Chatham et al. 2020; Tarone et al. 2020).

### 1.3.2 Kosmētika

Šobrīd par aizvien populārāku tendenci kļūst kosmētika, kuras sastāvā ir dabīgas izejvielas un dabiskas krāsvielas. Kosmētikas uzņēmumu interese par dabīgām izejvielām, kas balstītas uz augu bāzes pieaug, galvenokārt pateicoties izejvielu nekaitīgumam. Tieši tāpēc māla minerāli un antociāni kā piedeva un aktīva sastāvdaļa var tikt izmantota kosmētikā un skaistumkopšanas procedūrās (Silva et al. 2017; Rose et al. 2018; Bom et al. 2019). Šādu izvēli pamato arī pētījumi, kuros tiek atklāta kosmētikas produktu sastāvā esošo ķīmisko savienojumu kaitīgā ietekme uz cilvēka veselību un to izraisītām alergiskām reakcijām. Kosmētikā māli tiek izmantoti ķermeņa masku, zobu pastu, krēmu, saules aizsarglīdzekļu, losjonu, lūpu krāsu, acu ēnu un dezodorantu ražošanā (Viseras et al. 2007; Carretero et al 2009; Gamoudi, Srasra 2018). Krēmos un pūderos māla minerāli līdzsvaro tauku dziedzeru darbību un sniedz ādai matētu efektu, būtiski samazinot spīdumu uz kombinētas vai taukainas sejas ādas (Carretero et al. 2010). Sejas maskās māla minerāli, kā aktīva sastāvdaļa, tiek izmantoti, jo tie uz ādas labi spēj sorbēt toksīnus un taukus (Carretero 2002). Māla minerāli tiek izmantoti arī saules aizsargkrēmos, kur tie nodrošina UV-filtru funkciju. Kosmētikā māla minerāli tiek izmantoti arī kā biezinātāji un stabilizatori pusšķidros produktos (Viseras et al. 2007).

Kosmētiskajos produktos māli lielākoties tiek identificēti pēc to krāsas, tā, piemēram, dzeltenās krāsas māli tiek uzskatīti par efektīvu līdzekli pret bakteriālām infekcijām, sarkanie māli attīra ādu, zilais māls ir efektīvs pret pūtītēm, melnos mālus izmanto vispārējai ādas barošanai, savukārt zaļos mālus izmanto, lai samazinātu eļļas daudzumu uz ādas, ko izdala tauku dziedzeri (Gamoudi, Srasra 2018).

Galvenokārt, augu pigmentus un ekstraktus kosmētikas līdzekļos pievieno kā mitrinātājus, antioksidantus, balināšanas līdzekļus, krāsvielas un konservantus. Antociānus kosmētikas produktos var izmantot arī kā spēcīgus UV filtrus, kā arī pievienot produktiem, kas paredzēti, lai novērstu ādas novecošanos (Ananga et al. 2014).

Antociāni potenciāli varētu tikt izmantoti kā dabiskais pigments matu krāsās, pateicoties to krāsu dažādībai, kā arī tam, ka tie satur antioksidantus, kas labvēlīgi ietekmēt matu struktūru, piesaistot brīvos radikāļus (Ananga et al. 2014, Benohoud et al. 2018). Mūsdienās matu krāsas un to lietošana ir viena ienesīgākajām kosmētikas industrijām. Šobrīd cilvēka matu kopšanas līdzekļos un krāsās plaši tiek izmantoti sintētiski savienojumi un ķīmiskas vielas, taču vairums cilvēku labprātāk izvēlētos dabiskas izcelsmes produktus. Lielākajā daļā sintētisko matu krāsu

tiek izmantoti savienojumi, kas iegūti no ogleņiem un darvas, aromātiskie amīni, dažādi kairinātāji un sensibilizatori, kuriem piemīt toksiskas un kancerogēnas īpašības. Līdz ar to šie savienojumi var atstāt negatīvu ietekmi uz cilvēka veselību (Ananga et al. 2014, Benohoud et al. 2018). Cantrill et al. (2018) pētījumā, antociāni tika izmantoti kā dabīga krāsvielas, lai ar zilās krāsas palīdzību novērstu dzeltenīgo toni balinātiem, gaiši blondiem matiem. Pētījuma rezultāta tika iegūts, ka dabīgi blondi mati, kas krāsoti ar upeņu antociānu ekstraktu, saglabā vēlamo toni līdz 12 mazgāšanas reizēm (Cantrill et al. 2018).

### 1.3.3 Pārtikas rūpniecība – “Gudrie pigmenti” un krāsvielas

Pēdējā desmitgadē ar vien pieaug bažas par mākslīgo krāsvielu negatīvo ietekmi uz cilvēku veselību. Mūsdienu pārtikas rūpniecības tendence ir aizvietot šāda veida sintētiskās krāsvielas ar dabīgām krāsvielām, kuras papildus krāsai var nodrošināt arī bioaktīvas īpašības (Albuquerque et al. 2020; Tarone et al. 2020). Eiropas savienībā visi antociāni ir klasificēti kā dabiskas krāsvielas pie vielu grupas E163. Antociāni ir vegāni, līdz ar to tie ir patērētājam draudzīga alternatīva sintētiskajām krāsvielām. Antociānu gala krāsu pārtikas produktos un dzērienos nosaka pārtikas matrica, kā arī izmantotā pārstrādes tehnoloģija (Ananga et al. 2014; Albuquerque et al. 2020; Chatham et al. 2020). Latvijas tirgū arī ir plaši pieejamas dažādas izcelsmes dabīgas krāsvielas. Tās ir iegūtas no vīnogām (*Vitis spp.*), aronijām (*Aronia melanocarpa*), sarkanajiem kāpostiem (*Brassica oleracea*) un plūškoka ogām (*Sambucus nigra*) (Kļaviņš 2017). Piemēram svaigas un neapstrādātas aroniju ogas tiek lietotas salīdzinoši reti to savēlkošās garšas dēļ, un pārsvarā izmanto pārtikas rūpniecībā augļu tējās, sulās, ievārījumos un citos pārtikas produktos (Gramza-Michałowska, Sidor 2019).

Pašlaik lielāko daļu antociānu pārtikas rūpniecībā nodrošina vīnogu izspiednes, kas ir vīna rūpniecības blakus produkts. Antociāni, kas ražoti no vīnogu šūnu suspensijām var tikt izmantoti kā dabiskā krāsvielas pārtikas produktos, taču ir pierādīts, ka vīnogu šūnu suspensijās ražotie pigmenti, tiek pakļauti nozīmīgām strukturālām izmaiņām ārējās vides iedarbības rezultātā. Līdz ar to ir nepieciešams rast veidus, kā antociānus stabilizēt. Viens no variantiem ir antociānu interkalācija māla minerālu struktūrā, kas nodrošina to, ka antociāni tiek stabilizēti un tādējādi tie kļūst piemērotāki izmantošanai pārtikas produktos. Šādi savienojumi dod iespējas attīstīties jauna veida dabiskām pārtikas krāsvielām un piedevām (Ananga et al. 2014).

No antociāniem ir iespējams izveidot pH indikatorus, jo tie spēj plašā spektrā reaģēt uz pH izmaiņām (Prietto et al. 2007; Choi et al. 2017). Montmorilonītā stabilizēti antociāni reaģē gan uz bāzisku, gan skābu vidi, līdzīgi kā neapstrādāti antociāni. Bāziskā vidē tie kļūst zili, taču skābā vidē rozā (Ogawa et al. 2017). Gutiérrez et al. (2017) pētījumā, kur tika veidoti

kompozītmateriāli no melleņu antociāniem un montmorilonīta, jauniegūtie materiāli uzrādīja antioksidatīvas īpašības, kā arī reaģēja uz vides pH izmaiņām. Viens no šāda veida montmorilonīta un antociānu organokompleksu potenciāljiem pielietojumiem ir viedie jeb “gudrie” pārtikas produktu iepakojumi, ar iestrādātu sensoru tehnoloģiju, kas maina krāsu vizuāli norādot par pārtikas produkta bojāšanās pakāpi. Produkta pH ir tas, kas ietekmē antociāna krāsu, pat nelielas izmaiņas var ievērojami izmainīt antociāna nokrāsu un stabilitāti (Choi et al. 2017; Chatham et al. 2020). Līdz ar šādu tehnoloģiju ieviešanu, pārtikas produktam tiktu nodrošināts efektīvs uzglabāšanas laiks, ļaujot vizuāli uzraudzīt pārtikas produktu kvalitāti, attiecīgi samazinot pārtikas atkritumus un veselības risku, ko rada neprecīzi derīguma termiņi (Mustafa 2018).

## 2. MATERIĀLI UN METODEDES

### 2.1. Izmantotās iekārtas

- žāvskapis Gallenkamp Plus II Oven (Lielbritānija);
- tehniskie svāri Kern PCB (max 220 g, d = 0,1 mg) (Vācija);
- rotācijas ietvaicētājs Heidolph (Vācija);
- ultraskaņas zonde Sonic (ASV);
- manuālā gaļas mašīna (PSRS);
- liofilizators Labconco FreeZone (ASV) ;
- cietfāzes kolona Biotage Snap Cartridge KP-Sil (Zviedrija);
- ultraskaņas vanna Cole-Parmer (ASV);
- UV-Vis spektrofotometrs Hach Lange (ASV);
- kratītājs Biosan Multi – functional Orbital Shaker PSU – 20i (Latvija) ;
- Furjē infrasarkanais spektrometrs Shimadzu IRTracer 100 (Japāna);
- termostats MicroBioTests Inc. Kleimoer 15 (Beļģija);
- pH metrs HANNA instruments pH 213 (Lietuva);
- analītiskie svāri Kern ALJ 220-4 (max 220 g, d = 0,1 mg) (Vācija);
- termograviometrs TA Instruments- Waters LLC SDT Q600 (ASV).

### 2.2. Izvēlētie paraugi

Māla minerālu-antociānu organokompleksu izstrādei tika izvēlēti rūpnieciski ražoti antociāni no vīnogām (*Vitis vinifera*) (exGrape TOTAL, Grap'Sud) un laboratorijas apstākļos ekstrahēti antociāni no melnaugļu aroniju ogām (*Aronia melanocarpa*). Melnaugļu aronijas ogas tika ievāktas kultivētā saimniecībā Jelgavā 2019. gada 17. augustā, kas līdz ekstrakcijas eksperimentiem tika uzglabātas saldētavā - 20°C temperatūrā.

Antociānu vīnogu ekstrakts exGrape® ir pieejams pulvera veidā. To ražo Grap'Sud, un tas ir izgatavots no Eiropas-Āzijas vīnkoka (*Vitis vinifera*) vīnogu izspiednēm, kas ievāktas Francijas dienvidos. Galvenokārt, vīnogu ekstraktu exGrape® izmanto uztura bagātinātājos, kā arī pārtikas produktos un funkcionālā pārtikā (Red grape.. S.a.).

No māla paraugiem tika izvēlēts analītiski tīrs SIGMA-ALDRICH Chemistry Montmorillonite K10. Montmorillonīta paraugs pēc fizikāli ķīmiskajām īpašībām ir cieta pulverveida viela, baltā krāsā ar pH 2,5-3,5, blīvumu 300- 370 kg/m<sup>3</sup> un virsmas laukumu 220-270 m<sup>2</sup>/g (Sigma-Aldrich Corporation, 2014). Māla minerāla ķīmiskais sastāvs ir sekojošs: SiO<sub>2</sub>

(73,0%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,0%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,7%), CaO (0,2%), MgO (1,1%), Na<sub>2</sub>O (0,6%), K<sub>2</sub>O (1,9%) (Shimizu et al. 2008).

### 2.3. Aroniju sagatavošana izpētei un to ekstrakcija

Pirms antociānu ekstrakcijas sasaldētas aroniju ogas (apmēram 1,6 kg) tika atdalītas no lapām un zariem. Tālāk attīrītās ogas tika samaltas ar manuālo gaļas mašīnu, tādējādi iegūstot homogenizētu masu ar kopējo svaru 1505,6 g (2.1 attēls).



2.1. attēls. Attīrītās aronijas un to homogenizētā masa (R. Ozolas-Davidānes fotogrāfijas)

Homogenizētā ogu masa tika ievietota mērcilindrā un pievienoti 1000 mL 96% etanola (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), tad ielikti ultraskaņas vannā uz 15 minūtēm. Tā rezultātā ogu membrānas augstas frekvences ultraskaņā tiek sagrautas un tiek nodrošināts augsts ekstraktvielu iznākums. Pēc ekstrakcijas ogas tika atdalītas no šķidruma un iegūto ekstraktu filtrēja, izmantojot filtrpapīru. Mērcilindrā palikušajām ogu izspiednēm pievienoja 1000 mL 70% etanola un lika ekstrahēties vēlreiz uz 15 min, šādi ogu izspiednes tika ekstrahēties vēl 3 reizes (kopā tika veiktas 5 ekstrakcijas). Iegūtos filtrātus apvienoja un ietvaicēja rotācijas ietvaicētājā Heidolph līdz aptuveni 1000 mL (2.2 attēls).

Iegūto aroniju ekstraktu no rotācijas ietvaicētāja pārnesa daļpiltuvē un pievienoja 250 mL heksāna. Izmantojot šķidruma-šķidruma ekstrakciju, ar dalāmo piltuvi no iegūtā ekstrakta šķidruma ar heksānu tika ekstrahēti ogu lipīdi, veidojot tīru ekstraktu. Atstājot dalāmo piltuvi uz 12 stundām lipīdu slānis, kura blīvums ir mazāks noslāņojas virspusē, savukārt ūdens fāze apakšā, kā rezultātā ar dalāmo piltuvi var atdalīt tīro ekstraktu. Ekstrakciju veica 3 reizes.

Pēc ekstrakcijas tika veikta antociānu attīrīšanai izmantojot viegli polāru sorbentu - Amberlite XAD7- HP (Sigma Aldrich). Vispirms kolonna tika skalota izmantojot destilētu ūdeni, pēc tam uz kolonnas tika uzņemts ekstrakta koncentrāts (2.2 attēls).



2.2. attēls. Ekstrakta ietvaicēšana rotācijas ietvaicētājā (A) un antociānu desorbciija stikla kolonnā (B)

Uznestais ekstrakts tika skalots ar aptuveni 3 L destilēta ūdens līdz pH 6, lai atdalītu cukurus un organiskās skābes. Antociānu desorbciija tika veikta, izmantojot 70% etanolu un skudrskābi (95:5 v/v maisījums). Izmantotais plūsmas ātrums darbojoties ar kolonnu – divi pilieni sekundē. Darba beigās kolonna tika skalota ar destilētu ūdeni. Iegūto antociānu frakciju ietvaicēja līdz 200 mL, pārlēja Petri platēs 1 cm biežumā un sasaldēja - 20°C. Sasaldētie paraugi pēc tam tika ievietoti līdz - 58,4°C atdzēsētā liofilizatorā un samazinātā spiedienā žāvēti diennakti. Antociānu ekstrakcija izstrādāta izstrādāts *B.Sc.* Mārča Mežuļa vadībā.

#### 2.4. Kopējā antociānu daudzuma noteikšanas metode

Antociānu daudzuma noteikšanai tika izmantota antociānu molekulu spēja mainīt krāsu atšķirībā no vides pH (Giusti et al. 2003).

Vispirms tika sagatavoti divi buferšķīdumi ar atšķirīgām šķīduma pH vērtībām - 0,025 M kālija hlorīda (KCl) ar pH 1 ( $\pm 0,05$ ) un 0,4 M nātrija acetāta trihidrāta ( $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ar pH 4,5 ( $\pm 0,05$ ). Sagatavojot 0,025 M KCl ar pH 1, vispirms vārglāzē tika nosvērts 1,8626 g KCl un pievienots destilēts ūdens līdz 980 mL atzīmei. Pagatavotajam šķīdumam tika mērīts pH ar pH metru un pamazām pievienota 0,3 M sālsskābe (HCl), līdz tika sasniegta pH vērtība 1,0 ( $\pm 0,05$ ). Pēc pH iestatīšanas šķīdums tika pārnests 1 L mērkolbā, pielejot destilētu ūdeni līdz 1 L atzīmei. Sagatavojot 0,4 M  $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ar pH 4.5 ( $\pm 0,05$ ), vispirms vārglāzē tika nosvērts 54,4319 g KCl un pievienots destilēts ūdens līdz 960 mL atzīmei. Pagatavotajam šķīdumam tika mērīts pH un pamazām pievienots 0,3 M HCl, līdz tika sasniegta pH 4,5 ( $\pm 0,05$ ) vērtība.

Pēc pH iestatīšanas šķīdums tika pārnesti 1 L mērkolbā, pielejot destilētu ūdeni līdz 1 L atzīmei un fiksēta gala šķīduma pH vērtība.

Lai sagatavotajā paraugā varētu noteikt, kāda ir antociānu koncentrācija, paraugu atšķaidīja augstāk minētajos buferos ar parauga – bufera attiecību 1:5 (5 mL analizējamā parauga un 45 mL buferšķīduma). Atšķaidītais paraugs tika novietots tumsā uz 20 minūtēm, un pēc tam veikti mērījumi ar UV-VIS spektrofotometru pie viļņu garumiem  $\lambda_1 = 520$  nm un  $\lambda_2 = 700$  nm, par referenci izmantojot attiecīgā buferšķīduma un destilēta ūdens maisījumu (ūdens un bufera attiecība 1:5). Kopējais antociānu daudzums tika aprēķināts izmantojot sekojošo formulu:

$$\text{Kopējie antociāni (mg/L)} = \frac{A \cdot MW \cdot DF \cdot 1000}{\epsilon \cdot l}, \text{ kur}$$

$A = (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH } 1,0} - (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH } 4,5}$ ;

MW = cianidīn-3-glikozīda molmasa (449,2 g/mol);

DF = atšķaidījuma faktors (10);

l = kivetes izmērs (1cm);

$\epsilon$  = molārās ekstinkcijas koeficients ( $\text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) cianidīn-3- glikozīdam (26 900);

$10^3$  = pakāpe, lai pārietu no g uz mg.

## 2.5. Sorbcijas eksperimenti

Antociānu sorbcija uz montmorilonīta māla minerāla tika pētīta atkarībā no antociānu veida un masas koncentrācijas, māla iesvara, vides pH un temperatūras. Vispirms antociānu pulveris tika izšķīdināts 50% etanolā un ievietots ultraskaņas vanniņā uz 15 minūtēm. Tad noteikts kopējais antociānu daudzums paraugā (skatīt 2.4. nodaļu), un veikta nepieciešamā antociānu izejas šķīduma koncentrāciju uzjaukšana pēc formulas:

$$V_1 = C_2 \cdot V_2 / C_1, \text{ kur}$$

C1- koncentrācija izejas šķīdumam, mg/L;

V1- tilpums izejas šķīdumam, L;

C2- koncentrācija beigu šķīdumam, mol/L;

V2 - tilpums beigu šķīdumam, L.

*Sorbcijas pētījumi atkarībā no māla minerāla iesvara.* 100 mL stikla burciņās tika iesvērti pieci dažādi māla minerāla iesvari (0,05 g, 0,1 g, 0,25 g, 0,5 g, 0,75 g, un 1,0 g), tad aplieti ar iepriekš pagatavoto 25 mg/L vīnogu antociānu darba šķīdumu (50 mL). Burciņas ar paraugiem tika kratītas Biosan Multi – functional Orbital Shaker PSU – 20i kratītājā 24 h, istabas

temperatūrā, tad paraugi filtrēti ar filtrpapīru. Pēc filtrēšanas, paraugiem tika noteikts sorbētais antociānu daudzums uz montmorilonīta pēc sekojošas formulas:

$$q = (C1 - C2) \cdot V \div m, \text{ kur}$$

q – sorbētais daudzums uz sorbenta, mg/g;

C1 – antociānu sākuma koncentrācija, mg/L;

C2 – antociānu beigu koncentrācija, mg/L;

V – šķīduma tilpums, mL;

m – montmorilonīta masa, g.

Pēc iegūtajiem rezultātiem tika secināts, ka efektīvākais sorbenta iesvars ir 0,1 g tādēļ šis iesvars tika izmantots arī tālākos sorbcijas eksperimentos.

*Sorbcijas pētījumi atkarībā no antociānu koncentrācijas.* Sorbcijas pētījumiem atkarībā no antociānu koncentrācijas tika uzjaukti darba šķīdumi ar piecām dažādām antociānu koncentrācijām - 1 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L; 25 mg/L; 50 mg/L; 75 mg/L; 100 mg/L. 100 mL stikla burciņās tika iesvērti 0,1 g māla parauga un apliets ar iepriekš pagatavotu konkrētas koncentrācijas vīnogu vai aroniju antociānu darba šķīdumu (50 mL). Burciņas ar paraugiem tika kratītas 24 stundas kratītājā istabas temperatūrā un pēc tam filtrēti ar filtrpapīru.

*Sorbcijas pētījumi atkarībā no šķīduma temperatūras.* Sorbcijas pētījumiem atkarībā no temperatūras vispirms tika uzjaukti darba šķīdumi ar sekojošām antociānu koncentrācijām: 1 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L; 25 mg/L; 50 mg/L; 75 mg/L; 100 mg/L. Tad 100 mL stikla burciņās tika iesvērti 0,1 g māla paraugs un apliets ar iepriekš pagatavotu konkrētas koncentrācijas vīnogu antociānu darba šķīdumu (50 mL). Paraugi tika ievietoti termostata kamerā ar sekojošām temperatūrām: + 2° C un + 30° C. Eksperimenti istabas temperatūrā (+ 24° C) tika veikti ārpus termostata. Tālāk paraugi tika kratīti 24 stundas kratītājā, filtrēti ar filtrpapīru un noteikts sorbētais antociānu daudzums filtrātā.

*Sorbcijas pētījumi atkarībā no šķīduma pH.* Lai noteiktu antociānu sorbcijas efektivitāti atkarībā no vides pH, 100 mL stikla burciņās tika iesvērts 0,1 g montmorilonīta māla parauga, kas apliets ar 25 mg/L aroniju antociānu šķīdumu (50 mL). Ar pH metru šķīdumiem tika iestatīts pH intervālā no 1 līdz 9 izmantojot 0,1 M HCl un/vai 0,1 M NaOH. Pēc tam iegūtie paraugi tiek saskalināti un kratīti 24 h kratītājā istabas temperatūrā. Pēc sorbcijas paraugi tika filtrēti un atkārtoti noteikta pH vērtība, kā arī noteikts sorbētais antociānu daudzums.

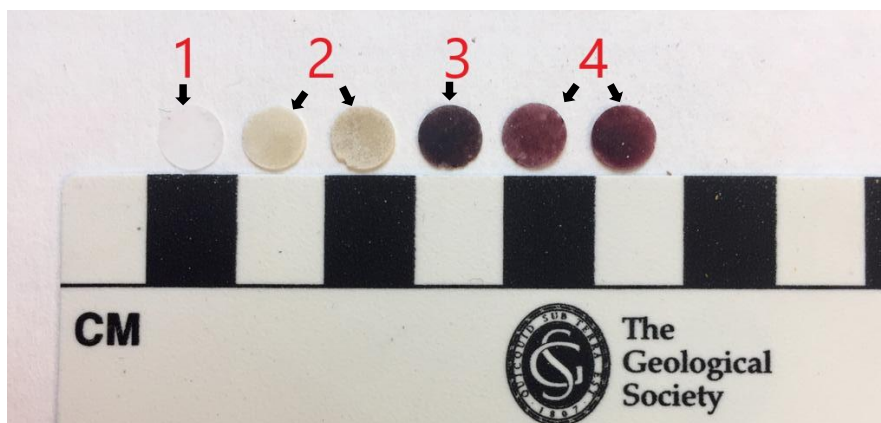
## 2.6. Antociānu desorbcijas eksperimenti

Antociānu desorbcijas pētījumi tika veikti kā priekšmēģinājumus, kura laikā stikla burciņās tika iesverti 0,1 g montmorilonīta-antociānu organokompleksa parauga un apliets ar 25 ml dažādu šķīdinātāju - destilēta ūdens, 50% etanola, 96% etanola, koncentrēta acetona un koncentrēta etilacetāta. Iegūtie paraugi tiek saskalināti un kratīti 24 h kratītājā istabas temperatūrā. Pēc tam paraugi filtrēti un noteikta antociānu beigu koncentrācija.

## 2.7. Montmorilonīta un antociānu organokompleksu raksturojuma metodes

Lai pēc iespējas labāk varētu izpētīt sorbciju, izprast sorbcijas darbības mehānismu un raksturot iegūtos mālu-antociānu organokompleksus, tika veiktas divas atšķirīgas analītiskās metodes - Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektroskopija (FTIS) un termogravimetrijas analīze (TGA).

*Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektroskopija.* Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (FTIS) tika uzņemti neapstrādātam montmorilonīta māla minerālam, vīnogu un aroniju antociānu ekstraktiem, kā arī montmorilonīta-antociānu organokompleksiem. Veicot FTIS spektroskopisko analīzi, tiek iegūts spektrs, kas satur informāciju par mērījuma viļņu garumu un parauga optisko caurlaidību. Analizējot paraugu spektru, var noteikt funkcionālo grupu klātbūtni paraugā. Pētījumu veikšanai izmantoto infrasarkanā starojuma spektrometru Shimadzu IRTracer – 100. FTIS spektrometrs galvenokārt sastāv no interferometra, infrasarkanās gaismas avota, infrasarkanās gaismas detektora un parauga kameras. Konkrēts daudzums parauga (intervālā no 0,01 līdz 0,03 g), kas pirms tam ahāta piestā smalki saberzts, tika sajaukts kopā ar 0,2 g analītiski tīra kālija bromīda (99,999%). Paraugu turētājā tika iesvērts 0,3 g parauga un kālija bromīda maisījuma, tad tas ieviets rokas presē un saspiegts līdz 1 mm biezai tabletei (2.3 attēls). Pēc parauga saspišanas tika veikta pārbaude, vai caurspīdīgā tablete ir vienmērīga un tajā nav izveidojušies caurumi. Paraugu turētājs ar tajā esošo tableti, tika ielikts Shimadzu IRTracer-100 FTIS spektrometrā un veikts parauga infrasarkanā spektru mērījums. Mērījumi tika veikti caurlaidības režīmā ar sekojošiem parametriem: viļņu skaitļa intervālu no  $4000\text{ cm}^{-1}$  līdz  $400\text{ cm}^{-1}$ , izšķirtspēju  $8\text{ cm}^{-1}$ , skanējumu atkārtojumu skaitu – 20 reizes.



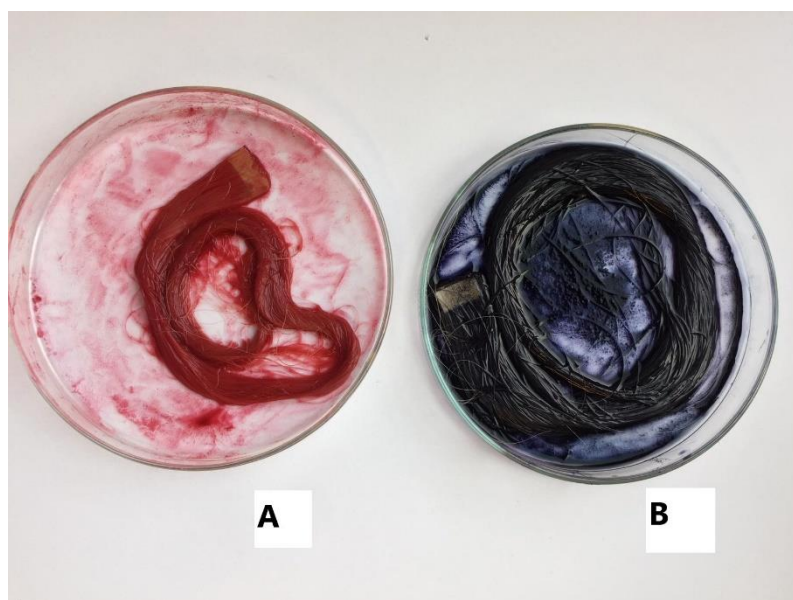
2.3. attēls. Iegūtie paraugi FTIS analīzei: 1. tīrs kālija bromīds; 2. neapstrādāts montmorilonīts; 3. vīnogu antociānu ekstrakts; 4. montmorilonīta un vīnogu antociānu organokomplekss

Iegūtos datus apstrādāja ar datorprogrammu Lab Solutions IR, kā arī spektri tika koriģēti, izmantojot izlīdzināšanas metodi (Smooth). Izmantojot šo metodi tiek samazināti trokšņi, tas ir, atsevišķu signālu paaugstinājuma un pazeminājuma punkti. Pirms paraugu spektru uzņemšanas spektrometrā tika veikts arī fona mērījums, izmantojot tīru kālija bromīdu, kurš pirms tam saspiegts tabletē.

*Termogravimetrijas analīze.* Termogravimetrijas analīzi (TGA) veica neapstrādātam montmorilonīta māla minerālam un montmorilonīta - aroniju antociānu organokompleksam. Tika iesvērts 5 mg analizējama paraugs 5x5 mm lielā keramikas tīgelī un analizēts ar *TA Instruments- Waters LLC SDT Q600*. Paraugu analizēja slāpekļa atmosfērā, kur gāzes pieplūdes ātrums tik iestatīts 100 mL/min. Paraugs tika uzkarstēts no istabas temperatūras līdz 900°C ar temperatūras pieaugumu 20°C/min. Termogravimetrijas analīzes laikā tika fiksēti masas zuduma, kā arī masas zuduma atvasinājuma iegūtie dati. TGA analīze tika veikta *B. Sc.* Viestura Ozola vadībā.

## 2.8. Eksperimenti iegūto organokompleksu izmantošanai matu krāsās

Montmorilonīta un aroniju antociānu organokompleksi tika testēti to izmantošanas potenciālam dabiskajās matu krāsās. Pirms eksperimenta dabīgi, gaiši blondi cilvēka mati tika izmazgāti ar matu šampūnu un izžāvēti ar matu fēnu. Tad izveidota pastveidīga masa, kur aptuveni 1g organokompleksa sajaukts ar nelielu daudzumu 50% etanola. Tad vienā no Petri platē tika pievienots 0,1 M HCl, paskābinot vidi un iegūstot sarkanu krāsu, bet otrā Petri platē tika piepildināts 0,1 M NaOH, lai pasārminātu vidi un iegūtu zilu krāsu. Abās platēs tika ievietota matu šķipsna un montmorilonīta-antociānu pasta rūpīgi ar apļveida kustībām ieklāta matos un atstāta uz 1 stundu istabas temperatūrā (2.4.attēls).



2.4. attēls. Ar montmorilonīta-aroniju antociānu organokompleksu apstrādātas matu šķipsnas (A skāba vide, B sārmaina vide)

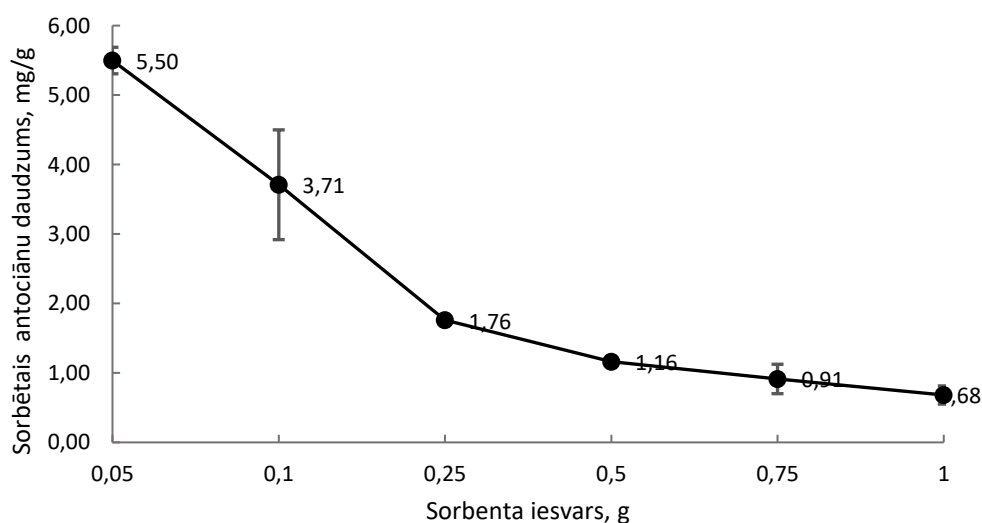
Pēc stundas matu šķipsnas tika izskalotas ar vēsu ūdeni un izžāvētas ar matu fēnu saudzīgā režīmā. Lai pārbaudītu montmorilonīta-aroniju antociānu organokompleksu matu krāsas noturību, matu šķipsnas tika vairākas reizes mazgātas ar šampūnu, kas paredzēts krāsotiem matiem. Pēc katras mazgāšanas matu šķipsnas tika apstrādātas ar matu kondicionieri krāsotiem matiem un žāvētas ar fēnu saudzīgā režīmā. Secīgi tika veikta fotofiksācija, lai varētu vizuāli salīdzināt krāsas intensitātes izmaiņas pēc katras mazgāšanas reizes.

### 3. PĒTĪJUMU REZULTĀTI UN DISKUSIJA

#### 3.1 Sorbciju ietekmējošo faktoru izpēte

Liela nozīme sorbcijas izpētē ir sorbciju ietekmējošiem rādītājiem. Sorbenta spēju sorbēt pētāmo vielu raksturo sorbcijas kapacitāte, kas nosaka izvēlētā sorbenta efektivitāti. Šķīdumos kapacitāti var ietekmēt tādi parametri, kā sorbāta un sorbenta raksturīgās ķīmiskās īpašības, šķīduma pH, temperatūra un jonu spēks. Svarīgākās sorbenta īpašības, kas var ietekmēt sorbcijas rezultātu ir sorbenta īpatnējais virsmas laukums, poru izmērs un polaritāte (Mohan 2007). Sorbcijas eksperimenta laikā tika pētīta sorbcijas kapacitāte atkarībā no sorbenta iesvara, sorbāta izejas koncentrācijas, vides pH un temperatūras. Iegūtie rezultāti tika attēloti grafiski ar sorbcijas izotermām. Sorbcijai atkarībā no temperatūras un sorbāta koncentrācijas uz abscisa ass tika attēlota antociānu līdzsvara koncentrācija (mg/L), savukārt uz ordinātu ass tika atlikts sorbētais antociānu daudzums (mg/g). Pētot sorbcijas kapacitāti atkarībā no šķīduma pH un iesvara uz abscisu ass atliek konkrētā parametra vērtību, taču uz ordinātu ass tika atlikts sorbētais antociānu daudzums (mg/g). Veicot sorbcijas eksperimentus atkarībā no konkrētā ietekmējošā faktora, pārējo parametru vērtības tika uzturētas nemainīgas.

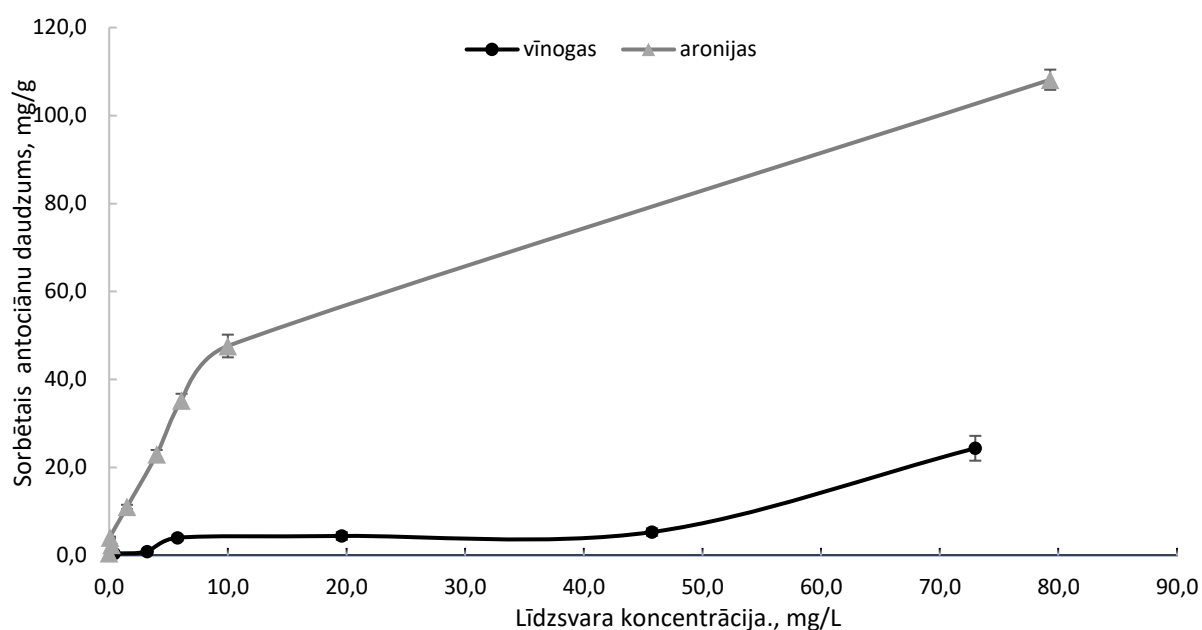
*Antociānu sorbcijas kapacitāte atkarībā no sorbenta iesvara.* Antociānu sorbcijas efektivitāte atkarībā no sorbenta iesvara tika pētīta, izmantojot neapstrādātu montmorilonītu un kā sorbātu vīnogu antociānus ar izejas šķīduma koncentrāciju 25 mg/L. Sorbcijas rezultāti parādīti 3.1 attēlā.



3.1. attēls. Vīnogu antociānu sorbcija atkarībā no māla minerāla iesvara (antociānu izejas šķīduma koncentrācija 25 mg/L, istabas temperatūra, sorbcijas laiks 24 h, pH 3,5)

Pēc iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka augstākā sorbcijas kapacitāte jeb lielākais sorbētais antociānu daudzums 5,5 mg/g ir sasniegts pie vismazākā iesvara - 0,05 g montmorilonīta. Palielinot māla minerāla iesvaru, pakāpeniski samazinājās sorbcijas kapacitāte līdz pat 0,68 mg/g pie 1g māla minerāla iesvara. Līdz ar to var secināt, ka sorbcijas kapacitāte ir atkarīga no sorbenta daudzuma. Tālākos sorbcijas eksperimentos māla iesvars tika izvēlēts nedaudz lielākas, tas ir, 0,1 g sorbenta, lai novērstu risku kļūdīties paraugus sverot.

*Antociānu sorbcija atkarībā no sorbāta koncentrācijas.* Antociānu sorbcijas efektivitāte atkarībā no vīnogu vai aroniju antociānu koncentrācijas izejas šķīdumā tika pētīta izmantojot 0,1g neapstrādātu montmorilonīta un antociānu koncentrācijas intervālā no 1 mg/L līdz 300 mg/L. Sorbcijas rezultāti attēloti 3.2 attēlā.

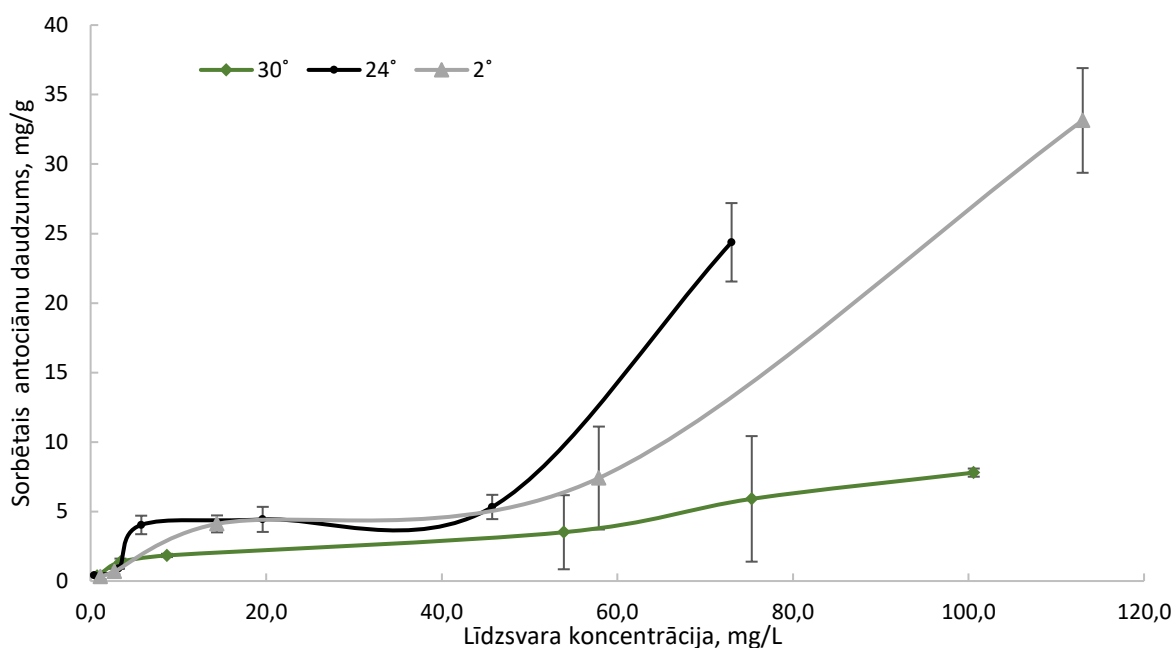


3.2. attēls. Vīnogu un aroniju antociānu sorbcijas salīdzinājums montmorilonīta sorbentam (sorbenta iesvars 0,1 g, istabas temperatūra, sorbcijas laiks 24h, pH 3,5)

Pēc iegūtajiem datiem var secināt, ka palielinot aroniju vai vīnogu antociānu izejas šķīduma koncentrācijas, attiecīgi pieaug sorbcijas kapacitāte. Tā, piemēram, aronijām sorbētais antociānu daudzums – no 0,5 mg/g (pie šķīduma izejas koncentrācijas 1 mg/L) palielinājās līdz 108,1 mg/g (pie šķīduma izejas koncentrācijas 300 mg/L). Savukārt vīnogām 0,4 mg/g (pie šķīduma izejas koncentrācijas 1 mg/L) līdz 24,4 (pie šķīduma izejas koncentrācijas 100 mg/L). Turklāt, var secināt, ka aroniju antociāni ir daudz efektīvāki sorbāti nekā vīnogu antociāni. Aroniju antociānu sorbcijas kapacitāte, salīdzinot ar vīnogu antociāniem, ir gandrīz 2 reizes lielāka. Tā, piemēram, pie izejas koncentrācijas 100 mg/L aroniju antociānu sorbētais daudzums ir 47,6 mg/L, savukārt vīnogām 24,4 mg/L. Pie izvēlētajām šķīduma izejas

koncentrācijām neizdevās sasniegt sorbcijas līdzsvaru, līdz ar to palielināt izejas koncentrācijas būs viens no galvenajiem uzdevumiem pētījumus turpinot.

*Antociānu sorbcijas kapacitāte atkarībā no temperatūras ietekmes.* Vīnogu antociānu sorbcijas kapacitāte atkarībā no temperatūras ir attēlota 3.3 attēlā, sorbcijas kapacitāte tika pētīta 2°C, 24°C un 30°C temperatūrā.



3.3. attēls. Vīnogu antociānu sorbcija atkarībā no temperatūras ietekmes (antociānu izejas šķīduma koncentrācija 25 mg/L, māla minerāla iesvars 0,1 g, sorbcijas laiks 24h, pH 3,5)

Pēc iegūtajiem rezultātiem, var secināt, ka temperatūra būtiski ietekmē antociānu sorbcijas kapacitāti. Vīnogu antociānu sorbētais daudzums pie izejas šķīduma koncentrācijas 100 mg/L 2°C temperatūrā bija 33,14 mg/g, 24°C temperatūrā 24,4 mg/g, savukārt 30°C temperatūrā 7,8 mg/g. Līdz ar to var secināt, ka efektīvākā antociānu sorbcija notikusi zemākā temperatūrā, tai palielinoties no 0,32 mg/g pie izejas šķīduma koncentrācijas 1 mg/L līdz 33,14 mg/g pie izejas šķīduma koncentrācijas 100 mg/L. Sorbcijas efektivitāte jeb sorbētais antociānu daudzums samazinās, palielinot temperatūru, norāda uz to, ka sorbcijas procesiem piemīt eksotermiska daba (Zhao et al. 2011). Līdzīgi rezultāti tika iegūti arī Ananga et al. (2014) pētījumā par antociānu izmaiņām paaugstinot temperatūru, kas skaidrots ar antociānu daļēju sabrukšanu augstākā vides temperatūrā.

*Antociānu sorbcijas kapacitāte atkarībā no šķīduma pH.* Vides pH ir ļoti nozīmīgs parametrs antociānu sorbcijā uz montmorilonīta, ko nosaka antociānu atrašanās forma dažādos

šķīdumos, sorbenta virsmas īpašības un sorbāta virsmas lādiņš (He et al. 2008, Munawaroh et al. 2017).

Eksperimentos tika novērtotas šķīduma pH vērtību izmaiņas pēc sorbcijas, salīdzinot ar izejas šķīduma pH vērtībām (3.1 tabula).

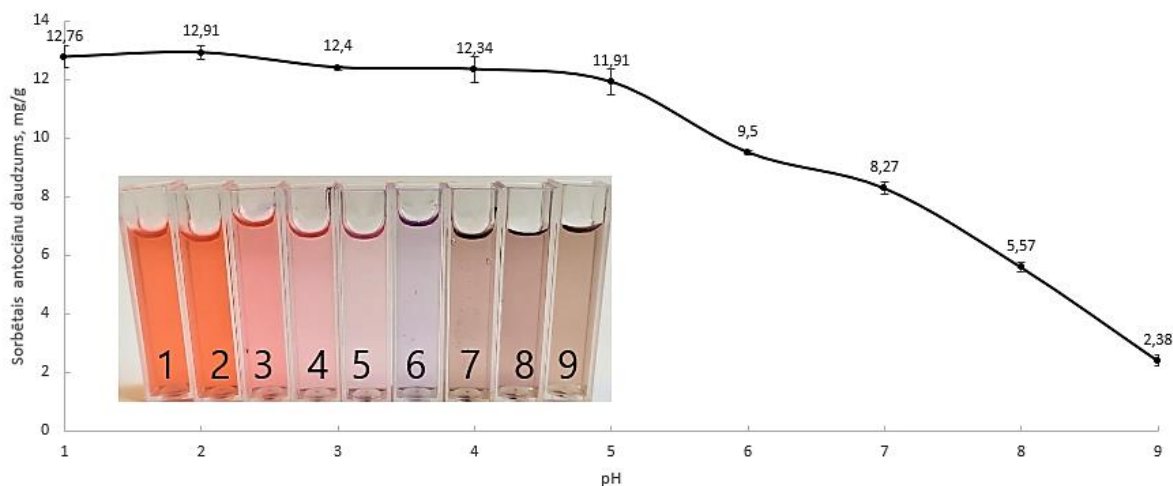
3.1. tabula

Aroniju antociānu šķīduma pH izmaiņas sorbcijas ietekmē

pH izejas šķīdumam	pH šķīdumam pēc sorbcijas	Izmaiņas
1,01	1,04	+0,39
2,00	2,05	+0,50
3,02	3,04	+0,38
4,00	4,22	+0,22
5,03	4,70	-0,33
6,05	5,40	-0,65
7,03	6,48	-0,55
8,01	7,21	-0,80
9,02	8,16	-0,86

Vislielākās pH izmaiņas tika konstatētas sārmainos vides apstākļos, pH intervālā no 8 līdz 9, savukārt vismazākās izmaiņas - skābos vides apstākļos, pH vērtību intervālā no 3 līdz 4. To varētu skaidrot ar to, ka māla minerāla paraugs (Montmorillonite K10) ražošanas procesā ir paskābināts līdz 2,5-3,5 pH (Sigma-Aldrich Corporation, 2014). Līdz ar to norādot, ka montmorilonīta māla minerālam ir salīdzinoši liela noturība pret apkārtējās vides pH izmaiņām jeb buferkapacitāte.

Rezultāti, kas iegūti aroniju antociānu sorbcijai atkarībā no šķīduma pH ir attēloti 3.4. attēlā. Visaugstākā aroniju antociānu sorbcijas kapacitāte tika sasniegta skābā vidē, pH vērtību intervālā no 1 līdz 5, kad dominējošā antociānu forma ir pozitīvi lādēta. Šķīduma pH vērtībai kļūstot augstākai par 6, antociānu sorbcijas kapacitāte strauji samazinās. Vislabāk antociānu savienojumus montmorilonīta māla minerāls spēj saistīt, kad šķīduma pH ir 2 (attiecīgi sorbētais antociānu daudzums 12,91 mg/g). Visaugstākā sorbcijas kapacitāte novērojama tieši pie zemākām pH vērtībām, jo māla minerāls ir negatīvi lādēts un visefektīvāk sorbē antociānus, kad tie ir pozitīvi lādēti un atrodas flavīlija jona formā (visstabilākā forma). Pie augstākām pH vērtībām flavīlija jonu daudzums būtiski samazinās un antociāni kļūst negatīvi lādēti, līdz ar to antociāni kļūst nestabilāki un notiek to degradēšanās (Wilska-Jeszka 2007; Brat et al. 2008; Jung et al. 2020).

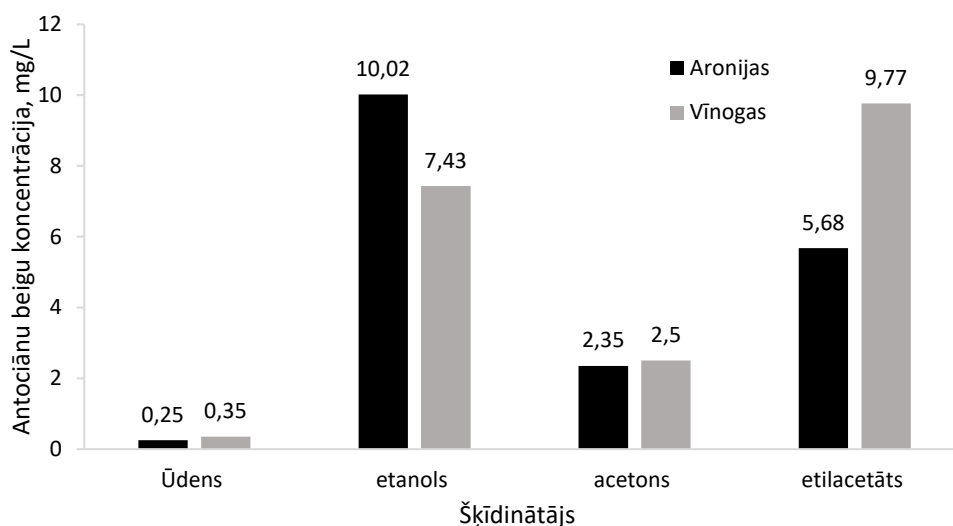


3.4. attēls. Aroniju antociānu sorbcija atkarībā no šķīduma pH (antociānu šķīduma sākuma koncentrācija 25 mg/L, māla minerāla iesvars 0,1 g, istabas temperatūra, sorbcijas ilgums 24h)

Papildus tika novērota aroniju antociānu šķīduma krāsas izmaiņas izmainot vides pH, jo pH ir viens no galvenajiem faktoriem, kas ietekmē antociānu krāsu. Pie zema vides pH 1- 2, antociānu izejas šķīduma krāsa tika iegūta koši sarkana, pateicoties augstam flavilija jonu daudzumam. pH vērtībai esot robežā no 3 līdz 5, samazinājās sarkanās krāsas intensitāte, kas skaidrojama ar to, ka paaugstinoties vides pH antociāniem būtiski sarūk flavilija katjona un hinoidālās bāzes daudzums (Wilska-Jeska 2007; Belitz et al. 2009). Pie pH 6 aroniju antociānu šķīduma krāsa kļuva zila (Glover, Martin 2012). Līdzīgos pētījumos, kur tika pētīta sakarība starp šķīduma vides pH un antociānu krāsu, pH vērtību intervālā no 7 līdz 11 tika novērota izteikti zila krāsa (Munawaroh 2017). Autora veiktajā pētījumā sārmainos vides apstākļos, pie pH vērtībām 8 un 9, antociānu izejas šķīdumu savienojumi kļuva dzeltenbrūni, bet savienojumā ar māliem ieguva zilganu nokrāsu, kas varētu būt saistīta ar  $Al^{3+}$  jonu iedarbību, kuru klātbūtnē kompleksi iegūst zilu krāsu (Belitz et al. 2009). Līdzīga dzeltebrūna krāsa pie augsta šķīduma pH tika iegūta Chen et al. (2020) pētījumā, kur tika pētīts celulozes-sarkano kartupeļu antociānu organokompleksa krāsas izmaiņas pie dažādiem vides pH.

### 3.2 Aroniju antociānu desorbcijas izpēte

Aroniju antociānu desorbcijai tika izvēlēti vairāki šķīdinātāji, kā destilēts ūdens, koncentrēts etanols, acetons un etilacetāts. Kā jau iepriekš darbā tika pieminēts, tad šķīdinātāja izvēlei ir ļoti liela nozīmē ķīmiskajās reakcijās, jo šķīdinātāja izvēle var būtiski ietekmēt gala produkta iznākumu. Pēc iegūtajiem datiem, var secināt, ka vislielākā antociānu desorbcija ir tad, ja par šķīdinātāju tiek izmantots etanols (3.5 attēls).



3.5.attēls. Aroniju antociānu desorbciņa atkarībā no šķīdinātāja (montmorilonīta-antociānu organokompleksa iesvars 0,1g, istabas temperatūra, desorbciņas ilgums 24h, pH 3,5)

Tieši tāpēc etanols ir viens no visbiežāk izmantotajiem šķīdinātājiem antociānu ekstrakcijas procesā, lai iegūtu pēc iespējas lielāku antociānu saturu (Cacace and Mazza 2003; Awika et al. 2005). Pētījumā iegūtie rezultāti norāda arī uz to, ka izmantojot acetonu, antociānu koncentrācija ir aptuveni 2–4 reizes mazāka, nekā desorbciņā izmantojot etanolu. Viszemākā antociānu koncentrācija tika iegūta par šķīdinātāju izvēloties destilētu ūdeni, bet visaugstākā koncentrācija etanola gadījumā. Starp izmantotajiem antociāniem, salīdzinoši zemāka desorbciņa (izņemot etanolu) tika novērota aroniju antociāniem. Tā kā aroniju antociānu koncentrāciju desorbciņas vērtības bija salīdzinoši zemas robežās 0,25 – 10,02 mg/L un paraugu krāsa pēc desorbciņas vizuāli nemainījās, var pieņemt, ka antociāni ir stabilizēti māla struktūrā un/vai uz tā virsmas (3.6. attēls).



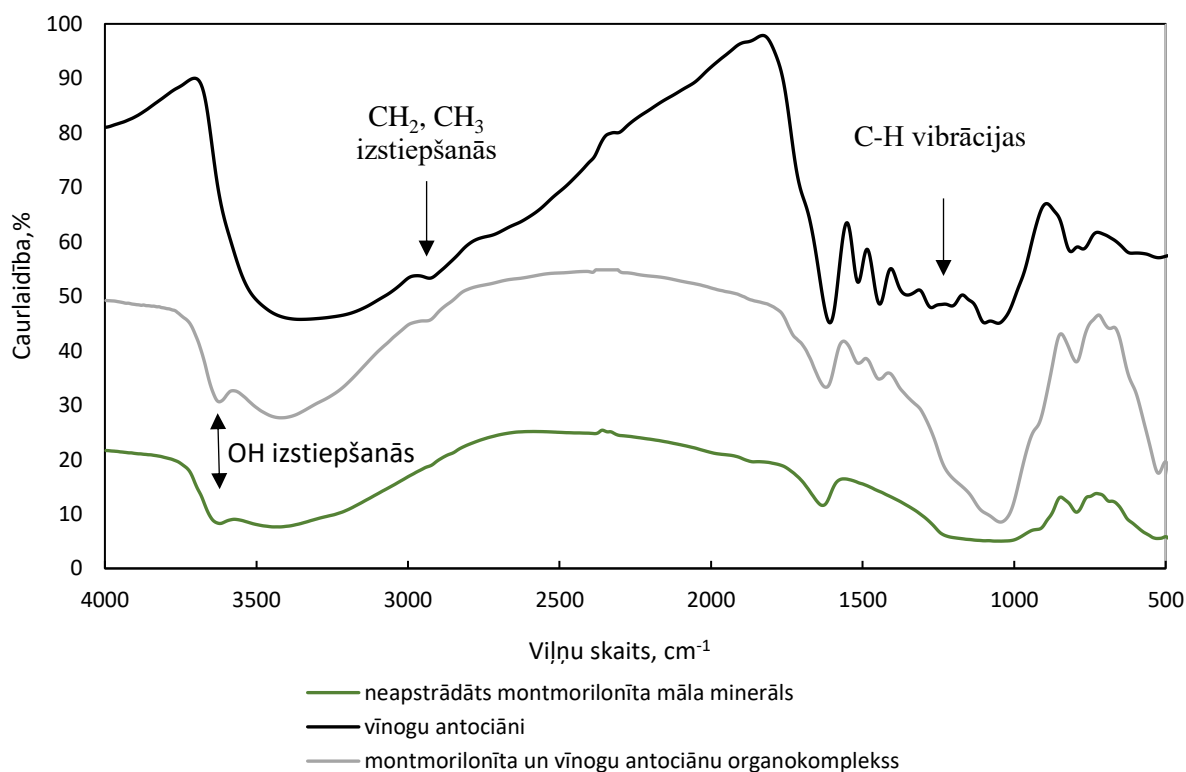
3.6 attēls. Aroniju antociānu paraugi pēc desorbciņas ar dažādiem šķīdinātājiem

Līdzīgi rezultāti par šķīdinātājiem un to ietekmi uz antociānu koncentrāciju tika iegūti Linarda Kļaviņa maģistra darbā, kur tika pētīta dažādu šķīdinātāju izvēle ekstrakcijas procesā, lai varētu iegūtu pēc iespējas labāku ekstraktvielu iznākumu un efektīvāku antociānu

ekstrahēšanas metodi (Kļaviņš 2017). Lai labāk izprastu desorbcijas procesus un spēju stabilizēt antociānus māla minerālā ir nepieciešami turpmāki pētījumi. Nākotnes pētījumos varētu izvēlēties vēl papildus dažādus citus šķīdinātājus, kā metanolu, acetonitrilu un pielietot citas desorbcijas metodes izmantojot, piemēram, ultraskaņu, kā Chemat et al. (2020) pētījumā par melleņu antociānu desorbciju.

### 3.3 Montmorilonīta un antociānu organokompleksu raksturojums

*Montmorilonīta, antociānu un to kompleksu funkcionālo grupu raksturojums.* Izmantojot Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrometrijas (FTIS) metodi, tika analizētas montmorilonīta māla minerāla, vīnogu antociānu, kā arī montmorilonīta-antociānu organokompleksu funkcionālās grupas un strukturālās izmaiņas, kas attēlotas 3.7 attēlā.

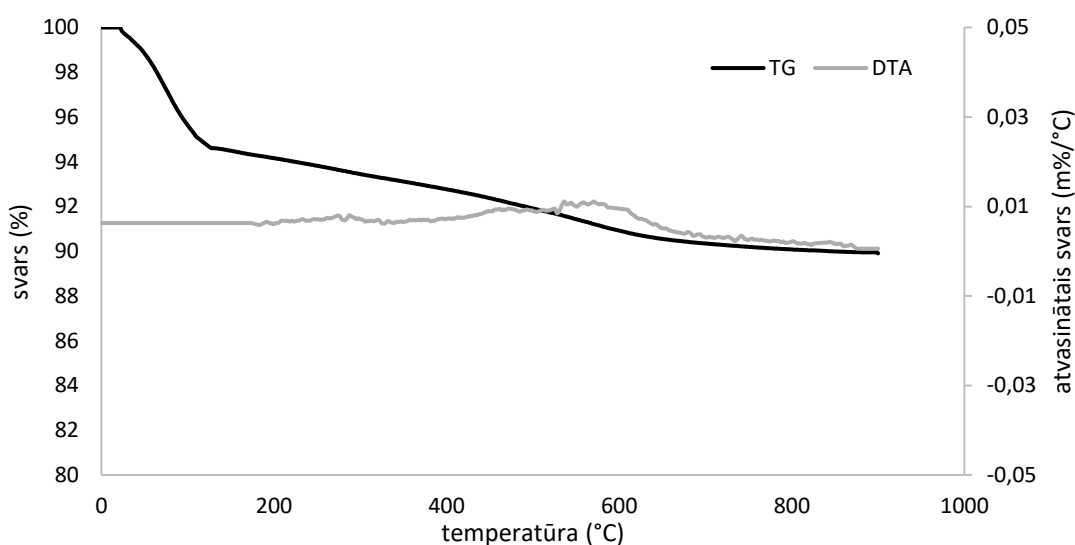


3.7 attēls. FTIS spektru salīdzinājums neapstrādātam montmorilonītam, vīnogu antociāniem un montmorilonīta-antociānu organokompleksam

Salīdzinot neapstrādātu montmorilonīta māla minerālu ar montmorilonīta-vīnogu antociānu organokompleksu, var novērot jaunus funkcionālo grupu signālus, līdz ar to var secināt, ka notikušas izmaiņas molekulu struktūrā. Neapstrādātam montmorilonīta māla minerālam un montmorilonīta-antociānu organokompleksam pie 3630 cm<sup>-1</sup> vērojams gaismas absorbcijas maksimums, kas ir raksturīgi illīta un smektītu minerālu grupām (OH izstiepšanās

Al-OH un Si-OH), pie 914  $\text{cm}^{-1}$  (Al-Al-OH izstiepšanās) un pie 1034  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si izstiepšanās) (Wang et al. 2019). Visiem analizētajiem paraugiem pie atzīmes 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$ , vērojams maksimums, kas norāda uz ūdens klātbūtni. Tas varētu būt saistīts ar to, ka KBr saista gaisa mitrumu, līdz ar to, šis maksimums varētu arī nenorādīt konkrēti uz ūdens klātbūtni antociānos un mālos. Montmorilonīta-vīnogu antociānu organokompleksam un vīnogu antociāniem pie 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  vērojams izteikts absorbcijas maksimums, kas saistīts ar C-H gredzena vibrācijām un pie 1600  $\text{cm}^{-1}$  C=C aromātiskā gredzena izstiepšanos. Vīnogu antociānu paraugam ir izteiktas antociāniem raksturīgās hidroksilgrupas, alkānu grupas un aromātiskās grupas. Pie 3100-3400  $\text{cm}^{-1}$  (OH izstiepšanās) novērojama ciandīna absorbcija. Pie 2930-2900  $\text{cm}^{-1}$  vērojamais maksimums ir saistīts ar asimetriskās un simetriskās C-H alifātiskās saites stiepšanos metilgrupā ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), pie 1330  $\text{cm}^{-1}$  fenolu C-O deformācija un pie 675-870  $\text{cm}^{-1}$  C-H aromātiskās saites izmaiņas (Ayvaz et al. 2016; Munawaroh et al. 2017; Wang et al. 2019). Līdzīgi rezultāti par montmorilonīta, antociānu un to kompleksu funkcionālo grupu raksturojumu tika iegūti arī Wang et al. (2019) veiktajā pētījumā, kur montmorilonīta māla minerāli tika pārklāti ar zīdkoka ogu antociāniem.

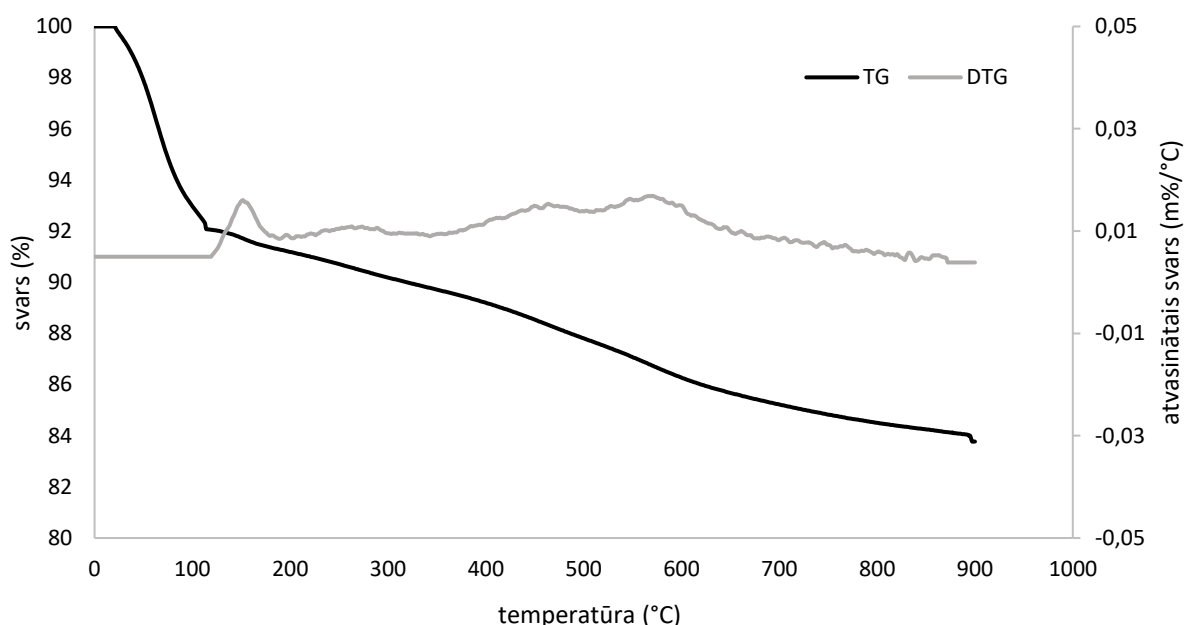
*Montmorilonīta un montmorilonīta-antociānu organokompleksu termogravimetriskā analīze.* Analīzes laikā inertā atmosfēras režīmā tiek fiksētas parauga masas izmaiņas atkarībā no temperatūras izmaiņām. Šīs metodes pamatā ir trīs ļoti precīzi parametru mērījumi: temperatūra, masa un temperatūras izmaiņas (Kļaviņš et al. 2020). Ar termogravimetriskās analīzes metodi tika iegūta DTA (diferenciālā termiskā analīze) (3.8 attēls, līnija pelēkā krāsā) un TGA (termogravimētrijas analīze) (3.8 attēls, līnija melnā krāsā) līknes, kuras vizuāli demonstrē masu procentos atkarībā no konkrētās temperatūras.



3.8. attēls. TG un DTA līknes neapstrādātam montmorilonītam

Kā redzams attēlā 3.8 neapstrādātam montmorilonītam ir izteikts masas zudums, kad temperatūra tiek paaugstināta no 24°C līdz 100°C. Šajā posmā tiek zaudēti aptuveni 5% no svara, jo no māla minerāla izdalās absorbētās ūdens molekulas, noris endotermisks process – dehidratācija (Domka, Kozak 2004). Temperatūras intervālā no 500°C līdz 800°C smektīta tipa māliem, pie kuriem pieder arī montmorilonītam sāk notikt strukturālo hidroksilgrupu sadalīšanās jeb montmorilonīta dehidroksilācija, kas konkrētajā paraugā tika arī novērota.

Termogravimetrijas analīze tika veikta arī montmorilonīta-aroniju antociānu organokompleksam, lai izpētītu kāda ir temperatūras ietekme uz konkrēto organokompleksu (skatīt 3.9. attēlu).



3.9. attēls. TG un DTA līknes montmorilonīta-aroniju antociānu organokompleksam

Pirmais izteiktais masas zuduma posms TG līknei ir temperatūrai paaugstinoties no 24°C līdz 100°C, kas saistīts ar ūdens iztvaikošanu. Intervālā 100° - 900 °C tiek novērots vienmērīgs masas zudumus paaugstinoties temperatūrai. Vairāki signāli tika novēroti intervālā 200-600°C, kas varētu liecināt par organisko savienojumu klātbūtni un sadalīšanos paraugā (Langier-Kuznisrowa 2002). Termogravimetrijas analīzes laikā iegūtie rezultāti liecina, ka aroniju antociāni ir veiksmīgi sorbēti uz montmorilonīta māla minerāla, par ko liecina pīķu intensitātes izmaiņas. Līdzīgi termogravimetriskās analīzes rezultāti tika novēroti arī Martas Jemeljanovas bakalaura darbā, kur dažādi humusvielu paraugi tika sorbēti uz vairākiem māla minerāliem (Jemeljanova 2019).

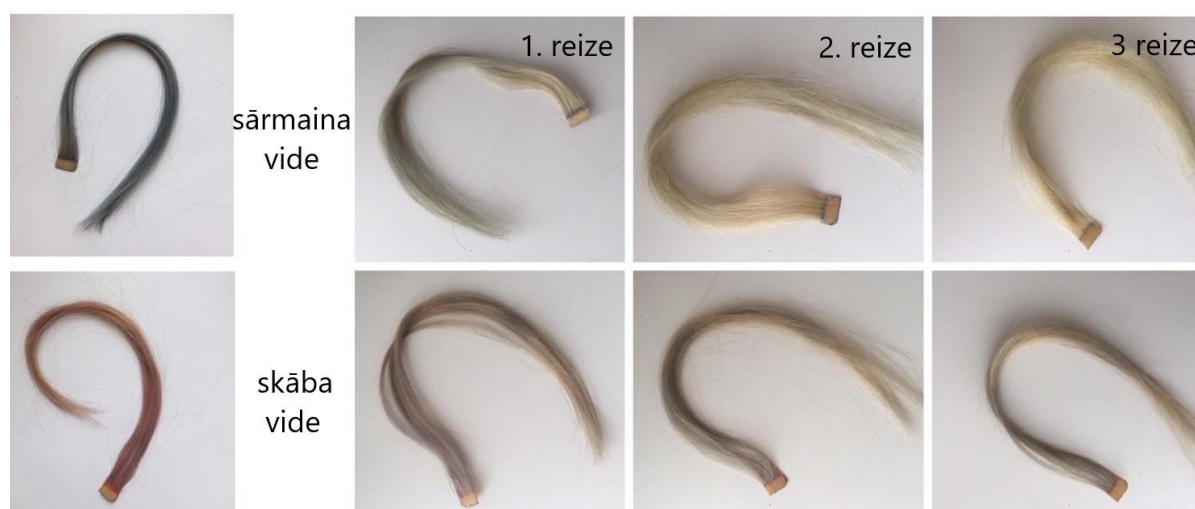
### 3.4 Montmorilonīta-antociānu organokompleksu pielietojums matu krāsās

Bakalaura darba pētījuma ietvaros tika pētīta montmorilonīta-aroniju antociānu organokompleksa izmantošanas potenciāls un efektivitāte, kā krāsas pigmentam uz gaišiem, nekrāsotiem cilvēku matiem. Pēc antociānu uzklāšanas uz matiem un izmazgāšanas ar ūdeni, tika novērota izteiktas krāsas izmaiņas matu šķipsnām antociānu ietekmes rezultātā (3.10 attēls).



3.10. attēls. Ar montmorilonīta-aroniju antociānu organokompleksu krāsotās matu šķipsnas (no kreisās uz labo pusi: dabīga matu šķipsna, krāsota matu šķipsna sārmainā vidē, krāsota matu šķipsna skābā vidē)

Pēc iegūtajiem rezultātiem tika secināts, ka izmantojot montmorilonīta-aroniju antociānu organokompleksus, sekmīgi var iekrāsot dabiskus matus, iegūstot salīdzinoši intensīvu krāsojumu zilā un koši rozā krāsā (3.10 attēls). Lai pārbaudītu matu krāsas noturību mati vairākas reizes tika mazgāti ar matu šampūnu (3.11 attēls).



3.11 attēls. Antociānu krāsas noturība pēc katras mazgāšanas reizes

Pēc mazgāšanas ar šampūnu tika novērots, ka matu krāsas intensitāte samazinās ar katru mazgāšanas reizi, pēc ceturtais reizes krāsa vairs nebija manāma. Noturīgāka krāsas intensitāte tika konstatēta šķipsnai, kura tika krāsota skābā vidē. Papildus tika novērots, ka šķipsna, kas sākotnēji bija koši rozā krāsā pēc mazgāšanas ieguva vairāk zilgani/violetu nokrāsu, nesaglabājot koši rozā krāsas intensitāti. Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka matiem dabiskais vides pH ir 7, kurā antociāni ir negatīvi lādēti un zilā krāsā. Šāda tipa matu krāsu varētu pieskaitīt pie īslaicīgām matu krāsām, kuru noturība ir līdz 3 mazgāšanas reizēm, taču var saglabāties matos arī ilgāk, atkarībā no matu porainības (Benohoud et al. 2018). Tālākajos pētījumos varētu skatīt krāsas intensitāti atkarībā no antociānu koncentrācijas, līdzīgi kā Līdsas Universitātes izstrādātajā pētījumā, kur uz matiem tika uzklāti upeņu antociāni, dažādās koncentrācijās, līdz ar to iegūstot vēl lielāku krāsas noturību pēc vairākām mazgāšanas reizēm (Benohoud et al. 2018).

## SECINĀJUMI

- Montmorilonīta-antociānu organokompleksu sintēzi ietekmē antociānu veids un izmantotais māla minerāla daudzums. No pētītajiem antociāniem, augstāku sorbciju nodrošina aroniju ogu antociānu izmantošana.
- Šķīduma pH un temperatūra būtiski ietekmē antociānu sorbciju uz montmorilonīta un pētījumā noteikti optimālie sorbcijas apstākļi.
- Montmorilonīta-antociānu organokompleksu stabilitātes (antociānu desorbcijas) pētījums pierāda iegūto kompleksu augstu stabilitāti, pie kam zemākā desorbcija raksturīga aroniju antociāniem. Pamatojoties uz to, ka krāsas intensitāte paraugiem nemainījās, var secināt, ka antociāni ir veiksmīgi stabilizēti māla minerāla struktūrā.
- Montmorilonīta-antociānu organokompleksi uzskatāmi par jaunu kompozītmateriālu grupu ar potenciāli plašu pielietojumu dažādās jomās.

Pētījuma praktisko daļu nākotnē ir iespējams paplašināt ar rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes (XRD) datiem, kas būtu uzrādījuši vai antociānu sorbcija notiek māla minerāla starpslāņu telpā vai uz tā virsmas, kā arī paplašinot montmorilonīta-antociānu organokompleksu pielietošanas iespēju izpēti.

## PATEICĪBAS

Autore vislielāko pateicību izsaka darba vadītājai *M.Sc.* Rūtai Ozolai-Davidānei un darba konsultantam *Dr.habil.chem.*, prof. M.Kļaviņam par ieguldīto laiku un vērtīgajiem padomiem bakalaura darba tapšanā. Izsaku lielu pateicību *B.Sc.* Mārcim Mežulim, *M.Sc.* Linardam Kļaviņam un Laurim Arbidanam par konsultācijām, ieteikumiem un padomiem, kas palīdzēja bakalaura darba izstrādei.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

### Publicētie avoti

- Albuquerque, B. R., Barros, L., Ferreira, L., Oliveira B., Pinela, J. 2020. Anthocyanin-rich extract of jaboticaba epicarp as a natural colorant: Optimization of heat- and ultrasound-assisted extractions and application in a bakery product. *Food Chemistry*, 316. 126364.
- Ananga, A. Georgiev, V., Tsoleva, V. 2014. Recent Advances and Uses of Grape Flavonoids as Nutraceuticals. *Nutrients*. 391–415.
- Ayvaz, H., Bozdogan, A., Giusti, M., Mortas, M., Gomez, R., & Rodriguez-Saona, L. 2016. Improving the screening of potato breeding lines for specific nutritional traits using portable mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Food Chemistry*, 211, 374-382.
- Awika, J. M., Rooney, L. W., Waniska, R. D. 2005. Anthocyanins from black sorghum and their antioxidant properties. *Food Chemistry*, 90(1–2), 293–301.
- Askari, G., Bari, M. R., Homayoonaf, M., Khani, M., Kiani H., Mousav M.S. 2018. The use of an innovative inverse numerical modeling method for the evaluation and parameter estimation of barberry anthocyanins ultrasound assisted extraction. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 33, 1-11.
- Baydar, N. G., Ozkan, G., Sagdic, O. 2004. Total phenolic contents and antibacterial activities of grape (*Vitis vinifera* L.) extracts. *Food Chemistry*. 15(5), 335–339.
- Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P. 2009. *Food Chemistry*. 4th revised and extended Edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Bergaya, F., Lagaly, G. 2006. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (eds.) Handbook of Clay Science*. Amsterdam, Elsevier, 1-18.
- Brat, P., Tourniaire, F., Amiot-Carlin M.J. 2008. Stability and Analysis of Phenolic Pigments. *Socaciu, C. (ed.) Food Colorants. Chemical and Functional Properties*. Boca Raton, CRC Press. 71-86.
- Bom, S., Jorge, J., Ribeiro, H.M., Marto, J. 2019. A step forward on sustainability in the cosmetics industry. *Journal of Cleaner Production*, 225, 270-290.
- Cacace, J. E., Mazza, G. 2003. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering*, 59(4), 379–389.
- Cantrill, V., Benohoud, M., Rose, P., Rayner, C., Tidder, A. 2018. Application of Anthocyanins from Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Fruit Waste as Renewable Hair Dyes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66 (26), 6790–6798.

- Carretero M.I. 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*. 21(3-4), 155-163.
- Carretero M.I., Pozo M. 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science*. 46, 73.-80.
- Carretero M.I., Pozo M. 2010. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries. Part II. Active ingredient. *Applied Clay Science* .47, 171.-181.
- Chandrasekhar S., Ramaswamy S. 2006. Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins. *Applied Clay Science* .33, 269.-277.
- Chatham, L., Howard, J., Juvik, J. 2020. A natural colorant system from corn: Flavone-anthocyanin copigmentation for altered hues and improved shelf life. *Food Chemistry*, 311, 125734.
- Chen, S., Gao, L., Peng, L., Yan, S., Wang, S., Wu, M., 2020. Development of pH indicator and antimicrobial cellulose nanofibre packaging film based on purple sweet potato anthocyanin and oregano essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 271-280.
- Chematb F., Hana, Y., Lia, D., Showc P.L.,Taoa, Y., Wua, Y. 2020. Insight into mass transfer during ultrasound-enhanced adsorption/ desorption of blueberry anthocyanins on macroporous resins by numerical simulation considering ultrasonic influence on resin properties. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122530.
- Choi, I., Lee, J.Y., Lacroix, M., Han, J. 2017. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food Chemistry*. 218(1), 122-128.
- Cho, M.J.; Howard, L.R.; Prior, R.L.; Clark, J.R. 2004. Flavonoid glycosides and antioxidant capacity of various blackberry, blueberry and red grape genotypes determined by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 84(13), 1771-1782.
- Chen, P., Chu, S., Chiou, H., Kuo, W., Chiang, C., Hsieh, Y. 2006. Mulberry anthocyanins, cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-glucoside, exhibited an inhibitory effect on the migration and invasion of a human lung cancer cell line. *Cancer Letters*, 235(2), 248–259.
- Clifford, M.N., Brown, J.E. 2005. Dietary flavonoids and health—broadening the perspective. *Flavonoids: Chemistry, biochemistry and applications*. Boca Raton, CRC Press, 319-370.
- Domka, L., Kozak, M. 2004. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 441–445.

- Espín, J.C., Soler-Rivas, C., Wichers, H.J., Garica-Viguera, C. 2000. Anthocyanin-Based Natural Colorants: A New Source of Antiradical Activity for Foodstuff. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 1588-1592.
- Falleh, H.; Ksouri, R.; Lucchessi, M. E.; Abdelly, C.; Magné, C. 2012. Ultrasound-Assisted Extraction: Effect of Extraction Time and Solvent Power on the Levels of Polyphenols and Antioxidant Activity of *Mesembryanthemum edule* L. Aizoaceae Shoots. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 11, 243-249.
- Giusti, M.M., Jing, P. 2008. Anthocyanins in Foods: Occurrence and Physicochemical Properties. Socaciu, C. (ed.) *Food Colorants. Chemical and Functional Properties*. Boca Raton, CRC Press.
- Giusti, M. M., Wrolstad, R. E. 2003. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14(3), 217-225.
- Glover, B.J., Martin, C. 2012. Anthocyanins. *Current Biology*. 22(5), 147-150.
- Gamoudi, S., Srasra E., 2018. Green synthesis and characterization of colored Tunisian clays: Cosmetic applications. *Applied Clay Science*, 165, 17-21.
- Gramza-Michałowska A., Sidor A. 2019. Black Chokeberry L-A Qualitative Composition, Phenolic Profile and Antioxidant Potential. *Molecules*. 24(20), 3710.
- Guggenheim, S., Martin, R.T. 1995. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*. 43 (2), 255-256.
- Gutiérrez, T.J., Ponce, A.G., Alvarez, V.A. 2017. Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials. *Materials Chemistry and Physics*. 194, 283-292.
- Handa, S.S., Khanuja, S.P.S., Longo, G., Rakesh, D.D. 2008. Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants. *International centre for science and high technology*. 19 – 25.
- He, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, R.L., Theng, B.K.G., Bergaya, F. 2014. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*. 100, 22–28.
- Hong, H.T., Netzel, M.E., O'Hare, T.J. 2020. Optimisation of extraction procedure and development of LC–DAD–MS methodology for anthocyanin analysis in anthocyanin-pigmented corn kernels. *Food Chemistry*, 319, 126515.
- Junga, Y.K., Jooa, K.S., Kima, Y.R., Rhob, S.J. 2020. pH-dependent antioxidant stability of black rice anthocyanin complexed with cycloamylose. *Food Science and Technology*. 129, 109474.

- Kellogg, J., Wang, J., Flint, C. et al. 2010. Alaskan Wild Berry Resources and Human Health under the Cloud of Climate Change. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58, 3884-3900.
- Kļaviņš, M., Porshnov, D., Ozols, V. 2020. Thermogravimetric analysis as express tool for quality assessment of refuse derived fuels used for pyro-gasification, *Environmental Technology*, 41, 29–35.
- Koskela, A.K.J., Anttonen, M.J., Soininen, H.T., Saviranta, N.M.M., Auriola, S., Julkunen-Titto, R., Karjalainen, R.O. 2010. Variation in the anthocyanin concentration of wild populations of crowberries (*Empetrum nigrum L. subsp. Hermaphroditum*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 1286-1291.
- Kuršs, V., Stinkule, A. 1972. Māli Latvijas zemes dzīvēs un rūpniecībā. Rīga, Izdevniecība Liesma.
- Lagaly G. 2005. From Clay Mineral Crystals to Colloidal Clay Mineral Dispersions. *Institute of Inorganic Chemistry*. 518 – 600.
- Lakevics, V., Rupulis, A., Berzina-Cimdina, L. 2011. Latvijas mālu sorbtīvās īpašības un pētījumi mālu inovatīvam pielietojumam. *Material Science and Applied Chemistry*. 24, 20-25.
- Langier-Kuzniarowa, 2002. Thermal Analysis of Organo-Clay Complexes. *Yariv, S., Cross, H. (eds.) Organo-Clay Complexes and Interactions*. New York, Marcel Dekker, Inc., 273-345.
- Mercadante, A.Z., Bobbio, F.O. 2008. Anthocyanins in Foods: Occurance and Physiochemical Properties. *Socaciu, C. (ed.) Food Colorants. Chemical and Functional Properties*. Boca Raton, CRC Press.
- Meunier, A. 2005. *Clays*. Berlin, Springer-Verlag.
- Meunier, A., Velde, B., 2004. *Illite*. Berlin, Springer-Verlag, 286.
- Mohan, D., Pittman, C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1),1–53.
- Muller, E., Berger, R., Blass E., Sluyts, D., Pfennig, A. 2008. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Liquid–Liquid Extraction Equipment*. Wiley-VCH Verlag.
- Munawaroh, M., Ramelan, H., Wahyuningsih, S., Wartono, A., Wulandari, L. 2017. The Effect of pH and Color Stability of Anthocyanin on Food Colorant. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 193(1).012047/1–012047/9.
- Liu, J., Mundo, M., Muriel, L., Tan, Y., Zhou, H., 2020. Protection of anthocyanin-rich extract from pH-induced color changes using water-in-oil-in-water emulsions. *Journal of Food Engineering*, 254, 1-9.

- Murray, H.H. 2007. *Applied clay mineralogy: Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*. Developments in Clay Science, 2. Amsterdam, Elsevier.
- Mustafa F. 2018. Chemical and Biological Sensors for Food-Quality Monitoring and Smart Packaging. *Foods*, 7, 168,137–146.
- Naczki, M.; Shahidi, F. 2006. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*.41(5), 1523-1542.
- Natolino, A., Porto, C. 2018. Extraction kinetic modelling of total polyphenols and total anthocyanins from saffron floral bio-residues: Comparison of extraction methods. *Food Chemistry*, 258, 137-143.
- Niculescu, V., Paun N. 2011. Isolation, purification and biological properties of anthocyanins.(Report). *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*. 14(1), 101.
- Nikodemus, O., Kārklīņš, A., Kļaviņš, M., Melecis, V. 2008. *Augsnes ilgtspējīga izmantošana un aizsardzība*. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds.
- Ogawa, M., Takee, R., Okabe, Y., Seki, Y. 2017. Bio-geo hybrid pigment; clay-anthocyanin complex which changes color depending on the atmosphere. *Dyes and Pigments*. 139, 561-565.
- Park, Y., Ayoko, G.A., Kurdi, R., Horváth, E., Kristóf, J., Frost, R.L. 2013. Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 406, 196–208.
- Prietto, L., Mirapalhete, T.C., Pinto, V.Z., Hoffmann, J.F., Vanier, N.L., Lim, L.T., Guerra Dias, A.R., da Rosa Zavareze, E. 2017. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. *LWT- Food Science and Technology*. 80, 492-500.
- Ramelan H., Munawaroh M., Wahyuningsih, S., Wartono A., Wulandari L. 2017. The Effect of PH and Color Stability of Anthocyanin on Food Colorant. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 193, 12047.
- Ribeiro, H.L., de Oliviera, A.V., de Brito, E.S., Ribeiro, P.R.V., Souza Filho, M.M., Azeredo, H.M.C. 2018. Stabilizing effect of montmorillonite on acerola juice anthocyanins. *Food Chemistry*, 245, 966-973.
- Rose P., Benohoud M., Blackburn R. S., Cantrill V., Rayner C. M., Tidder A. 2018. Application of anthocyanins from blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) fruit waste as renewable hair dyes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66 (26), 6790–6798.
- Schulze, D.G. 2005. Clay minerals. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Hillel, D. (eds.) Boston, Elsevier /Academic Press, 246-254.

- Sedmalis U., Šperberga I., Sedmale G. 2002. *Latvijas minerālās izejvielas un to izmantošana. Ar ievadu mineralogijā un petrogrāfijā*. Rīga, RTU izdevniecība, 94-125.
- Segliņš, V., Stinkule, A., Stinkulis, Ģ. 2013. *Derīgie izrakteņi Latvijā*. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds.
- Silva, P., Ferreira, S., Nunes, F.M. 2017. Elderberry (*Sambucus nigra L.*) by-products a source of anthocyanins and antioxidant polyphenols. *Industrial Crops and Products*. 95, 227-234.
- Shahidi, F., Naczki, M. 2004. *Phenolics in Food and Nutraceuticals*. Boca Raton, CRC Press.
- Shimizu, K., Higuchi, T., Takasugi, E., Hatamachi, T., Kodama, T., Satsuma, A. 2008. Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 284, 89–96.
- Stinkule, A. 2014. *Māli Latvijas zemes dzīlēs*. Rīga, RTU izdevniecība.
- Stinkule, A., Stinkulis, Ģ. 2013. *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds.
- Stuart, B.H. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Tarone, A. G., Cazarin, B. B. C., Marostica Junior, M. R. 2020. Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation. *Food Research International*, 133, 109092.
- Vecstaudža J.; Stunda-Zujeva A.; Irbe Z.; Bērziņa-Cimdiņa L. 2012 Komerčiālo kosmētisko mālu sastāvs un Latvijas mālu piemērotība lietojumam kosmētikā. *Material Science and Applied Chemistry*. 42-48.
- Veggi, P.C., Santos, D.T., Meireles, M.A.M. 2011. Anthocyanin extraction from Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins by different techniques: economic evaluation. *Procedia Food Science*. 1, 1725-1733.
- Viseras C., Aguzzi C., Cerezo P. 2007. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science*, 36, 37.-50.
- Zhanga, H.F., Yangb, X.H., Wangc, Y. 2011. Microwave assisted extraction of secondary metabolites from plants: Current status and future directions. *Trends in Food Science & Technology*, , 22, 680 - 684.
- Zhao, G., Wu, X., Tan, X., Wang, X. 2011. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *The Open Colloid Science Journal*, 4, 19-31.
- Xie, L., Su, H., Sun, C., Zheng, X., Chen, W. 2018. Recent advances in understanding the antiobesity activity of anthocyanins and their biosynthesis in microorganisms. *Trends in Food Science & Technology*. 72, 13-24.
- Wang, L., Weller, C.L. 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology*. 82(3), 271-275.

Wang L. 2019. Ethylene-vinyl Alcohol Copolymer-Montmorillonite Multilayer Barrier Film Coated with Mulberry Anthocyanin for Freshness Monitoring. *Chemicals & Chemistry*, 1689, 13268–13276.

Wilksa-Jeszka, J. 2007. Food Colorants. *Sikorski, Z.E. (ed). Chemical and Functional Properties of Food Components*. Third Edition. Boca Raton, CRC Press.

### **Nepublicētie avoti**

Jemeljanova, M. 2019. Māla minerālu un humusvielu kompozītmateriālu sintēze, fizikāli ķīmiskās īpašības un pielietojums. Bakalaura darbs. Ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Latvijas Universitāte.

Kļaviņš, L. 2017. Polifenoliem bagātu ekstraktu iegūšana no *Vaccinium* ģints ogu spiedpaliekām, to izpēte un bioloģiskās aktivitātes raksturošana. Maģistra darbs. Bioloģijas fakultāte, Latvijas Universitāte.

[Lightening the clay](https://gsoil.wordpress.com/tag/soil-genesis/). 2014. Sk. 05.01.2020. Pieejams <https://gsoil.wordpress.com/tag/soil-genesis/>

Māla nozares rokasgrāmata. 2011. Sk. 26.05.2020. Pieejams <http://www.apesnovads.lv/wpcontent/uploads/2012/03/M%C4%81la-nozares-rokasgr%C4%81mata.pdf>

Merriman R.J., Highley D.E., Cameron D.G. 2003. *Definition and characteristics of very-fined grained sedimentary rocks: clay, mudstone, shale and slate*. – Nottingham, British Geology Survey, 2003. – 22.

Nikolajeva V., Mutere O. 2013. Māls – izejmateriāls mikroorganismu biotehnoloģijai. *Vietējo resursu (zemes dzīļu, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana - jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes), Valsts pētījumu programma, 2010-2013*. Rīga, Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts. 46.-50.

Red grape polyphenols. Sk. 07.05.2020. Pieejams <http://www.grapsud.com/en/our-products/nutraceuticals/red-grap-polyphenols>

Sigma-Aldrich Corporation. 2014. Drošības datu lapa. Montmorillonite K 10. Sk. 10.05.2020. Pieejams <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/281522?lang=en&region=LV>

Švinka, V., Švinka R., Cimmers, A. 2013. *Augsti poraina šūnu keramika no Latvijas izejvielām un to alternatīva izmantošana*. Valsts pētījumu programma, Rīga, Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts. 35.-39.

Top 10 Emerging Technologies of 2019. Insight Report. 2019. World Economic Forum. Sk. 10.04.2020. Pieejams

[http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_Top\\_10\\_Emerging\\_Technologies\\_2019\\_Report.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_Top_10_Emerging_Technologies_2019_Report.pdf)

Bakalaura darbs “Montmorilonīta-antociānu organokompleksi: fizikāli ķīmiskās īpašības un izmantošanas risinājumi” izstrādāts LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Aiga Salmiņa

\_\_\_\_\_  
paraksts

01.06.2020

\_\_\_\_\_  
datums

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Zinātniskais vadītājs *M.Sc.* Rūta Ozola-Davidāne

\_\_\_\_\_  
paraksts

\_\_\_\_\_  
datums

Recenzents: *Doc., Dr. geogr.* Juris Burlakovs

Darbs iesniegts Vides zinātnes nodaļas lietvedībā 2020.gada 1.jūnijā

Nodaļas lietvedis *Doc., Dr. geogr.* Inese Silamiķele

\_\_\_\_\_  
paraksts

\_\_\_\_\_  
datums

Noslēguma darba aizstāvēšanas rezultāti:

Bakalaura darbs aizstāvēts Dabaszinātņu bakalaura grāda Vides zinātnē akadēmisko studiju gala pārbaudījumu komisijas sēdē

..... protokola nr. ....  
gads, datums, mēnesis

vērtējums .....

Sekretārs: *Doc., Dr. geogr.* Oskars Purmalis

\_\_\_\_\_  
paraksts

\_\_\_\_\_  
datums