

RĪGAS TEHNISKĀS UNIVERSITĀTES OLAINES TEHNOLOĢIJU KOLEDŽA



**RTU**  
**OLAINES TEHNOLOĢIJU**  
**KOLEDŽA**

Astotā zinātniski praktiskā konference

**ĪSĀ CIKLA PROFESIONĀLĀS AUGSTĀKĀS IZGLĪTĪBAS**  
**STUDIJU PROGRAMMU ĪSTENOŠANA:**  
**PROBLĒMAS UN RISINĀJUMI**

---

7. zinātnisko rakstu krājums

## **Īsā cikla profesionālās augstākās izglītības studiju programmu**

### **īstenošana: problēmas un risinājumi**

Rīgas Tehniskās universitātes Olaines Tehnoloģiju koledžas astotās zinātniski praktiskās konferences rakstu krājums

Olainē, 2024.gada 31.oktobrī.

Rakstu krājumā apkopoti 2024.gada 31.oktobrī notikušās Rīgas Tehniskās universitātes Olaines Tehnoloģiju koledžas astotās zinātniski praktiskās konferences “Īsā cikla profesionālās augstākās izglītības studiju programmu īstenošana: problēmas un risinājumi” materiāli.

Rakstu krājumā atspoguļots autoru viedoklis, pieredze un informācijas apmaiņa, pētījumi, diskusija un perspektīvas, kā arī problēmas un to risinājumi īsā cikla profesionālās augstākās izglītības studiju programmu realizācijā. Rakstu autori ir Rīgas Tehniskās universitātes Olaines Tehnoloģiju koledžas, Rīgas Tehniskās universitātes un Latvijas Universitātes mācībspēki, ražošanas uzņēmumu pārstāvji un Rīgas Tehniskās universitātes Olaines Tehnoloģiju koledžas audzēkņi un absolventi.

Par rakstu saturu atbildīgi to autori.

Konferences organizācijas komiteja:

Inguna Granta – Mg.sc.educ., koledžas direktore

Uģis Rusmanis – Mg.env., direktora vietnieks studiju un pētniecības darbā

Ilze Apsīte – Mg.paed., studiju daļas vadītāja

Rīgas Tehniskās universitātes Olaines Tehnoloģiju koledža

T.Zeiferta iela 2, Olaine, Olaines novads, LV-2114

Tālrunis: +371 25623747

E-pasts: olainekoledza@otk.lv

ISBN 978-9934-8925-5-4

# SATURS

<b>IEVADS</b>	5
<b>DAIKONA UN TĀ SULAS STRUKTŪRMEHĀNISKO ĪPAŠĪBU IZMAIŅAS UZGLABĀŠANAS LAIKĀ</b> J.Pisarjonoka	6
<b>SKĀBĀ KRĒJUMA AR DAŽĀDU TĀUKU SATURU MIKROSTRUKTŪRAS, STRUKTŪRAS UN REOLOĢISKO ĪPAŠĪBU IZPĒTE</b> A.Jerjomenko	14
<b>DIGITĀLO MĀCĪBU LĪDZEKĻU IZSTRĀDES NEPIECIEŠAMĪBA</b> A.Jēgermane	23
<b>ROWANBERRIES (<i>SORBUS DOMESTICA</i>) AND BLACK CHOKEBERRIES (<i>ARONIA MELANOCARPA</i>) BY-PRODUCTS FOR VALUE ADDED PECTIN WITH MICROWAVE ASSISTED EXTRACTIONS</b> D.Konrade, P.Sivan, F.Vilaplana	28
<b>CIETĀS FĀZES MIKROEKSTRAKCIJAS UN GĀZU HROMATOGRĀFIJAS/MASSPEKTROMETRIJAS PIELIETOJUMS VĪNA GAISTOŠO SAVIENOJUMU ANALĪZĒ</b> J.Pisarjonoka, A.Dubrovskā, V.Nikolajenko	42
<b>PAAUGSTINĀTAS ACETONA KONCENTRĀCIJAS IETEKME UZ FARMACEITISKO NOTEKŪDĒŅU BIOLÓĢISKĀS ATTĪRĪŠANAS EFEKTĪVITĀTI</b> V.Smirnova, E.Strade, M.Neibergs, R.Kazulis	55
<b>AROMĀTISKO SAVIENOJUMU PROFILS DAŽĀDAS IZCELSMES MALTĀ KAFIJĀ</b> A.Jerjomenko, E.B.Komarova, D.Varslavāne	65
<b>ILGTSPĒJĪGAS IZGLĪTĪBAS MODEĻA PROTOTIPĒŠANA</b> A.Jēgermane	71

<b>NĀTRIJA KROSKARMELOZES KVALITĀTES NOTEIKŠANA, IZMANTOJOT EIROPAS UN JAPĀNAS FARMAKOPEJAS</b>	79
A.Vanaga	
<b>MIKROORGANISMU VEIDOTĀS BIOPLĒVES – IZAICINĀJUMI UN IEGUVUMI</b>	92
L.Žorža	
<b>A/S “OLAINFARM” PRODUKTU KVALITĀTES VADĪBAS SISTĒMAS NOVĒRTĒŠANA FENIBUT (AFV) UN NOOFEN (GZF) RAŽOŠANAS PIEMĒRĀ</b>	98
A.Vasiljeva	
<b>KLASISKI FERMENTĒTĀ KIMCHI “SPICY” UN REDĪSU KIMCHI “KRAUKŠĶĪGAIS DAIKONS” FIZIKĀLI-ĶĪMISKIE RĀDĪTĀJI UN TO IZMAIŅAS FERMENTĀCIJAS PROCESA LAIKĀ</b>	113
J.Pisarjonoka	
<b>ARONIJU (<i>ARONIA MELANOCARPA</i>) UN PĪLĀDŽU (<i>SORBUS DOMESTICA</i>) SULU RAŽOŠANAS BLAKUSPRODUKTI BIOLOĢISKI VĒRTĪGU VIELU EKSTRAKTIEM</b>	130
D.Konrāde, L.G.Šteina, R.Ļeontjeva	

## IEVADS

Šis kārtējais, nu jau pēc skaita septītais, koledžas Zinātnisko rakstu krājums nāk klajā laikā, kad turpinās Latvijas izglītības sistēmas pilnveidošana. 2024. gadā Rīgas Tehniskās universitātes Padomē apstiprināta Rīgas Tehniskās universitātes Olaines Tehnoloģiju koledžas (turpmāk – RTU OTK) stratēģija 2023. – 2027. gadam.

Stratēģijā definētā RTU OTK misija ir būt par izcilu sadarbības partneri, kas sagatavo jaunus speciālistus un potenciālos studentus ķīmijas, farmācijas, vides un biotehnoloģiju jomā. RTU OTK galvenās vērtības ir ilgtspējīga attīstība, kvalitāte, atvērtība un sadarbība, radošums, akadēmiska brīvība un motivācija izzināt un atklāt.

Jāatzīmē, ka pa šiem diviem gadiem, kas pagājuši kopš iepriekšējās konferences, arī izglītības sistēmas likumdošanā notikušas tik būtiskas izmaiņas, ka nu mums ir jāpārdēvē konference un rakstu krājums jaunā nosaukumā. Proti, 1. līmeņa profesionālās augstākās izglītības vietā koledžās tagad tiek sniegta tsā cikla profesionālā augstākā izglītība. Līdz ar to mūsu konference un rakstu krājums tagad saucas sekojoši: "Īsā cikla profesionālās augstākās izglītības studiju programmu īstenošana: problēmas un risinājumi".

Otrs svarīgs aspekts, kura gaismā notiek astotā konference un tiek izdots šis, septītais, Zinātnisko rakstu krājums, ir fakts, ka šogad aprit 60 gadi kopš RTU OTK kā mācību iestādes dibināšanas. Toreiz gan tās nosaukums bija Olaines 35. Pilsētas profesionāli tehniskā skola.

Rakstu krājumā apkopoti RTU OTK mācībspēku praktiskie pētījumi un to veikšanas laikā radušās atziņas. Jāatzīmē, ka šoreiz pārstāvēti arī ražošanas uzņēmumi (AS Grindeks) un lielās augstskolas un krājumā ir raksti par pētījumiem Rīgas Tehniskajā universitātē, Latvijas Universitātē un Latvijas Biozinātņu un tehnoloģiju universitātē. Tāpat nozīmīgs ir fakts, ka praktiskos pētījumus veikuši un savus rakstus ievietojuši arī vairāki koledžu absolvējušie un koledžā patlaban studējošie studenti, kuriem būs lieliska iespēja tikt pie savas pirmās publikācijas.

Ar šo konferenci un rakstu krājumu ir noslēgušies kārtējie divi zinātniskās pētniecības gadi, kas gan iesniegto rakstu skaita, gan to kvalitātes un apjoma ziņā ir bijuši daudzkārt produktīvāki par iepriekšējiem diviem. Šis fakts ir pierādījis RTU OTK akadēmiskā personāla pedagoģisko kompetenci un prasmi neapstāties pie paveiktā. Lai pietiek spēka, izturības, zināšanu un prasmju rezultatīvi darboties arī turpmāk, lai sagatavotu kvalificētus speciālistus un tādējādi veicinātu Latvijas ekonomisko izaugsmi un sabiedrības labklājību!

Konferences organizācijas komiteja

# DAIKONA UN TĀ SULAS STRUKTŪRMEHĀNISKO ĪPAŠĪBU IZMAIŅAS UZGLABĀŠANAS LAIKĀ

## CHANGES IN STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF DAIKON AND ITS JUICE DURING STORAGE

**Jeļena Pīsarjonoka**

Pētījums veikts LBTU Pārtikas institūtā

**daikons, mikrostruktūra, viskozitāte, cietība**

### IEVADS

Daikons jeb baltais redīss (*Raphanus sativus* var. *longipinnatus*) ir vērtīgs sakņaugšs, kuram ir zema kaloritāte, tas ir bagāts ar šķiedrvielām, vitamīniem, flavonoīdiem, fenoliem un glikozinolātiem, kas padara to par vērtīgu un funkcionālu pārtiku (Wu et al., 2022). Daikona sakni var ēst neapstrādātu vai izmantot kā izejvielu *Kimchi* ražošanā, līdz ar to ir svarīga daikona struktūra, lai iegūtu vēlamu gala produktu, kā arī daikona sula (neapstrādāta) satur daudz vērtīgu vielu. Mūsdienās īpašu vērtību ir ieguvušas fitoķīmiskās vielas, kuras lielākā koncentrācijā ir termiski neapstrādātu daikona šūnsulā (Matera et al., 2012). Redīsu *Kimchi* jeb *Kkakdugi* ir viens no populārākajiem *Kimchi* veidiem, kuru galvenā sastāvdaļa ir daikons. Redīsu *Kimchi* galvenais sensorais kvalitātes rādītājs ir kraukšķīgums, kas lielā mērā ir svarīgs no daikona uzglabāšanas apstākļiem un arī no fermentācijas ātruma cukura klātbūtnē (Choi et al., 2023).

Daikona struktūra var mainīties atkarībā no tā uzglabāšanas nosacījumiem, to jāuzglabā līdz 72 h 2 °C temperatūrā pie relatīvā gaisa mitruma 90 – 95%. Kā jau mēs zinām, dārzeņu kvalitāti nosaka pēc krāsas, aromāta, garšas un ārējā izskata, bet struktūra ir viena no svarīgākajām fizikālajām īpašībām, kura nosaka produkta kraukšķīgumu un patīkamu struktūru, izmantojot attiecīgo dārzeni produkta iegūšanai. Ja daikona uzglabāšanas laikā šūnas zaudē ūdeni, audos esošās ķīmiskās sastāvdaļas pielīp pie šūnu sienīņām gar kurām notiek vielu un ūdens migrācija, tādējādi, šis process ietekmē struktūru, cietību un elastību, jo mainās šūnu biežums un stingrība (Barrett et al., 2010). Šūnu sienīņas sastāv no celulozes, hemicelulozes, pektīnvielām, olbaltumvielām un lignīna, kas var ietekmēt dārzeņu vai augļu sulas viskozitāti un sauso vielu saturu, līdz ar to dārzeņu mikrostruktūru var uzskatīt kā galveno kvalitātes rādītāju, kas norāda uz to, ka šūnapvalka ķīmiskā struktūra un mijiedarbība polisaharīdu tīklā būtiski ietekmē dārzeņu pārtikas produktu funkcionālās īpašības, piemēram, tekstūru un reoloģiju (Ribas-Agustí et al., 2014). Līdz ar to šī pētījuma mērķis ir raksturot daikona un tā sulas mikrostruktūras, struktūras un reoloģisko īpašību izmaiņas pie neatbilstošiem uzglabāšanas nosacījumiem un izskaidrot, kā tas ietekmēs redīsu *Kimchi* kvalitāti.

### MATERIĀLI UN METODES

Pētījumi tika veikti LBTU Pārtikas institūta laboratorijās: Iepakojuma materiālu īpašību izpētes laboratorijā un Mikrobioloģijas laboratorijā. Darbā izmantoti daikona saknes (*Raphanus sativus* var. *longipinnatus*) paraugi (1. tab.), kas iegādāti Latvijas tirdzniecības tīkla “Rimi” veikalā. Saknes bija veselas, bez mehāniskiem bojājumiem un blakus aromāta. Viens daikona sakņu paraugs svaigs, uzglabāts 2±1 °C temperatūrā (ražotāju noliktavā), un otrs paraugs uzglabāts 5 dienas 25±1 °C temperatūrā.

### Daikona sakņu paraugi

Parauga nosaukums	Parauga apzīmējums	Uzglabāšanas nosacījumi
Svaigs daikons	A	svaigs, $2\pm 1$ °C temperatūrā
Savītis daikons	B	5 dienas, $25\pm 1$ °C temperatūrā
Svaiga daikona sula	A sula	$25\pm 1$ °C temperatūrā
Savītuša daikona sula	B sula	$25\pm 1$ °C temperatūrā
Svaiga daikona stumbra daļa	A1	svaigs, $2\pm 1$ °C temperatūrā
Svaiga daikona saknes daļa	A2	svaigs, $2\pm 1$ °C temperatūrā
Savītuša daikona stumbra daļa	B1	5 dienas, $25\pm 1$ °C temperatūrā
Savītuša daikona saknes daļa	B2	5 dienas, $25\pm 1$ °C temperatūrā

#### Paraugu sagatavošana

Lai izpētītu daikonu mikrostruktūru, viskozitāti un struktūrīpašības, tika veikti eksperimenti, izmantojot nemizotas saknes. Mikrostruktūras eksperimentam no daikona saknēm tika nogriezti saknes daļas un stumbra daļas paraugi (1. att.). Viskozitātes eksperimentam izspieda sulu (2. att.) no daikona veselām un nemizotām saknēm, izmantojot Villa Verucchio-Rimini sulas spiedi (EasyLine, Itālija). Struktūrīpašību eksperimentam tika nogrieztas daikona stumbra daļas (2. att.).



1. att. Paraugu sagatavošana: svaigs daikons (A), savītis daikons (B) un to daļas (A1, A2, B1, B2).



2. att. Paraugu sagatavošana: svaiga daikona sula (A sula), savītuša daikona sula (B sula), svaiga daikona stumbra daļa (A1), savītuša daikona stumbra daļa (B1).

#### Viskozitātes noteikšana

Svaiga daikona un savītuša daikona sulas paraugu viskozitātes analīzi veic ar viskozimetru DV-III Ultra (Brookfield Engineering, ASV) ar SC4-18 vārpstu. Mērījumus veic  $22\pm 1$  °C temperatūrā ar vārpstas rotācijas ātrumu  $100\text{ min}^{-1}$ . Katram paraugam veic 20 atkārtotus viskozitātes mērījumus. Iegūtie rezultāti pārsūtīti uz datoru, apstrādājot tos ar Rheocalc V2.6:Rheometer programmu. Eksperimentālie dati tika statistiski analizēti, izmantojot dispersijas analīzi (ANOVA) un t-testu.

## Šķīstošās sausas satura noteikšana

Svaiga daikona un savītuša daikona sulas paraugu sausnas saturu analīzi veic, izmantojot digitālo refraktometru DR301-95 (A.KRÜSS Optronic, Vācija). Mērījumus veic  $22\pm 1$  °C temperatūrā. Katram paraugam veic trīs atkārtotus mērījumus.

## Mikrostruktūras noteikšana

Gan svaigu, gan savītušu daikonu paraugu un sulas paraugu mikrostruktūras analīzē tika izmantots Leica Microsystems CMS gaismas mikroskops (DM3000 LED, Meyer Instruments Inc., Šveice). Attēli tika uzņemti ar digitālo kameru (Leica DFC290 HD Digital FireWire Microscope Camera, Meyer Instruments Inc., Šveice) un pārsūtīti uz datora, apstrādājot tos ar Leica Application Suite (LAS) V4 programmu. Paraugi A, B, A1, A2, B1 un B2 tika nogriezti 1mm biezi un uznesti uz priekšmetstikla. Katram paraugam tika uzņemti vairāki attēli, izmantojot palielinājumu  $10\times 10$  un paraugiem veica 10 – 20 šūnu izmēru mērījumus. A sulas un B sulas 20  $\mu\text{L}$  parauga uznesa uz priekšmetstikla un nosedza ar segstikliņu. Katram paraugam tika uzņemti vairāki attēli, izmantojot palielinājumu  $10\times 10$ . Eksperimentālie dati tika statistiski analizēti, izmantojot dispersijas analīzi (ANOVA) un atšķirības starp vidējo vērtību tika salīdzinātas, izmantojot Tukey testu.

## Struktūrmehānisko īpašību noteikšana

Daikona paraugu cietības analīzei izmanto struktūras analizatoru TA.HD plus (Stable Micro Systems Ltd, Apvienotā Karaliste), mērījumus veic ar 5 mm sfērisku zondi (P/5). Paraugus novietoto uz plaknes pamatnes un, izmantojot zondi, paraugam pieliek spēku ar nemainīgu ātrumu  $2\text{ mm s}^{-1}$ . Visi testi veikti istabas temperatūrā ( $22\pm 1$  °C), katram paraugam tika veikti pieci atkārtoti mērījumi (Soares de Mendonça et al., 2023). Statistisko analīzi veic ar Texture Exponent 32 programmatūru (StableMicro System Ltd., Apvienotā Karaliste), rezultāti tika parādīti kā vidējās vērtības ar atbilstošajām standartnovirzēm, un pēc tam tika veikts t-tests.

## REZULTĀTI

### Viskozitāte un sauso vielu saturs

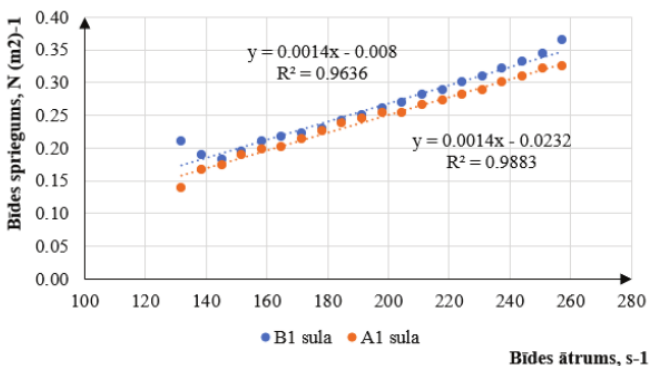
Pirms A1 sulas un B1 sulas analīzes ar viskozimetru un refraktometru, katru paraugu izfiltrēja, lai biežumi neietekmētu rezultātus, paraugu reoloģisko īpašību rādītāji atspoguļoti 2. tabulā.

2. tabula

### Daikonu sulas paraugu rādītāji

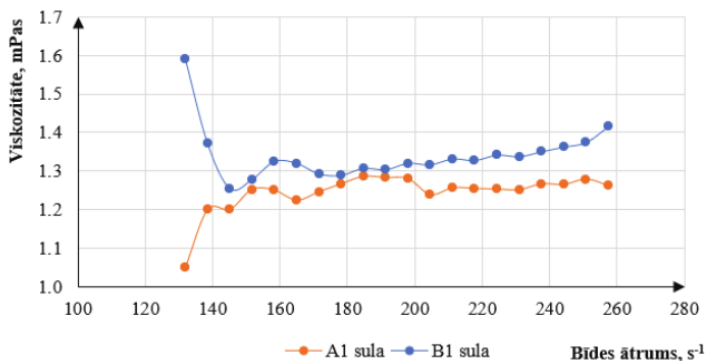
Rādītājs	A1 sula	B1 sula
Šķīstošās sausas saturs, %	$1.20\pm 0.01^a$	$1.30\pm 0.01^b$
Viskozitāte, mPas	$1.24\pm 0.05^a$	$1.34\pm 0.07^b$
Temperatūra, °C	22.70	23.00

Analizējot viskozitātes mērījuma datus, var secināt, ka abi paraugi (A1 sula un B1 sula) ir Ņūtona šķidrumi (skat 3. att.), jo pamatojoties uz grafika datiem, var skaidri redzēt, ka viskozitātes koeficients nav atkarīgs no bīdes ātruma.



3.att. Bīdes ātruma ietekme uz bīdes spriegumu daikonu sulas paraugos

Pamatojoties uz viskozitātes datiem (4.att.), var secināt, ka A1 sulas viskozitāte ir zemāka, nekā B1 sulas paraugam, tas arī ir saistīts ar sausnes saturu, jo augstāks ir sauso vielu saturs paraugā, jo augstāka ir viskozitāte. Līdz ar to B1 sulas paraugs ir viskozāks šķidrums, kas varētu būt saistīts ar šķiedrvielu saturu un polisaharīdu saturu izmaiņām, kas notika paraugu uzglabāšanas laikā.



4.att. Daikonu sulas paraugu viskozitātes izmaiņas

Uzglabājot B1 paraugu  $25 \pm 1$  °C temperatūrā, uzglabāšanas temperatūra izraisīja daikonu šūnu sienīņu izmaiņas, audu elastība samazinājās, audos palielinājās helātu veidojošais pektīns un sagraujot šūnas pektīns ar šūnsulu paaugstināja paraugā sauso vielu saturu, kā rezultātā paaugstinājās arī viskozitāte.

Salīdzinot paraugu A1 sulas un B1 sulas pēc viskozitātes vidējām vērtībām, var spriest, ka atšķirības starp paraugiem ir būtiskas, jo  $p = 0.0000117$ , kas ir mazāka par 0.05, līdz ar to var teikt, ka paraugi ir būtiski atšķirīgi. Tāpat viskozitātes mērījumu rezultāti liecina, ka sulas paraugus ietekmē uzglabāšanas nosacījumi.

### Mikrostruktūra

Svaigu un savītušu daikonu morfoloģiskās pazīmes tika vizualizētas ar gaismas mikroskopu (3. att.). Gaismas mikroskops tika izmantots, lai skaidri redzētu kā mainās šūnas forma un izmērs, novērotu šūnu izmaiņas, ja paraugi tiek uzglabāti pie atbilstošiem un neatbilstošiem

uzglabāšanas nosacījumiem, mūsu gadījumā, temperatūras ietekme uz paraugu morfoloģiskām izmaiņām. Daikonu paraugu mikrostruktūras rādītāji ir apkopoti 3. tabulā.

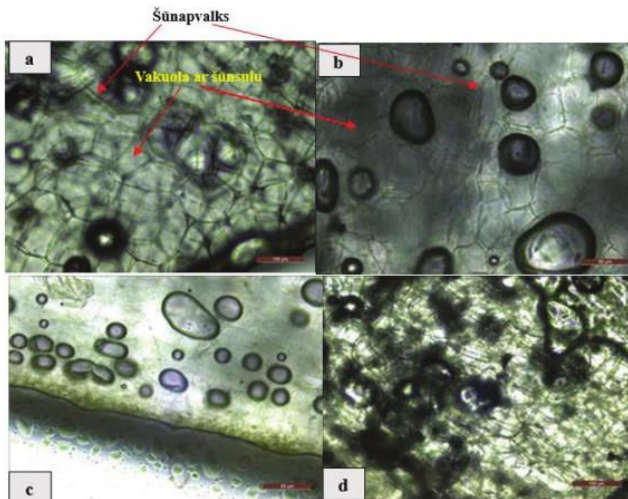
3. tabula

### Daikonu paraugu mikrostruktūras rādītāji

Rādītāji	A1	A2	B1	B2
Vidējais šūnu laukums, $\mu\text{m}^2$	9716.25±5238.91 <sup>a</sup>	538.43±429.35 <sup>d</sup>	1348.45±516.83 <sup>c</sup>	3483.14±913.98 <sup>b</sup>
Minimālais šūnu laukums, $\mu\text{m}^2$	1838.95	121.34	342.62	1810.02
Maksimālais šūnu laukums, $\mu\text{m}^2$	22175.77	1998.41	2602.03	4712.23

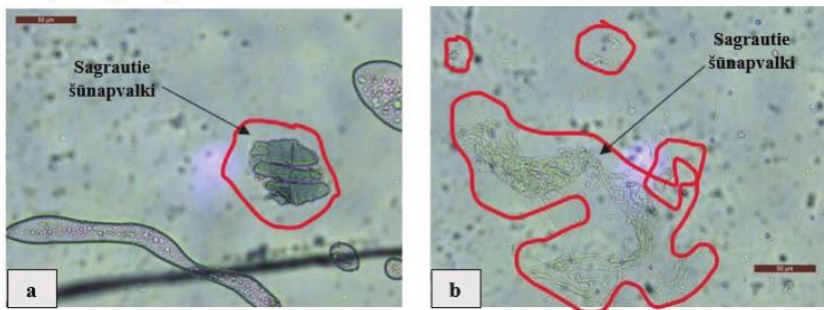
Pēc mikroskopiskajiem attēliem (5.att.) var secināt, ka audu šūnas ir atšķirīgas arī no augšanas apstākļiem un augšanas vietas (augsnē vai virs tās), kā redzams A1 un A2 paraugā šūnas atšķiras, kas saistīts ar to, ka saknes daļa iet 1.5-2 m dziļumā augsnē, līdz ar to šūnas ir mazākas, jo sakņu daļa ir mazāk attīstīta. Daikonu saknes audi veido sakņu, asinsvadu un epidermas sistēmu, kura sastāv no parenhīmām, kolenhīmām un sklerenhīmām šūnām, kuras veic fotosintēzi, ūdens un barības vielu uzglabāšanu un transportēšanu. A2 un B2 paraugu šūnas (5.att. c; d) ir mazākas un lielāks kodols, audi sastāv no blīvi sakārtotām šūnām, līdz ar to var secināt, ka tie ir veidotājaudi, kuri nodrošina daikona augšanu garumā.

Analizējot A1 parauga mikrostruktūru (5.a att.), redzams, ka audi sastāv no liela skaita šūnu nodalījumu un tajos ir starpšūnu telpas, šūnas ir ovālas. Uzglabāšanas temperatūra (25±0 °C) ir izraisījusi būtiskas izmaiņas B1 šūnās (5.b att.). Šūnas ir deformētas, izstieptākas, garākas un starpšūnu telpas ir neregulāras, audi saraujas, kas saistīts ar mitruma zudumiem un citu ķīmisku savienojumu samazināšanos (Pashazadeh et al., 2024).



5.att. Svaiga un savītuša daikona šūnas: a-A1; b-B1; c-A2; d-B2.

Analizējot daikonu paraugu datus, pamatojoties uz ANOVA testa rezultātiem, var secināt, ka atšķirības starp paraugiem ir būtiskas, jo ir mazāk par  $p < 0.05$ , kas liecina, ka uzglabāšanas veids ietekmē mikrostruktūru, šūnu laukums samazinās. Saskaņā ar Tukey testu uzglabāšanas veids būtiski ietekmē un būtiski augstāks rādītājs ir A1 paraugam, kas norāda uz to, ka mainot temperatūras nosacījumus, parauga šūnas zaudē šūnsulu un šūnas izmērs samazinās.



6.att. Svaiga daikona un savītuša daikona sulas mikrostruktūra: a-A1 sula, b-B1 sula.

Izvērtējot A1 sulas (6 a. att.) un B1 (6 b. att.) sulas paraugu mikrostruktūru, var teikt, ka A1 sulā ir mazāk šķiedrvielu (denaturētie šūnapvalki), salīdzinājumā ar B1 paraugu, A1 paraugā šūnapvalki ir stingrāki, bet B1 paraugā, pamatojoties uz mikroskopiskajiem rezultātiem (5.att), šūnapvalki un pati šūna satur mazāk ūdeni, līdz ar to vieglāk degradējas un paliek sulā. Iegūtos rezultātus var interpretēt arī ar sausnas satura palielināšanos B1 sulas paraugā, kas ietekmēja paraugu viskozitāti, ja daļiņu izkļiede ir blīvāka, jo viskozitāte ir augstāka.

### Daikona sturktūra

Dažādu pārtikas produktu struktūras īpašības ir ļoti svarīgs faktors, kas var ietekmēt gan izejvielu, gan galaproduktu kvalitāti, līdz ar to jāņem vērā produktu reoloģiskās īpašības (Park et al., 2018). Lai izmēritu daikona parauga A1 un B1 struktūras īpašības, tika mērīta paraugu cietība. Daikonu paraugu struktūrmehānisko īpašību dati apkopoti 4. tabulā. Lai iegūtu precīzākus datus paraugiem A1 un B1, tika apkopoti pieci atkārtojumi, lai izvērtētu iegūtos testēšanas rezultātus.

4. tabula

### Daikonu struktūras rādītāji

Rādītāji	Paraugs A1	Paraugs B1
Cietība, N	65.45±3.08 <sup>a</sup>	43.57±1.34 <sup>b</sup>
Elastība, mm	4.52±0.13 <sup>a</sup>	3.82±0.37 <sup>b</sup>

Salīdzinot paraugu A1 un B1 pēc cietības vidējām vērtībām (4.tab.), pamatojoties uz t-testa datiem,  $p=0.000218$  ir mazāks par 0.05, līdz ar to var teikt, ka šie paraugi ir būtiski atšķirīgi. Kā arī salīdzinot parauga A1 un B1 mizas stiprumu, var spriest, ka paraugi ir būtiski atšķirīgi, jo  $p=0.000218$ , kas ir mazāks par 0.05. Šie rezultāti liecina, ka daikona struktūru var būtiski ietekmēt ūdens saturs, kas norāda, ka parauga A1 uzglabāšana +2 °C temperatūrā neveicina būtisku audu mikstināšanu, salīdzinājumā ar B1 paraugu, kuru uzglabāja vienu nedēļu 25 °C temperatūrā. Tātad paraugā B1 rezultāti uzrāda cietības samazināšanos, jo notiek audu elastības samazināšanās, ūdens saturs samazinājās, jo notiek šūnu plazmolīze.

Salīdzinot paraugu A1 un B1 pēc elastības vidējām vērtībām (9.att.), var spriest, ka datu izkļiede abos paraugos ir maza un rezultātā  $p=0.027539$ , kas ir mazāks par 0.05, līdz ar to var teikt, ka šie paraugi ir būtiski atšķirīgi. Šos rezultātus var interpretēt arī ar ūdens satura samazināšanos paraugos, jo audi zaudē turgora spiedienu un mainās augu šūnu sienīnās vielu sastāvs (Song et al., 2021). Izvērtējot parauga A1 un B1 cietības un elastības rezultātus var secināt, ka neuzglabājot pareizi daikonu, tas ietekmē uz tekstūras īpašībām, kas noved pie tā, ka tādu daikonu, kā paraugs B1, nevar izmantot, piem., *Kimchi* ražošanā, jo apstrādes procesā - griešanā vai mizošanā būs grūtāk iegūt kubos vai šķēlēs, vai kārtīgi nomizotu bez deformācijām, kā arī šāda izejviela ietekmētu fermentācijas procesu, būtu grūtāka vielu sorbciju un beigās neiegūtu raksturīgu redīsu *Kimchi* konsistenci – kraukšķīgumu.

## SECINĀJUMI

Iegūtie dati parāda, ka daikona uzglabāšanas nosacījumi (25±1 °C temperatūra) ietekmē mikrostruktūru, sulas viskozitāti un struktūru. Daikona tehnoloģiskā vērtība samazinās, jo to grūtāk mizot un griezt ar tehnoloģisko iekārtu palīdzību. Lai veiktu precīzāku datu iegūvi, jāņem vērā arī citi uzglabāšanas nosacījumi – mitrums, gaisma u.c.

1. Lielāka viskozitāte ir savītušā daikona sulas paraugā, kura sastāda 1.34 mPas, kas saistīta ar šķīstošās sausnas saturu palielināšanos. Daikona sulas bīdes spriegumus nav atkarīgs no bīdes ātruma, tātad tas ir Ņūtona šķidrums.
2. Uzglabāšanas laikā savītušā daikona paraugā mainās šūnas izmērs, tās ir izstieptākas, satur mazāk šūnsulu un vidējais šūnu izmērs ir 3483.14 μm<sup>2</sup>. Daikona sakuņu un stumbra šūnas atšķirīgas, jo tie ir veidotājaudi, kuriem ir blīvākas un mazākas šūnas. Nepareizas uzglabāšanas laikā šūnas deformējas, izstiepjas un audi saraujas ar mitruma samazināšanos paraugā, izraisot šūnā plazmolīzi.
3. Cieftība un elastība ir lielāka svaigam daikonam, kuru uzglabāja 2±1 °C temperatūrā, līdz ar to jāpielieto lielāks spēks, kas sastāda 65.45 N.
4. Palielinoties viskozitātei daikona cieftība samazinās, līdz ar to daikons zaudē savu stingro struktūru, kraukšķīgumu, kā rezultātā tiek samazināta daikona tehnoloģiskā nozīme, kas ietekmē redīsu *Kimchi* tekstūru, redīsa kubiciņi nav kraukšķīgi, bet gumijoti.
5. Daikona elastība ir cieši saistīta ar šūnu izmēru, jo samazinoties šūnsulai, notiek svara zudums un audi kļūst mīkstāki.

## IZMANTOTĀ LITERĀTŪRA

1. Barrett, D., Beaulieu, J., & Shewfelt, R. (2010). Color, Flavor, Texture and Nutritional Quality of Fresh-cut Fruits and Vegetables: Desirable Levels, Instrumental and Sensory Measurement, and Effects of Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 369–389. <https://doi.org/10.1080/10408391003626322>
2. Choi, Y.-J., Lee, H.-W., Yang, J.-H., Park, S.-H., & Lee, M.-A. (2023). Effects of sweetener on the quality characteristics of radish kimchi during fermentation. *Cogent Food & Agriculture*, 9(2). <https://doi.org/10.1080/23311932.2023.2286045>
3. Matera, R., Gabbanini, S., De Nicola, G. R., Iori, R., Petrillo, G., & Valgimigli, L. (2012). Identification and analysis of isothiocyanates and new acylated anthocyanins in the juice of *Raphanus sativus* cv. Sango sprouts. *Food Chemistry*, 133(2), 563–572. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.050>
4. Park, S.-E., Seo, S.-H., Kim, E.-J., Na, C.-S., & Son, H.-S. (2018). Effects of different fermentation temperatures on metabolites of Kimchi. *Food Bioscience*, 23, 100–106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.03.009>
5. Pashazadeh, H., Ali Redha, A., & Koca, I. (2024). Effect of convective drying on phenolic acid, flavonoid and anthocyanin content, texture and microstructure of black rosehip fruit. *Journal of Food Composition and Analysis*, 125. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105738>
6. Ribas-Agustí, A., Van Buggenhout, S., Palmero, P., Hendrickx, M., & Van Loey, A. (2014). Investigating the role of pectin in carrot cell wall changes during thermal processing: A microscopic approach. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 24, 113–120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.09.005>
7. Soares de Mendonça, K., Gomes Corrêa, J. L., Junqueira, J. R. de J., Nunes de Carvalho, E. E., Silveira, P. G., & Santos Uemura, J. H. (2023). Peruvian carrot chips obtained by microwave and microwave-vacuum drying. *LWT*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115346>

8. Song, H. S., Lee, S. H., Ahn, S. W., Kim, J. Y., Rhee, J. K., & Roh, S. W. (2021). Effects of the main ingredients of the fermented food, kimchi, on bacterial composition and metabolite profile. *Food Research International*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110668>
9. Wu, S.-M., Wu, C.-P., Lin, Y.-H., Wu, Y.-H., Huang, B.-C., & Wang, C.-Y. (2022). Effect of high pressure pretreatment on myrosinase-glucosinolate system, physicochemical and bacterial properties during fermentation of brine-pickled radishes. *Food Research International*, 162, 112018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.112018>

# SKĀBĀ KRĒJUMA AR DAŽĀDU TAUKU SATURU MIKROSTRUKTŪRAS, STRUKTŪRAS UN REOLOĢISKO ĪPAŠĪBU IZPĒTE

## INVESTIGATION OF STRUCTURE, TEXTURE AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOUR CREAM WITH DIFFERENT FAT CONTENT

A. Jerjomenko<sup>1</sup>

*Skābais krējums, tiksotropija, tekstūra, mikrostrukturā*

### IEVADS

Skābais krējums, kuru pazīst arī kā fermentētu krējumu vai *creme fraîche*, ir tradicionāls piena produkts daudzās valstīs un tam ir dažādas izmantošanas iespējas. Tas ir populārs Eiropā (mazāk populārs dienvidu Eiropā), Austrālijā, kā arī Ziemeļamerikā un Meksikā (Narvhus et al., 2019a). Skābais krējums veidojas krējuma un piena vienlaicīgas fermentācijas rezultātā. Komerציāls standarta ražošanas process ietver tauku standartizāciju, pēc tam krējuma homogenizāciju un sildīšanu. Tad pievieno piemērotu baktēriju kultūru un uzsilda līdz fermentācijai atbilstoši temperatūrai. Rezultātā veidojas pienskābe un gaistošie aromātu veidojošie savienojumi. Visas attiecīgās operācijas tomēr var būt lielā mērā atšķirīgas, un tas ietekmē galaprodukta kvalitāti un īpašības (Chandan & Kilara, 2013). Fermentētam krējumam vajadzētu būt gludam, spīdīgam, viskozam produktam ar viegli skābu garšu. Tā fizikālās īpašības ir atkarīgas no tauku satura. To, kas tiek uzskatīts par optimālu skāba krējuma konsistenci, daļēji nosaka produkta paredzamais lietojums, un produkts var būt gan viskozs, gan izlejams, gan stingrs, gan staipīgs. Skābā krējuma izskatā un konsistencē var rasties dažādas kvalitātes problēmas, ieskaitot sūkālu izdalīšanos, graudainu konsistenci, želejai līdzīgu konsistenci, pārāk šķidru vai biezu konsistenci u.c (Hui & Evranuz, 2012).

Skābais krējums ar tauku saturu 10%, 15%, 20%, 25% un 30% tiek ražots ar termostata vai rezervuāra metodi. Skābo krējumu var ražot pēc paātrinātas tehnoloģijas. Iepriekš minēto veidu skābais krējums atšķiras ne vien ar tauku saturu, bet arī ar citām īpašībām. Ja 30% krējuma konsistenci un struktūru galvenokārt ietekmē piena tauki, tad 20% skābā krējuma struktūras izturība ir atkarīga no beztauku saunas satura un, galvenokārt, olbaltumvielām. Lai nodrošinātu pietiekami biezu 20% skābā krējuma konsistenci, ir nepieciešams izvīrīt stingrākas prasības izejvielu kvalitātei. Šāda veida skābā krējuma ražošanā ir nepieciešams izmantot pienu ar blīvumu ne mazāku par 1.028 g cm<sup>-3</sup>, ar olbaltumvielu masas daļu ne mazāku par 3%. Beztauku saunas saturam pienā ir jābūt ne mazākam par 8.5%, savukārt saldajā krējumā ne mazākam par 7.2%. Skābā krējuma ar tauku saturu 20% izejvielai ir jābūt ar augstu olbaltumvielu termoizturību (Степанова Л., 1999).

Krējumam var būt tauku saturs no 10 līdz 50%. Loģiski, tas pats diapazons attiecas arī uz fermentēto krējumu, un tādēļ produktus ar tauku saturu zem 10% vai ar taukiem, kas nepieder pie piena taukiem, nedrīkst raksturot kā skābo krējumu. Skābais krējums ar samazinātu tauku saturu rada lielāku tehnoloģisko un kvalitātes izaicinājumu nekā to analogi ar augstāku tauku saturu, jo tam ir šķidrāka konsistence, mazāka ūdens sorbcija un mazāk izteikta tekstūra. Šādas problēmas var atrisināt,

<sup>1</sup> LBTU Pārtikas institūts — alina.sivacova@gmail.com

pievienojot modificējošas piedevas, piemēram, dažādus hidrocoloīdus un emulgatorus. Bieži lietotie hidrocoloīdi ietver modificētu cieti, pektīnu, karaginānu un guāra sveķus, kuri bieži tiek izmantoti maisījumā. Ievērojama hidrocoloīda daudzuma pievienošana zemtauku (< 18% tauku) skābajam krējumam var palielināt viskozitāti līdz ekvivalentai pilno tauku produkcijai, lai gan tekstūra nebūs identiska. Zemās molekulas emulgatori parasti ir taukskābju mono- un diglicerīdi, kā arī monoglicerīdu pienskābes esteri. Ja tos pievieno pienam vai krējumam, tie var adsorbēties uz tauku/seruma saskares virsmas tauku globulā homogenizācijas laikā vai atdalīt kazeīnu no homogenizētajiem tauku globulām (Narvhus et al., 2019b).

Šī darba mērķis ir izanalizēt skāba krējuma mikrostruktūru, struktūru un reoloģiskās īpašības fermentētiem produktiem ar dažādu tauku saturu – 12, 20 un 30%.

## MATERIĀLI UN METODES

Pētījumi tika veikti LBTU Pārtikas tehnoloģijas katedras laboratorijā. Darbā izmantoti komerciālie skābie krējumi, iegādāti tirdzniecības tīkla “MAXIMA” veikalā. Skābo krējumu norādītais tauku saturs ir 12% (“FarmMilk”), 20% (“Tukuma piens”) un 30% (“Tukuma piens”). Atbilstoši, paraugiem tika piešķirti sekojošie šifri: SK\_12%, SK\_20%, SK\_30%.

### Reoloģisko īpašību noteikšana

Paraugu reoloģisko īpašību noteikšanai izmanto reometru MCR-302 (Anton Paar, Austrija). Bīdes ātrumu vienmērīgi palielina no 0 līdz  $100\text{ s}^{-1}$  ar soli  $1\text{ s}^{-1}$  ik pēc 1.5 s. Tālāk paraugu iztur pie konstanta bīdes ātruma  $100\text{ s}^{-1}$ , uzņemot 10 radījumus ik pēc 6 s. Beigās bīdes ātrumu vienmērīgi samazina no  $100\text{ līdz }0\text{ s}^{-1}$  ar soli  $1\text{ s}^{-1}$  ik pēc 1.5 s. Visi testi veikti pie  $4.0\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā.

### Skābā krējuma struktūras analīze

Paraugu struktūru raksturojošie parametri – stingrība, konsistence, kohēzija, viskozitātes indekss – tika analizēti pielietojot *Back extrusion* metodi, izmantojot Texture Analyser TA.HDplusC (Stable Micro Systems, Lielbritānija) iekārtu. Testā izmantoti sekojošie parametri: 40 mm disks, test mode: compression, Pre-Test Speed  $1.50\text{ mm s}^{-1}$ , Test Speed  $2.00\text{ mm s}^{-1}$ , Post-Test speed  $2.00\text{ mm s}^{-1}$ , force 100.0 g. Tika veikti 3 paralēlie mērījumi  $4\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā. Tika aprēķināts vidējais aritmētiskais un standartnovirze.

### Mikrostruktūra

Paraugi mikroskopēšanai tika sagatavoti, ar cilpiņu uznesot nelielu daudzumu skābā krējuma uz priekšmetstiklu un nosedzot ar segstikliņu. Paraugi tika analizēti, izmantojot gaismas mikroskopu Leica Microsystem DM3000 LED. Mikroskopēšanas attēli tika izņemti ar kameru DFC290 HD un tika apstrādāti ar LAS v4 Leica programmatūru. Attēli tika uzņemti ar kopējo mikroskopa palielinājumu  $100\times$  un  $400\times$ .

### Matemātiskā datu apstrāde

Paraugu tekstūras raksturojošo parametru atkarība no tauku satura tika analizēta, pielietojot mazāko kvadrātu metodi.

Katrā mikrostruktūras attēlā tika veikti vismaz 30 atsevišķie mērījumi atbilstoši struktūras veidojošo elementu grupai, nosakot daļiņu garumu, platumu, laukumu un perimetru. Katram struktūras elementam tika aprēķināts vidējais izmērs un standartnovirze. Daļiņu sadalījums tika analizēts izmantojot dispersijas analīzi — histogramas un kumulatīvas līknes.

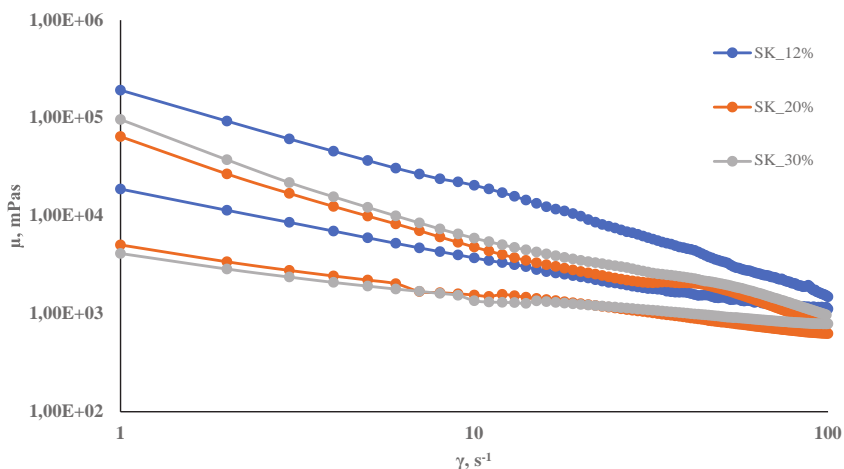
## REZULTĀTI

Visiem pētāmiem paraugiem viskozitāte samazinās līdz ar bīdes ātruma pieaugumu. Samazinoties bīdes ātrumam, pētāmo paraugu viskozitātē visos gadījumos ir izteikti mazāka par sākotnējo, kas norāda uz izteiktām tiksotropiskām īpašībām. Pētāmo paraugu reoloģiskās līknes ir parādītās **1. attēlā**. Tiksotropijas novērtēšanai tika aprēķināts histerēzes cilpas laukums starp atbilstošām divām līknēm. Iegūtie rezultāti ir atspoguļoti **1. tabulā**. Iegūtās reoloģiskās līknes līdzinās citu zinātnieku publicētiem datiem (Danylenko et al., 2020).

1. tabula

Skābā krējuma histerēzes cilpas laukums	
Paraugs	Histerēzes laukums, Pa·s <sup>-1</sup>
SK_12%	10339
SK_20%	3371
SK_30%	4420

Skābajiem krējumiem ar tauku saturu 20 un 30% viskozitātes profili ir stipri līdzīgi. Paraugam ar tauku saturu 12% viskozitāte ir ievērojami lielāka. Pie bīdes ātruma 10 s<sup>-1</sup> tā sasniedz 20 528 mPas. Pie tādā paša bīdes ātruma 20% un 30% skābam krējumam viskozitātes ir attiecīgi 4 808 un 5928 mPas, kas ir 4.3 un 3.5 reizes mazāka. Skābais krējums ar tauku saturu 12% ir arī ar ievērojami izteiktākam tiksotropiskām īpašībām. Tam ir attiecīgi 3 un 2.3 reizes lielāks histerēzes cilpas laukums, salīdzinot ar 20 un 30% skābo krējumu. Lielāks histerēzes laukums skābam krējumam ar 12% tauku saturu norāda uz to, ka tā struktūra ir daudz jutīgākā pret mehānisko iedarbību, nekā citos paraugos. Tas arī norāda uz to, ka to viskozitāti ietekme kāds papildus faktors, kurš nav satopams paraugos ar 20 un 30% tauku saturu.



1.att. Skābo krējuma paraugu viskozitāte ( $d\gamma/dt > 0$  – bīdes ātrums pieaug,  $d\gamma/dt < 0$  – bīdes ātrums samazinās)

Pēc literatūrā pieejamai informācijai skāba krējuma viskozitāte parasti ir tieši proporcionāla tauku saturam (Narvhus et al., 2019b). Iegūtos pretrunīgos rezultātus ir iespējams izskaidrot ar iebiezināšanas piedevu klātbūtni paraugam ar tauku saturu 12%. Šādā tipa piedevas var būt sastopamas tieši fermentētos produktos ar zemu tauku saturu, kur pastāv produkta destabilizēšanās risks (Chandan & Kilara, 2013; Danylenko et al., 2020; Narvhus et al., 2019b).

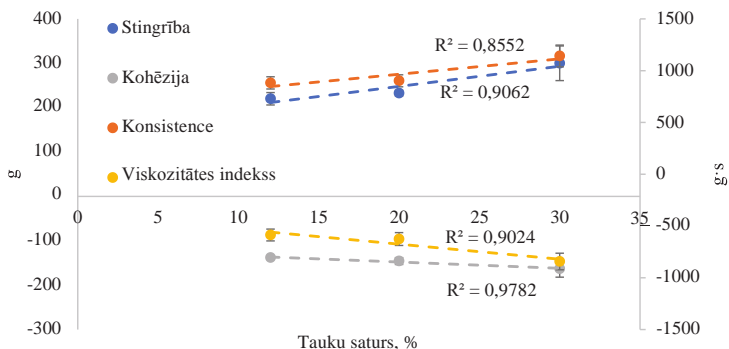
Paraugu tekstūras raksturojošās analīzes rezultāti ir apkopoti **2. tabulā**. Strap paraugiem ar tauku saturu 12 un 20 % statistiski zīmīgas starpības nav — stingrības, konsistences, kohēzijas un viskozitātes indeksa vērtības sakrīt kļūdu robežās. Savukārt skābais krējums ar tauku saturu 30% raksturojas ar lielāku stingrību un konsistenci, kā arī ar viskozitātes indeksu, attiecīgi par 29%, 27% un 35% lielākām vērtībām nekā skābajam krējumam ar 20% tauku saturu. Skābā krējuma ar 30% tauku saturu kohēzija kļūdu robežās sakrīt ar 20% krējumu, bet ir par 18% mazāka nekā 12% krējumam.

Tabula 2.  
Skābo krējumu tekstūru raksturojošie radītāji

Paraugs	Stingrība, g	Konsistence, g·s	Kohēzija, g	Viskozitātes indekss, g·s
SK_12%	220±14 <sup>a</sup>	882±59 <sup>a</sup>	-137.8±4.2 <sup>a</sup>	-587±57 <sup>a</sup>
SK_20%	232.7±6.5 <sup>a</sup>	902±58 <sup>a</sup>	-145.7±7.7 <sup>ab</sup>	-626±62 <sup>a</sup>
SK_30%	300±39 <sup>b</sup>	1142±105 <sup>b</sup>	-163±19 <sup>b</sup>	-843±80 <sup>b</sup>

Ar a un b burtiem tiek apzīmēti rezultāti, starp kuriem ir statistiski zīmīgā starpība

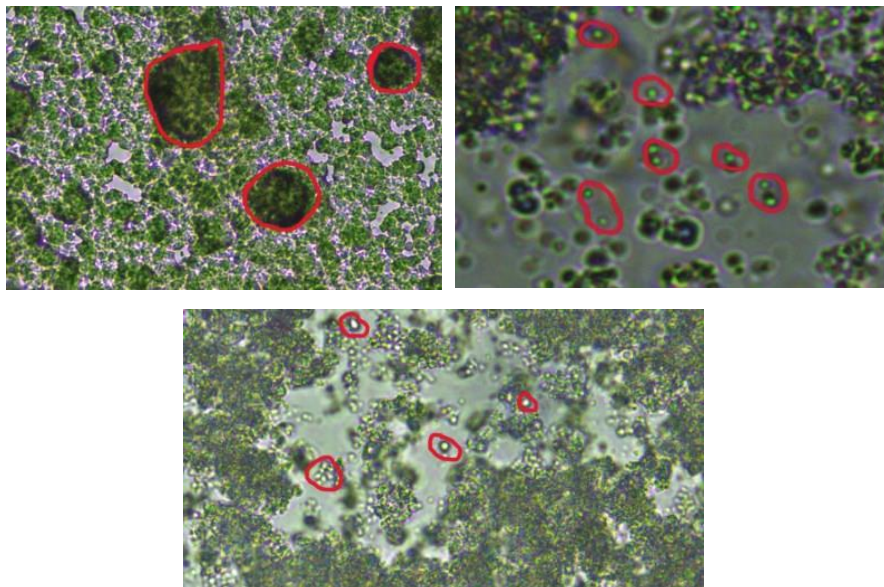
Kopumā, pieaugot tauku saturam krējumā palielinās produkta stingrība, konsistence, kohēzija un viskozitātes indekss. Neskatoties uz to, kā pēc reoloģiskam līknem 12% skābais krējums ir ievērojami viskozāks par pārējiem, to tekstūras raksturojošie radītāji kopumā ir viszemākie. Stingrībai un konsistencei ir novērota cieša pozitīva korelācija ar tauku saturu skābajā krējumā. Savukārt, kohēzijai un viskozitātes indeksam ir novērota cieša negatīva korelācija. Tas norāda uz to, ka pieaugot tauku saturam, lielāks spēks ir jāpieliek, lai skābo krējumu izsmerētu, kā arī skābais krējums kļūst mazāk tecētspējīgs un labāk saglabā savu formu tilpumā. (**2.att.**)



2.att. Skābā krējuma tekstūra atkarībā no tauku satura

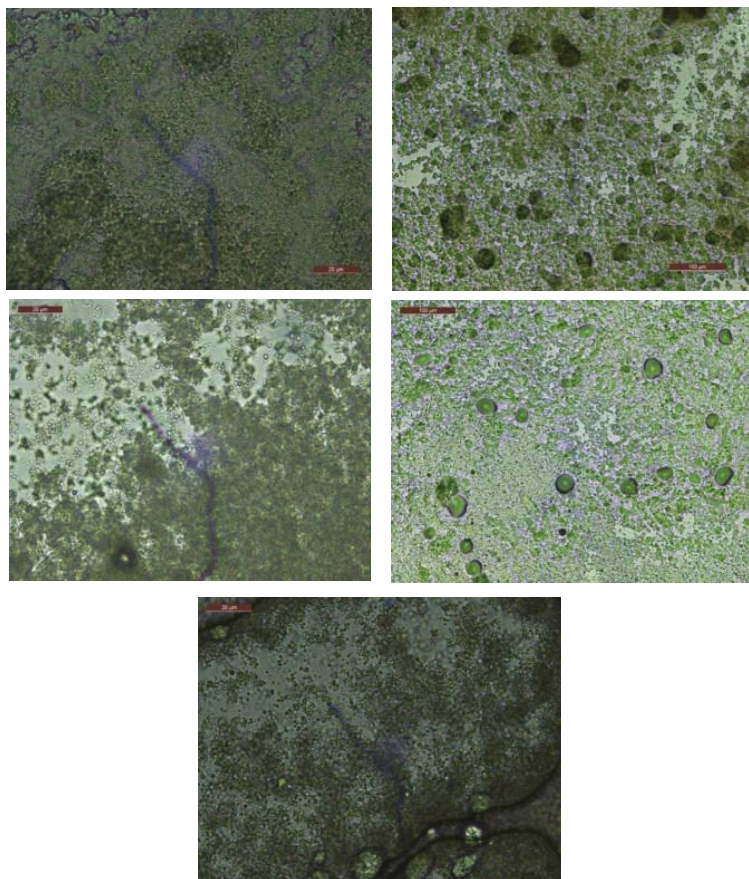
Acīmredzot, tekstūras pētīšanas analīzes gaitā veidojas cits sloģošanas režīms, kurā 12% skāba krējuma struktūra sagraujas un nevar nodrošināt līdzvērtīgus rezultātus kā 30% skābam krējumam. Tas sakrīt ar literatūrā minēto informācijai, ka hidrokoloida daudzuma pievienošana zemtauku (<18%)

skābam krējuma var palielināt viskozitāti līdz ekvivalentai pilno tauku produkcijai, lai gan tekstūra nebūs identiska (Narvhus et al., 2019b), kā arī vēlreiz pierada kā skāba krējuma stuktūr-mehāniskā uzvedība ir komplicēta un to nevar viennozīmīgi raksturot ar vienu analīzes metodi.



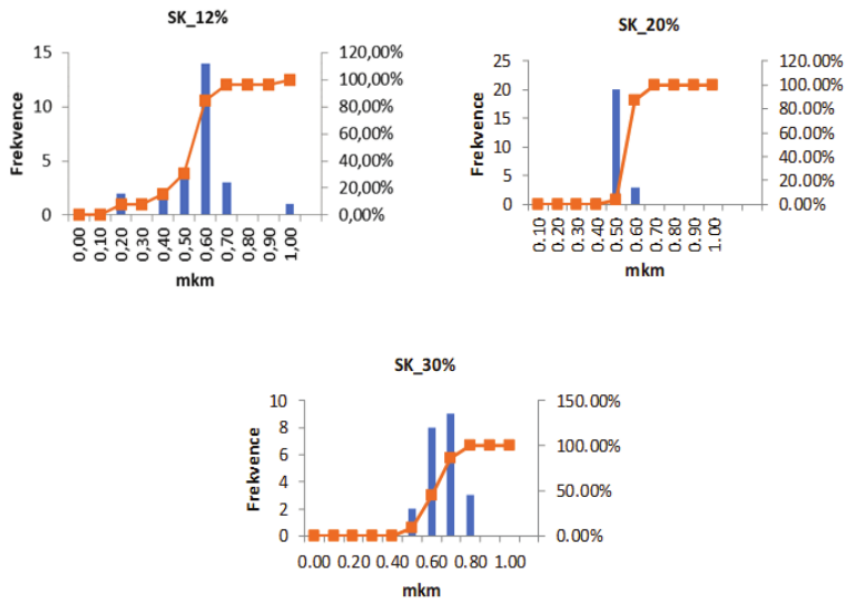
3.att. Skāba krējuma mikrostruktūru veidojošie elementi. a – aglomerāti, b – tauku lodītes, c – mikrosfēras.

Pētot paraugu mikrostruktūru optiskā mikroskopā 12% produktam kā struktūru veidojošie elementi tika konstatēti tauku lodītes un aglomerāti. 20% un 30% paraugos papildus tika konstatētas nelielā izmēra (līdz 1  $\mu\text{m}$ ) sfēriskas daļiņas (**3.att.**). To pareiza ģeometriskā formā norāda uz kādu stabilizācijas mehānismu. Tās varētu būt micellas, bet, lai pateiktu detalizētāk, būtu nepieciešami papildus pētījumi, kuri ir ārpus šī darba uzdevumiem un mērķiem. Pētāmo paraugu mikrostruktūra dažādos palielinājumos ir redzama 4.attēlā.



4.att. Pētāmo paraugu mikrostruktūra. a – SK\_12% 10×40 palielinājums, b – SK\_12% 10×10 palielinājums, c – SK\_20% 10×40 palielinājums, d – SK\_20% 10×10 palielinājums, e – SK\_30% 10×40 palielinājums

Datu apstrādes rezultātā tika iegūta informācija par daļiņu garumu, platumu, laukumu un perimetru. Visiem struktūru veidojošiem elementiem vidējie garums un platums sakrita kļūdu robežās. Līdz ar to kā daļiņu raksturojošais izmērs tika izvēlēts platums, ko varētu interpretēt kā apvilkas riņķa līnijas diametru. Tā kā tauku lodītes bija viennozīmīgi sastopamas visos paraugos, tika veikta to sadalījuma analīze, kuru rezultāti ir norādīti **5. attēlā**.



5.att. Tauku lodīšu sadalījums skābo krējumu paraugos

Neskatoties uz to, ka paraugiem ar 12% un 20% tauku saturu struktūras veidojošo elementu vidējais izmērs sakrīt (sk. **3.tab.**), to statistiskais sadalījums atšķiras. Visiem paraugiem tika konstatēts normāls sadalījums ar vienu maksimumu. Skābajam krējumam ar 12% tauku saturu tauku lodīšu sadalījums ir visplatākais. Tas varētu liecināt par nepietiekami kvalitatīvi veiktu homogenizācijas procesu. Paraugam ar 20% tauku saturu tauku daļiņu sadalījums ir ļoti šaurs. Tas liecina, ka homogenizācijas tehnoloģiskie parametri ir teicami optimizēti. Skābais krējums ar 30% tauku saturu raksturojas ar lielākam daļiņām un nedaudz platāko sadalījumu, nekā 20% skābais krējums.

Tabula 3.

Struktūru veidojošo elementu izmērs			
Paraugš	SK_12%	SK_20%	SK_30%
	izmērs, mkm		
Tauku lodītes	0.51±0.15 <sup>a</sup>	0.47±0.04 <sup>a</sup>	0.61±0.07 <sup>b</sup>
Aglomerāti	33±9 <sup>a</sup>	26±9 <sup>a</sup>	-
Mikrosfēras	-	0.95±0.14 <sup>a</sup>	
	0.95±0.11 <sup>a</sup>		

Ar a un b burtiem tiek apzīmēti rezultāti, kuri sakrīt kļūdu robežās

Aglomerātu vidējie izmēri ir gandrīz divs reizes lielāki, nekā tauku lodītēm. “Micellas” 20 un 30% paraugos praktiski sakrīt pēc izmēriem un sadalījuma. Tas varētu liecināt par to, ka šī veida struktūras veidojošais elements nonāk produktos kopā ar kopīgo sastāvdaļu.



## SECINĀJUMI

Darba gaitā skāba krējuma paraugiem ar tauku saturu 12, 20 un 30% tika noteikti viskozitātes līknes, tiksotropija, stingrība, konsistence, kohēzija, viskozitātes indekss, kā arī tika noteikti struktūras veidojošie elementi, to vidējais izmērs un sadalījums.

1. Komerciālais skābais krējums ir ne-Ņūtona tiksotropais produkts, kura viskozitāte ir atkarīga no bīdes ātruma un var mainīties no 900 līdz gandrīz 200 000 mPas.
2. Nepastāv viennozīmīgas sakarības starp skāba krējuma tauku saturu un viskozitāti. Pēdējo var stipri ietekmēt ražošanās procesā ievadītās stabilizējošas piedevas.
3. Stingrība, konsistence, kohēzija un viskozitātes indekss ir tieši proporcionāli skābā krējumā tauku saturam.
4. Skāba krējuma struktūru veido tauku 0.47-0.61 μm tauku lodītes, 26-33 μm aglomerāti un 0.95 μm micellām līdzīgie veidojumi. Nepastāv viennozīmīgas sakarības starp skāba krējuma tauku saturu un šo daļiņu izmēriem.

## LITERATŪRA

- Chandan, R. C., & Kilara, A. (2013). *Manufacturing Yogurt and Fermented Milks* (R. C. Chandan & A. Kilara, Eds.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118481301>
- Danylenko, S. G., Bodnarchuk, O. V., Ryzhkova, T. M., Diukareva, G. I., Malafaiev, M. T., & Verbytsky, S. B. (2020). THE EFFECTS OF THICKENERS UPON THE VISCOUS PROPERTIES OF SOUR CREAM WITH A LOW FAT CONTENT. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment*, 19(3), 359–368. <https://doi.org/10.17306/J.AFS.2020.0836>
- Hui, Y. H., & Evranuz, E. Ö. (2012). *Handbook of Animal-Based Fermented Food and Beverage Technology* (Y. H. Hui & E. Ö. Evranuz, Eds.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b12084>
- Narvhus, J. A., Østby, N., & Abrahamsen, R. K. (2019a). Science and technology of cultured cream products: A review. In *International Dairy Journal* (Vol. 93, pp. 57–71). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.01.011>
- Narvhus, J. A., Østby, N., & Abrahamsen, R. K. (2019b). Science and technology of cultured cream products: A review. In *International Dairy Journal* (Vol. 93, pp. 57–71). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.01.011>
- Степанова Л.И. (1999) Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры. В трех томах. Т. 1. *Цельномолочные продукты – СПб: ГИОРД*, – 384 с. ISBN 5-901065-14-X

### **Jerjomenko A. SKĀBĀ KRĒJUMA AR DAŽĀDU TAUKU SATURU MIKROSTRUKTŪRAS, STRUKTŪRAS UN REOLOĢISKO ĪPAŠĪBU IZPĒTE**

*Skābais krējums ir piena produkts, ko iegūst, raudzējot krējumu ar pienskābes baktērijām. Šis fermentācijas process sabiezina krējumu un piešķir tam raksturīgu garšu. Skābā krējuma viskozitātei un konsistencei ir būtiska nozīme gan ēdiena gatavošanas aspektos, gan sensorajā pieredzē, kā arī rūpnieciskajā pārstrādē ražošanas posmā. Tauki ir ļoti svarīgi skābā krējuma konsistences un garšas sajūtas veidošanā, kā arī veicina skābā krējuma biežumu un viskozitāti. Tika analizēts skābā krējuma ar 12, 20 un 30 % tauku saturu reoloģiskais profils un tekstūra. Paraugu tekstūru noteica kā stingrības, konsistences, kohēzijas un viskozitātes indeksa kombināciju, ko noteica ar tekstūras analizatoru. Tika noteikti un izmērīti galvenie skāba krējuma struktūru veidojošie elementi.*

### **Yeryomenko A. INVESTIGATION OF STRUCTURE, TEXTURE AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOUR CREAM WITH DIFFERENT FAT CONTENT**

*Sour cream is a dairy product obtained by fermenting cream with lactic acid bacteria. This fermentation process thickens the cream and gives it its characteristic taste. The viscosity and consistency of sour cream play an important role in both the cooking aspects and the sensory experience, as well as in industrial processing at the production stage. Fats are very important in the texture and flavour of sour cream and contribute to the thickness and viscosity of sour cream. The rheological profile and texture of sour creams with 12, 20 and 30 % fat content were analysed. The texture of the samples was determined as a combination of firmness, consistency, cohesiveness and viscosity index determined by a texture analyser. The main elements constituting the structure of the sour cream were identified and measured.*

## DIGITĀLO MĀCĪBU LĪDZEKĻU IZSTRĀDES NEPIECIEŠAMĪBA THE NEED TO DEVELOP DIGITAL LEARNING TOOLS

Mg. ķīm., Anastasija Jēgermane

Mūsdienu izglītībā krasi palielinās materiāla izmantošanas un apgūšanas iespēja, izmantojot informācijas tehnoloģijas. Interaktīvās un virtuālās laboratorijas ļauj veikt attālinātu mācīšanos bioloģijā, fizikā un ķīmijā. Tas paplašina izglītības iegūšanas un kvalifikācijas celšanas iespējas.

Mūsdienu izglītības process kļūst efektīvāks, izmantojot interaktīvus, ar multimedijiem bagātus izglītības resursus, kas nodrošina aktīvas mācību metodes. Izglītības resursi un virtuālās realitātes sistēmas vislabāk atbilst šīm prasībām. Šādu elektronisko resursu piemērs ir virtuālās laboratorijas, kas var simulēt reālās pasaules objektu uzvedību datorā izglītības vidē un palīdzēt audzēkņiem iegūt jaunas zināšanas un prasmes tādās zinātniskās un dabas disciplīnās kā ķīmija, fizika, datorzinātnes u.c. [1.], [2.].

Digitālie mācību līdzekļi un resursi (turpmāk tekstā – DML) ir digitāli radīti, vai digitalizēti izglītības programmas īstenošanai un izglītības satura apguvei atbilstoši mācību līdzekļi un resursi, kas pieejami globālajā tīmeklī vai izdoti elektroniska izdevuma (audioieraksta, videoieraksta vai datorieraksta) formā un izmantojami ar datora vai citas digitālas iekārtas starpniecību. DML var būt, piemēram, digitāli radītas vai digitalizētas mācību grāmatas vai cita veida mācību literatūra, metodiskie līdzekļi, papildu literatūra, uzskates līdzekļi, spēles, simulācijas, testi, uzdevumi, video un audio materiāli [3.].

Savā darbā analizēšu jautājumus par digitālo mācību līdzekļu nepieciešamību.

Mūsdienu izglītībā liela nozīme ir informācijas un komunikācijas tehnoloģiju (turpmāk tekstā IKT) pielietojumam gan vispārējā, gan arī profesionālajā izglītībā. Mācību procesā tiek pielietotas dažādas mācību platformas, kā piemēram:

- Uzdevumi.lv
- Skola2030 mācību resursu krātuve
- DigiKlase
- Soma.lv
- "Zvaigzne ABC" e-grāmatnīca
- FIZMIX.lv

Un arī platformas ar iespēju organizēt virtuālos laboratorijas darbus:

- OLabs
- PheT
- Virtual Amrita Laboratories,

kas ļauj veikt jauniešu zināšanu nostiprināšanu un mācību programmas apguves novērtēšanu. Lielāka daļa no jauniešiem informāciju uztver vizuāli, it īpaši, ja tā ir kvalitatīvi noformēta. Digitālus mācību līdzekļus var izmantot gan pašmācībai, gan arī mācību vielas apguvei attālinātajā mācību procesā.

Strādājot izglītības jomā var izjust e-materiālu (DML) nepieciešamību. Protams, ne visās mācību iestādēs un ne visos priekšmetos. Vairumā DML nepieciešamību var izjust īstenojot modulārās izglītības programmas moduļus, it īpaši tādus kā:

1. analītiskā ķīmija;
2. organiskā ķīmija (sintēžu veikšana un praktiskie laboratorijas darbi);
3. fizikālā ķīmija (praktiskie laboratorijas darbi).

Šeit gribu izcelt tieši fizikālo ķīmiju, kur DML un laboratorijas darbu materiālu latviešu valodā ir ļoti maz.

DML priekšrocības, salīdzinot ar tradicionālajiem mācību līdzekļiem, ir to pieejamība internetā vai mobilajās ierīcēs un ērta to izmantošana gan skolā, gan ārpus skolas, vienā mobilajā ierīcē ir iespējams ievietot un paņemt līdzī vienu vai vairākus mācību līdzekļus, tādējādi atvieglojot skolēna skolas somas svaru. DML atšķirībā no iespieddarbiem var būt multimodāli (informācijas pārraide var notikt gan vizuāli, gan audiāli). DML ir iespējams pielāgot lietotāja individuālajām vajadzībām, piemēram, ir iespējams mainīt lasāmā teksta un attēlu izmērus. Izmantojot DML mācību procesā, lietotāji pilnveido savas digitālās prasmes, kas ir svarīgs faktors kvalitatīvas izglītības ieguvei, karjeras veidošanai un konkurētspējai darba tirgū [3.].

DML priekšrocības:

- a) materiālu "mobilitāte"
- b) pieejamība
- c) atbilstība zināšanu līmenim.

Raugoties no cita skatupunkta, DML izstrāde var novērst tādu problēmu, kā DML atjaunināšana. DML pēc savas struktūras varētu saturēt uzdevumus un uzdevumu piemērus. Ar DML palīdzību var kontrolēt zināšanas – IKT testēšana.

Šeit ir dažu pedagogu viedokļi par DML nepieciešamību:

"No savas pieredzes varu apgalvot, ka šādi materiāli ļoti atvieglo skolotāja darbu un ietaupa laiku, kas nepieciešams, lai sagatavotos nodarbībām. Šādi materiāli parasti ir arī vizuāli pievilcīgāki."

(vispārīzglītojošo mācību priekšmetu pedagogs)

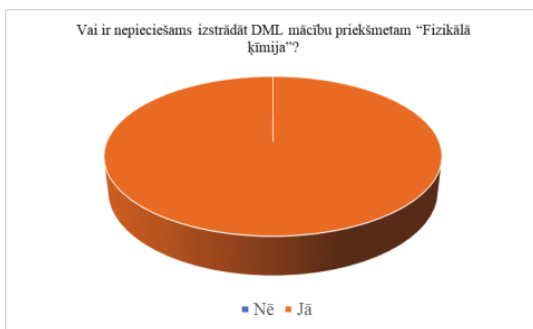
"Gan attālinātais mācību process, gan jaunās, modernās tendences audzēkņu un studējošo apmācībā ir uzrādījušas nepieciešamību pēc digitāliem mācību līdzekļiem. Ja mēs gribam iet līdzī laukum, tad arī mācību priekšmetā "Fizikālā ķīmija" šāds digitāls mācību līdzeklis ir vitāli nepieciešams."

(pedagogs)

"Jaunākās tehnoloģijas spēj papildināt jebkura mācību priekšmeta saturu un mācību metodiku."

(pedagogs)

Pedagogu viedokļi ir iegūti, veicot aptauju par DML nepieciešamību. Jautājot - Vai ir nepieciešams izstrādāt DML mācību priekšmetam "Fizikālā ķīmija"? aptaujas dati liecina, ka, "Jā", tas būtu nepieciešams neviens respondents neatbildēja "Nē" skatīt 1. attēlu.



1. att. Pedagogu aptaujas dati

Savās nodarbībās, vai tas būtu analītiskā ķīmija, vai instrumentālās testēšanas metodes, ļoti bieži izmantoju gan DML, gan arī IKT. Kā, piemēru, varu minēt *JBL Proscan* aplikāciju un testu. Ar kuras palīdzību, izmantojot viedtālruni var veikt ūdens ekspress testēšanu. Pēc veiktiem pētījumiem un aptaujām secinu, ka tas palielina jauniešu interesi gan modulī, gan arī pārliecību par savas profesijas izvēli.

Izmantojot esošus DML izjutām (audzēkņi un es) to ērtumu. Jo DML ir laboratorijas darbu apraksti un laboratorijas darbu protokoli. Materiālu var izdrukāt un izmantot papīra formā, vai arī izmantot elektronisko versiju. Visu var aizpildīt elektroniski, jauniešiem liela interese ir tieši par e-formātu.

Šeit ir dažu 2. un 3. kursa audzēkņu viedokļi par DML nepieciešamību:

*"Es domāju, ka ir nepieciešams izstrādāt DML, jo ar to palīdzību būs vieglāk un ērtāk apgūt vajadzīgo teorētisko informāciju."*

(3. kurss)

*"Lai būtu iespēja atkārtot vai iemācīties tēmas, kā arī lietot to konspektiem. Fizikālās ķīmijas temati man ir grūti mācāmie un atcerāmie, būtu labi, ja būtu iespēja dabūt piekļuvi pie DML un atkārtot."*

(3. kurss)

*"Informācija būs vieglāk uztverama. Ir tēmas, kurās ne viss ir skaidrs. Ja vienkārši pastāstīt par procesu vai izpildīt laboratorijas darbu. Piemērs, elektrolīze. It kā viss redzams laboratorijas darbā, bet nevar apturēt laiku vai paātrināt, lai labi saprastu visas nianšes."*

(2. kurss)

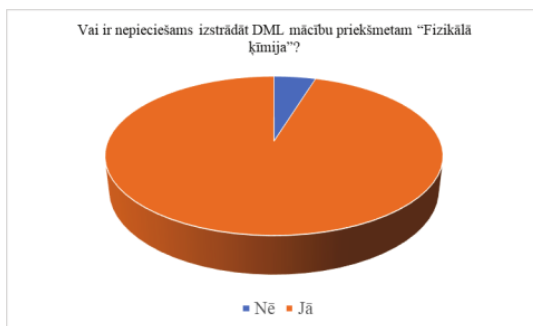
*"Ar digitālo mācību līdzekli šajā modulī būtu vieglāks mācību process. Digitālā veidā būtu pieejams 24/7."*

(2. kurss)

*"Tas ir labi, ja ir nepieciešams sagatavoties pārbaudes darbiem, eksāmeniem. Bet tas nav nepieciešams, jo, ja saglabātu visas metodikas un protokolus, tad visa informācija ir, un digitālās mācības nav nepieciešamas."*

(2. kurss)

Jauniešu viedokļi ir iegūti, veicot aptauju par DML nepieciešamību. Jautājot - Vai ir nepieciešams izstrādāt DML mācību priekšmetam "Fizikālā ķīmija"? aptaujas dati liecina, ka, "Jā", tas būtu nepieciešams viens respondents atbildēja "Nē" skatīt 2. attēlu.



2. att. 2. un 3. kursa audzēkņu aptaujas dati

1. Uzskatu, ka būtu nepieciešams turpināt darbu pie DML izstrādes, vismaz koledžas ietvaros, lai e – mācību materiāli būtu pieejami mācību bibliotēkas datoros, privātajās viedierīcēs.
2. Izstrādātais DML būtu interaktīvs ar papildu opcijām, ko labprāt pielietotu pati, savās mācību stundās, gan arī ieteiktu audzēkņiem zināšanu pilnveidei.
3. Studiju laikā plānoju izstrādāt DML mācību priekšmetam “Fizikālā ķīmija”, jo tas ir nepieciešams un par to liecina pētījuma dati.

### **Literatūras saraksts**

1. **Virtuālā laboratorija ķīmijas tālmācībai.** Virtuālo laboratoriju loma fizikas mācīšanā. Pieejams internetā [skatīts 07.07.2024.]: <https://zakazatkontrolnuyu.ru/lv/conference-student/virtual-laboratory-for-remote-chemistry-classes-the-role-of-virtual-laboratory-work-in-the-teaching-of-physics.html>.
2. **Moodle e-mācību ieviešanas profesionālās izglītības iestādēs koncepcija.** Pieejams internetā [skatīts 07.07.2024.]: [https://profizgl.lu.lv/pluginfile.php/1412/mod\\_resource/content/0/IGorbans\\_IKT\\_izglitiba-MOODLE\\_e-macibu\\_ieviesanas\\_koncepcija.pdf](https://profizgl.lu.lv/pluginfile.php/1412/mod_resource/content/0/IGorbans_IKT_izglitiba-MOODLE_e-macibu_ieviesanas_koncepcija.pdf).
3. **Ieteikumi Digitālo mācību līdzekļu un resursu izstrādei un novērtēšanai.** Pieejams internetā [skatīts 07.07.2024.]: [DML\\_vadlinijas\\_-LIKTA\\_03.02.2016.pdf](#).

# ROWANBERRIES (*SORBUS DOMESTICA*) AND BLACK CHOKEBERRIES (*ARONIA MELANOCARPA*) BY-PRODUCTS FOR VALUE ADDED PECTIN WITH MICROWAVE ASSISTED EXTRACTIONS

<sup>1</sup>D. Konrade, <sup>2</sup>P. Sivan, <sup>2</sup>F. Vilaplana

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Chemistry Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology, Riga Technical University, P. Valdena str. 3, Riga, LV-1048, Latvia, [daiga.konrade@rtu.lv](mailto:daiga.konrade@rtu.lv)

<sup>2</sup>Division of Glycoscience, Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm- SE-100 44, Sweden

**Key words:** *Antiradical scavenging activity, chokeberries, phenolics, rheology, rowanberries*

## INTRODUCTION

Many of the under-utilised fruits have received little attention for extraction and characterisation of its high value pectin in their by-products. New pectin resources are increasingly emerging as it is used in food, cosmetics and non-food industries as a thickener and gelling agent, cation-binding agent, furthermore, pectic substances from natural origin are a source of antioxidants (Colin-Henrion et al. 2009). Pectin is a complex acid-rich polysaccharide from plant cell walls and is applied for several industrial fields as multifunctional and versatile hydrocolloid (Dranca, Vargas, & Oroian 2020). Polysaccharides from fruits and berries have a chemical structure that provides anti-diabetic (Liu et al. 2020), immunomodulating, antitussive, astringent biological properties (Bush 2014; Wathoni et al. 2019). The consumption of pectin impacts blood cholesterol levels; removes toxins from the body and regulates blood glucose levels (Simpson & Morris 2014). Pectin can form gel with simple gelling mechanism and that can be used for biomedical applications: drug delivery; tissue engineering, and wound dressing (Ajila, Leelavathi, & Prasada Rao 2008). Rowanberries (*Sorbus aucuparia*) and Black chokeberries (*Aronia melanocarpa*) are deciduous trees or shrubs in the rose family (*Rosaceae*) with high valuable berry fruits (Berna et al. 2011; Kampuss et al. 2009; King & Bolling 2020; Zhao 2022). More interest has been attended to functional food products from wild species or selected plants like Black chokeberries and Rowanberries as recent studies have revealed the *Sorbus spp.* and *Aronia spp.* to contain high content of different polyphenol compounds and valuable phytochemicals: polyphenols, flavonoids; anthocyanins, and pro-anthocyanidins, phenolics, such as chlorogenic and neochlorogenic acids, as well as small amounts of tannins (Berja et al. 2013; King & Bolling 2020). Flavonoids exhibit antioxidant, antimicrobial, anticancer, antidiabetic and cardioprotective activities (O'Shea, Arendt, & Gallagher 2012). Health benefits of Black chokeberries and Rowanberries include hypotensive, lipid-lowering, gastro-protective, hepatoprotective, and anticarcinogenic effects (Zhao 2022; Patil et al. 2009).

Rowanberries and Black chokeberries by-products after juice extraction and pressing with cold extraction method occur in form of pomace, and are utilized as compost or animal feed, but are still rich sources of biological compounds and polysaccharides in form of pectin, moreover, the content of anthocyanins ( $191.03 \pm 8.78 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ) was of the highest content comparing with other fruits (Pieszka et al. 2015).

The composition and yield of pectin depend on the plant source, harvest time, extraction technique and conditions employed during pectin isolation and purification (Anh et al. 2021; Maran & Priya 2015). Commercially pectin is extracted from citric fruits and apples, sugar beets involving strong

acids and high temperature to obtain the high purity of pectin, but it rises the degradation of obtained pectin and is considered as time consuming and leads to loss of many bioactive components (Yang, Mu, & Ma 2018). Research of different extraction methods and results of pectin yield have been studied: conventional heating in acid, enzymatic extraction, microwave, ultrasound, combined methods electromagnetic, autoclaving (George et al. 2014; Kratchanova, Pavlova, & Panchev 2004;). To reduce the extraction time and increase the yield of the final product, microwave exposure is an alternative to conventional hot acid heating (Zouambia et al. 2017). Several scientific reports are about pectin extraction from various plants: sunflower residues, lemon, passion fruit, pomegranate (Henrique et al. 2016), melon peel, pistachio green hull, pomelo peel, grape fruit (Bagherian et al. 2011) cacao pod husks (Bush 2014; Cristina et al. 2011; Kratchanova, Pavlova, & Panchev 2004; Perussello et al. 2017; Rodsamran & Sothornvit 2019; Wandee et al. 2021), but there is little research on the pectin content and biological activity of it in Rowanberries and Black chokeberries.

As antioxidant potential of polysaccharides in form of pectin allows to use them in medicines, cosmetics and as innovative food ingredients (Berņa et al. 2013; Jurendi 2021), the aim of recent study is to extract pectin from Black chokeberries and Rowanberries juice production by-products with so called ‘green extraction’ technology – microwave assisted extraction, and to determine physical, chemical, antioxidant properties, phenolic acid content, neutral monosaccharide composition and rheological properties of extracted pectin for further application.

## MATERIALS AND METHODS

By-products (BP) in form of pomace after juice extraction from Black chokeberries (*Aronia melanocarpa* Nero var.), (AR) and Rowanberries (*Sorbus aucuparia* Burka var.), (RW) were obtained from LTD Liveni, Latvia, 2022 and kept in plastic bags at T=-18 °C till extractions and analyses.

Composition and physical characterization of selected by-products are summarized in Table 1.

**Table 1.** Composition of Rowanberry and Black chokeberry by-products

Parameter	Rowanberries BP	Black chokeberries BP
Degree brix	16.3 ± 0.1	18.3 ± 0.1
Titrateable acidity (g Citric acid 100 g <sup>-1</sup> ), TA	1.6 – 1.8	1.2 – 1.4
Dry matter, g 100 g <sup>-1</sup>	42.7 ± 0.67	36.8 ± 1.48
Ash, g 100 g <sup>-1</sup>	1.2 ± 0.07	0.94 ± 0.02

Each sample was prepared and subsequently analysed in triplicate (n=3), ± standard deviation (SD).

Pectin extraction was performed with microwave (MW) heating extraction technique with MW oven equipment Daewoo, EU (Input power 1350 W, Energy output 1000 W, Frequency 2,450 MHz) where electromagnetic radiation was involved in the microwave frequency range in the sample to rotate and produce energy in solvent (Sandarani 2020).

Distilled water, ethanol – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and citric acid – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> were used for extraction process. BP were dissolved with 0.1 M citric acid (1:2 (w/v), pH=1-1.5), homogenized and treated with microwave power (1000 W) for 10 min (Anh et al. 2021). Afterwards, cooled and centrifuged (*Sigma 4-16KS*) at 6000 rpm for 20 min. Collected supernatants were treated with absolute ethanol (1:2 (v/v)) at + 4 ± 1 °C for 14–16h. The pectin precipitates were collected by re-centrifugation, and then were washed twice with 90% (v/v), and 80% (v/v) ethanol, the obtained pectin was conventionally dried (40 ± 2 °C) to moisture content ≤9%.

The pectin yield was calculated (Equation 1):

$$PP = \frac{m_1}{m_2} * 100, \quad (1)$$

PY – pectin yield, %;

m<sub>1</sub> - weight of dried pectin, g;

m<sub>2</sub> - weight of dried by-product, g.

### Ash and Moisture Content

Ash content in extracted pectin samples was determined according to AOAC 942.05 method (Thiex, Novotny, & Crawford 2012). Moisture content and dry weight was determined according to Reference method LVS EN ISO 712:2010 and ISO 712:2009 for Cereals and cereal products; Determination of moisture content.

### Equivalent weight (EW), methoxyl content (MeO), degree of esterification (DE)

Determination of pectin's equivalent weight (EW), the degree of esterification (DE), methoxyl content (MeO) were determined using the titration method with method described by Virk and Sogi (2007).

Pectin (0.5 g), ethanol (5 mL), sodium chloride (1.0 g), distilled water (100 mL), and 5–6 drops of phenol red indicator were dissolved and titrated against 0.1 M NaOH until the colour of indicator changed (pH 7.5) to pink and persisted for at least 30 seconds. EW was calculated (Equation 2):

$$EW = \frac{m * 100}{0.1 * V_1}, \quad (2)$$

EW - equivalent weight, g mL<sup>-1</sup>;

m - weight of sample, g;

0.1 - normality of alkali.

V<sub>1</sub> - volume of alkali, mL (Virk & Sogi 2007). MeO was determined by pectin saponification and titration of the liberated carboxyl groups. The neutralized solution obtained during the determination of EW was collected, and 25 mL of 0.25 N NaOH was added. The mixture was stirred thoroughly and kept at ambient temperature for 30 min. Then, 25 mL of 0.25 N HCl was added and titrated against 0.1 N NaOH to the end point (V<sub>2</sub>) (Bhat & Singh, 2014; Siddiqui & Chand, 2021). The calculation (Equation 3) of MeO value was as following:

$$MMM, \% = \frac{3.1 * V_2 * N_A}{m}, \quad (3)$$

MeO – methoxyl content, %; V<sub>2</sub> – volume of alkali, mL, N<sub>A</sub> – normality of alkali, m – weight of sample, g.

The calculation (Equation 4) of DE value was as following (George et al. 2014; Xu et al. 2015; Yu et al. 2021):

$$DD, \% = 100 * \frac{V_2}{(V_1 + V_2)}, \quad (4)$$

V<sub>1</sub> - volume of alkali after determination of pectin EW, mL;

V<sub>2</sub> – volume of alkali after pectin saponification and titration, mL.

### Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) of Pectin Samples

The chemical structure of pectin was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) with Thermo Fischer, Nicolet 6700, FT-IR Spectrometer for measuring all IR frequencies, Spectral Range (Standard) 7800–350 cm<sup>-1</sup>, Wavenumber Precision 0.01 cm<sup>-1</sup>.

### Monosaccharide Composition

Monosaccharide composition of extracted pectin samples was analysed by methylation, followed by high-pH anion exchange chromatography with pulsed amperometry detection (HPAEC–PAD) and GC–MS analysis (triplicate runs) (Andi & Rudjito 2022; Ruthes et al. 2019).

Samples ( $1.0 \pm 0.02$  mg) of dried pectin were mixed with 2 M HCl in methanol and flushed with argon. Methanolysis was then performed at 100 °C for 4 h. Samples were then neutralized with pyridine and dried under compressed air. Dried samples were subsequently hydrolysed using 2 M trifluoroacetic acid at 120 °C for 1 h, dried under compressed air and re-suspended in water. Hydrolysed monosaccharides were analysed by HPAEC–PAD on an ICS6000 system (Dionex, Sunnyvale, CA) using a Dionex CarboPac PA20 column at 30 °C at a flow rate of 0.4 mL min<sup>-1</sup>.

### Content of Total Phenolic Compounds, Antiradical Scavenging Activity

Content of total phenolic compounds was determined according to the Folin-Ciocalteu method with minor modifications (Kampuss et al. 2009).

$20 \pm 0.1$  mg of dried sample was extracted with acetone, ethanol and water solution (7:7:6) in volumetric 100 mL flask, in US bath for 10 min. 2.5 mL of Folin-Ciocalteu reagent (diluted 10 times with water) was added to 0.5 mL of extracted sample in test tubes and after 3 min 2.0 mL sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) solution (7.5%) was added. The resulting solution was mixed and allowed to stand for 30 min at  $20 \pm 1$  °C in dark place. Absorption was read at 765 nm with JENWAY 630 Spectrophotometer. Gallic acid (0–100 mg L<sup>-1</sup>) was used for calibration of a standard curve.

The results were expressed as milligram Gallic acid equivalent per 100 g of dry weight (mg GAE 100 g<sup>-1</sup> DW). Quantification was based on a standard curve (Equation 5):

$$y=0.0875x + 0.0676, R^2=0.998, \quad (5)$$

y – Total Content of Phenolics, TPC, mg GAE 100g<sup>-1</sup>, x – Absorption at  $\lambda=765$ nm, R – coefficient of determination.

Antiradical scavenging activity of samples was determined with method based on scavenging activities of the stable 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical. The DPPH reagent (4 mg) was dissolved in MeOH (100 mL) for a solution concentration of 40  $\mu$ L mL<sup>-1</sup> (Tirzitis & Bartosz 2010). To determine the scavenging activity 100  $\mu$ L DPPH reagent was mixed with 100  $\mu$ L of sample extract in a test tube and was incubated at room temperature for 30 min. After incubation, the absorbance was measured at  $\lambda=514$  nm. The antiradical scavenging activity (A, %) of selected material was expressed (Equation 6):

$$A = \frac{\text{AbsC} - \text{AbsS}}{\text{AbsC}} * 100, \% \quad (6)$$

A – Antiradical Scavenging activity, AbsC – Absorbance of control sample, AbsS – Absorbance of pectin sample extract

Folin-Ciocalteu's Phenol reagent, Sigma-Aldrich, Cat. No. F9252, Sodium carbonate, Merck, Cat No. 106392, Gallic acid monohydrate (3,4,5-Trihydroxybenzoic acid monohydrate), ACS reagent,  $\geq 98.0\%$  Sigma-Aldrich, CAS Number 5995-86-8 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl reagent - Sigma-Aldrich, CAS Number 1898-66-4 were used for TPC and Antiradical scavenging activity.

### Quantification of Phenolic Acids by HPLC

Free and total phenolic acids were quantified by saponification with High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Agilent Technologies 1200 Series, at 25.5–23.6 °C, 20  $\mu$ L, flow 1 mL min, Max P 400 bar. Bound phenolic acids were liberated using 2 M NaOH (3 °C overnight in the dark under stirring conditions) and then acid hydrolysis (12 M HCl to pH=2) was done, followed by extraction with ethyl acetate (1:1) 4 times, dried and redissolved with 10% acetic acid and MeOH mixture. All fractions were quantified separately by HPLC. After HPLC quantification, results of alkali and acid hydrolysates were calculated to represent total phenolic acids (Inbaraj et al. 2009).

Internal standards of gallic, benzoic, caffeic, syringic, coumaric, ferulic, sinapic, cinnamic acids were used for quantification on a standard curve of phenolic acids in RWBP, ARBP and pectin samples using the regression equations for each standard,  $R^2=0.999$ .

## Rheology of Pectin Gel Samples

The ability of forming stable gel was measured for formulated solution of citric acid ( $7 \pm 1\%$ ), sucrose ( $29 \pm 1\%$ ), pectin ( $6 \pm 1\%$ ) and water ( $58 \pm 1\%$ ) for all samples (Konrade 2022; Ptichkina, Markina, and Rumyantseva 2008). Solution of pectin/ sucrose and citric acid were diluted in distilled water, mixed, sonicated and heated at  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 10 min; afterwards, cooled and stored at  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  until rheological measurements.

Rheological properties of gels from pectin were determined with *Anton Paar Modular Compact Rheometer, Smart Pave 102*, Germany. in the amplitude sweep mode, where there is a constant oscillation with an angular frequency of  $10\text{ rad s}^{-1}$ . In this mode, the shear deformation is changed.  $G'$  (the storage modulus - the elastic component of the material) and  $G''$  (the loss modulus), the viscosity  $\eta$ , loss factor,  $\tan(\delta) = G''/G'$  were determined with shear rate from 0.1 to  $100\text{ s}^{-1}$  at  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Dabbaghi et al. 2021; Zhang et al. 2016).

## Statistical analysis

All measurements were carried out for three independent samples ( $n=3$ ) and the results were expressed as mean values  $\pm$  standard deviation (SD). A mathematical analysis of the data has been performed using MS Excel Data Analysis, ANOVA, Single-Factor, Correlation and Regression analysis were used. The protruding hypotheses have been tested with a  $p$ -value method and the factors have been evaluated as relevant if  $p < \alpha=0.05$ . In the analysis of variance the Tukey and Friedman test was used to justify the differences in the results between the studied samples.

As Control was used Apple pectin (Merk, Sigma Aldrich, Germany) to compare physical, chemical and rheological properties. All chemicals used as standard were purchased from Sigma-Aldrich, Merk, Germany.

## RESULTS AND DISCUSSION

Pectin yield in Rowanberry (RWB) and Black chokeberry (ARB) by-products with microwave assisted extraction reached  $6.65 \pm 0.20$  and  $11.40 \pm 1.50\text{ g }100\text{ g}^{-1}$ , respectively.

Equivalent weight (EW), (Table 2) in extracted pectin samples was  $2487.29 \pm 112.52\text{ g mol}^{-1}$  in Rowanberry BP;  $1625.74 \pm 80.95\text{ g mol}^{-1}$  in Black chokeberry BP;  $895.8 \pm 316.8\text{ g mol}^{-1}$  in Control (pectin from Sigma Aldrich).

Degree of methyl esterification ((DE), (Table 2)) is the main information about pectin properties required for many applications. Many of the galacturonic acid residues have been esterified and, thereby, form methyl esters. Extracted pectin can be classified as High Methoxyl (HM) pectin as degree of esterification is higher than 50%. Low-Methoxyl (LM) has  $DE < 50\%$ , moreover, HM pectin behave differently from LM pectin. In order to form gel, HM pectin requires low pH ( $<3.5$ ) conditions and high sugar concentrations ( $>55\%$ ), while LM pectin does not need sugar addition and wider range of pH (2–6).

Methoxyl (MeO) content in pectin can affect the structure and texture of the pectin gel formed in pectin samples. MeO content (Table 2) in pectin from Black chokeberries was  $6.54 \pm 0.77\%$  and  $6.96 \pm 0.73\%$  in pectin from Rowanberries.

**Table2.** Properties of pectin from Rowanberries and Black chokeberries by-products and Sigma Aldrich pectin (Control)

Source	DE, %	EW, $\text{g mol}^{-1}$	MeO, %
RWB P	$66.36 \pm 9.16$	$2487.29 \pm 112.52$	$6.96 \pm 0.73$
ARB P	$59.21 \pm 3.72$	$1625.74 \pm 80.95$	$6.54 \pm 0.72$
Control	$57.14 \pm 7.18$	$895.8 \pm 316.8$	$5.53 \pm 0.13$

RWB P – pectin from Rowanberries (*Sorbus aucuparia*) by-products, ARB P - pectin from Black chokeberries (*Aronia melanocarpa*) by-products, Control – Sigma Aldrich apple pectin. Each

pectin sample was prepared and subsequently analysed in triplicate (n=3),  $\pm$  standard deviation (SD).

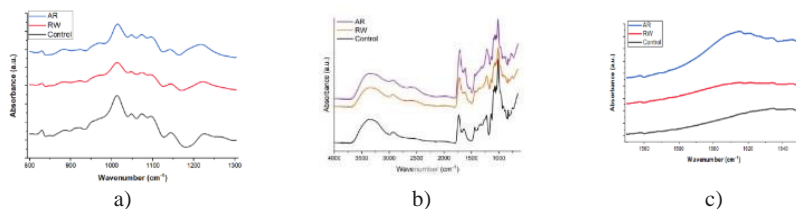
Monosaccharide composition of pectin samples is summarized in Table 3. Glucose ( $8.34 \pm 0.45$  and  $18.78 \pm 0.89$  g 100 g<sup>-1</sup>) and galactose ( $9.49 \pm 1.78$  and  $15.48 \pm 1.34$  g 100 g<sup>-1</sup>) were the main neutral sugar monosaccharides in pectin samples and galactose content was significantly higher in comparison with Control. Fucose (Fuc), rhamnose (Rha), arabinose (Ara) were found in small amounts. Although, the content of Ara ( $3.32$  g 100 g<sup>-1</sup> and  $3.35$  g 100 g<sup>-1</sup>) in comparison with Control was in higher content. Xylose ( $2.38 \pm 0.19$  and  $3.07 \pm 0.50$  g 100 g<sup>-1</sup>) were also present, therefore, assumed to be contaminants from the partial hydrothermal decomposition of hemicellulose. Xyl content was lower in RW and AR pectin samples in comparison with Control.

**Table 3.** Monosaccharide composition in pectin samples

Monosaccharide, g 100 g <sup>-1</sup>	Control	Rowanberry BP	Black chokeberry BP
Fucose	0.13 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>	0.31 $\pm$ 0.17 <sup>b</sup>	0.11 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>
Rhamnose	3.81 $\pm$ 0.97 <sup>a</sup>	2.81 $\pm$ 0.59 <sup>b</sup>	2.71 $\pm$ 0.30 <sup>b</sup>
Arabinose	1.40 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>	3.32 $\pm$ 0.30 <sup>b</sup>	3.35 $\pm$ 0.26 <sup>b</sup>
Galactose	7.42 $\pm$ 0.89 <sup>a</sup>	9.49 $\pm$ 1.78 <sup>b</sup>	15.48 $\pm$ 1.34 <sup>c</sup>
Glucose	10.38 $\pm$ 1.54 <sup>a</sup>	18.78 $\pm$ 0.89 <sup>b</sup>	8.34 $\pm$ 0.45 <sup>a</sup>
Xylose	2.13 $\pm$ 0.41	2.38 $\pm$ 0.19	3.07 $\pm$ 0.50
Mannose	0.14 $\pm$ 0.08	0.24 $\pm$ 0.07	0.14 $\pm$ 0.02
4O-MeGlcA	0.20 $\pm$ 0.20	0.29 $\pm$ 0.16	0.56 $\pm$ 0.13
GalA	74.04 $\pm$ 3.73	61.49 $\pm$ 4.16	65.39 $\pm$ 2.03
GlcA	0.13 $\pm$ 0.10	0.88 $\pm$ 0.18	0.84 $\pm$ 0.19

RWB P – pectin from Rowanberry (*Sorbus aucuparia*) by-products, ARB P - pectin from Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) by-products, Control – Sigma Aldrich apple pectin. Each pectin sample was prepared and subsequently analysed in triplicate (n=3),  $\pm$  standard deviation (SD). Values superscripted with different letters (a, b, c) in row are statistically different ( $p > 0.05$ ). GalA - Galacturonic acid; GlcA - Glucuronic acid.

The chemical structure of pectin extracted from by-products was characterized by FT-IR and their spectra are presented in Figure 1a., 1b. and 1c. It can be observed that the samples extracted from by-products of RW and AR have the spectra in the region similar to those of Control (Sigma Aldrich Apple Pectin). FT-IR spectra in the region between 800 and 1300 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1a) are considered as the ‘finger print’ region for carbohydrates which allows identification of specific chemical groups for polysaccharides (Khamsucharit, Laohaphatanalert, & Gavinlertvatana 2018; Zouambia, Ettoumi, & Krea 2016). Analysis of spectra of RW and AR pectin shows characteristic bands at 1100 cm<sup>-1</sup> for C–O, bands in the region at 1760–1745 cm<sup>-1</sup> are related to carbonyl groups, bands at 1640–1620 cm<sup>-1</sup> are due to carboxylate ion stretching, band between 3600 and 3000 cm<sup>-1</sup> is attributed to the stretching of O–H groups of the galacturonic acid polymer (Emediato et al. 2020; Khamsucharit, Laohaphatanalert, & Gavinlertvatana 2018; Simpson & Morris 2014). There were no amide peaks detected related to proteins in the extracts in the region from 1650 cm<sup>-1</sup> for Amid I C–N stretching and 1550 cm<sup>-1</sup> for Amid II N–H deformation (Szymanska-Chargot & Zdunek 2013). Therefore, the extracted polysaccharides from RWB and ARB obtained in this study are pectin.



**Figure 1.** FT-IR spectra of pectin from Rowanberries B (RW), Black chokeberries B (AR) and pectin from Sigma Aldrich (Control)

Average content of total phenolic compounds (TPC, mg GAE g<sup>-1</sup>) and Antiradical scavenging activity in pectin extracted from by-products (BP) is summarized in Table 4. TPC in Rowanberries BP 29.13 ± 4.42 and in Black chokeberries BP 37.92 ± 6.08 mg GAE g<sup>-1</sup>, antiradical scavenging activity (AA) ranged from 21.84 ± 2.44 in RW BP and 24.99 ± 1.43 in AR BP, respectively. TPC in Rowanberries BP was 11.86 ± 0.44 mg GAE g<sup>-1</sup> and 8.79 ± 1.12 44 mg GAE g<sup>-1</sup> in Black chokeberries BP. Antiradical scavenging activity (DPPH) was different in pectin samples, furthermore, it was higher in comparison with Control – Sigma Aldrich apple pectin. There was found strong correlation between TPC content and Antiradical activity (r=0.96).

**Table 4.** Content of Total Phenolic Compounds and Antiradical Scavenging Activity of by-products and pectin

Source	TPC DW, mg GAE g <sup>-1</sup>	Antiradical scavenging activity, g 100 g <sup>-1</sup>
Rowanberry B	29.13 ± 4.42	21.84 ± 2.44
Black chokeberry B	37.92 ± 6.08	24.99 ± 1.43
Rowanberry BP	6.02 ± 0.02	11.86 ± 0.44
Black chokeberry BP	5.65 ± 0.047	8.79 ± 1.12
Sigma Aldrich Pectin	3.19 ± 0.048	3.57 ± 0.88

B – by-product, BP – by-product pectin. Each sample was prepared in three replications and subsequently analysed in triplicate; Mean ± SD

Phenolic acids are the aromatic secondary metabolites responsible for colour, flavour, astringency, harshness, and typical organoleptic features of the foods (Rashmi & Negi 2020). Phenolic acids represent 7.5% of Black chokeberries and it was found that the concentration of phenolic acids in pomace was 373.6 mg 100 g<sup>-1</sup> DW (Jurendi et al.2021).

Phenolic acid profile of Rowanberries by-products (RWB) and Black chokeberries by-products (ARB) are summarized in Table 5. Sinapic acid was of the highest content in RWB=3.202 ± 0.001 µg mg<sup>-1</sup> and 2.142 ± 1.660 µg mg<sup>-1</sup> in ARB. Sinapic acid and its derivatives are natural compounds that has potential to express various health benefits as antioxidant, anti-inflammatory, anticancer, antimutagenic, antiglycemic, neuroprotective, and antibacterial activities (Kurdyukov et al. 2021).

**Table 5.** Phenolic acids in by-product samples

Phenolic acid	RWB		ARB	
	Content, µg mg <sup>-1</sup>	Real Content, g 100 g <sup>-1</sup>	Content, µg mg <sup>-1</sup>	Real Content, g 100 g <sup>-1</sup>
Gallic	1.015 ± 0.001	12.005 ± 0.001	1.015 ± 0.001	14.154 ± 0.342
Benzoic	0.765 ± 1.081	8.051 ± 0.541	0.965 ± 1.081	10.131 ± 0.541
Caffeic	0.154 ± 0.001	1.009 ± 0.000	0.452 ± 0.144	6.574 ± 0.072

Syringic	0.871 ± 0.077	10.003 ± 0.389	0.902 ± 0.335	1.948 ± 0.167
Coumaric	0.068 ± 0.007	0.769 ± 0.001	0.195 ± 0.275	2.198 ± 0.138
Ferulic	1.699 ± 0.001	20.108 ± 0.002	1.394 ± 0.518	18.470 ± 0.259
Sinapic	3.202 ± 0.001	37.892 ± 0.011	2.142 ± 1.660	26.762 ± 0.830
Cinnamic	0.859 ± 0.001	10.161 ± 0.023	1.340 ± 0.638	19.893 ± 0.319
Total	8.166 ± 1.750	100.000	7.439 ± 2.006	100.000

RWB – Rowanberries by-product, ARB – Black chokeberries by-product. Each sample was prepared in three replications and subsequently analysed in triplicate; Mean ± SD, results are expressed for dry matter (DM)

Owing to their high bioactivity these bitter berries have been called the food of the future. The biotic activity of Black chokeberries and Rowanberries is due to the presence of phenolic compounds, which are the richest sources of polyphenols and phenolic acids (Zhao 2022).

Phenolic acid profile in pectin samples is summarized in Table 6.

The extraction of phenolic acids is carried out by polar solvents like water, ethanol, and methanol, environment and temperature are considered the factors leading to degradation of phenolic compounds (Priečina & Karklina 2014). Though extraction of pectin from by-products is carried out for a shorter period (15 min) in comparison with conventional extraction method (60 to 90 min, respectively) phenolic acids in pectin are a tiny amount. The gallic acid content is 1.281 µg mg<sup>-1</sup> in RWBP; 0.507 µg mg<sup>-1</sup> in ARBP; and in Control from Sigma Aldrich apple pectin the only phenolic acid detected was gallic acid (0.30 µg mg<sup>-1</sup>). Pectin from Black chokeberry B (ARBP) contains wider profile of phenolic acids. Benzoic acid content 0.414 µg mg<sup>-1</sup> in RWBP and 0.608 µg mg<sup>-1</sup> in ARBP. Coumaric acid was detected in both pectin samples, and ARBP showed profile of caffeic, coumaric, sinapic acids.

**Table 6.** Phenolic acid profile in pectin samples

Phenolic acid	RWBP		ARBP	
	Content, µg mg <sup>-1</sup>	Real Content, g 100 g <sup>-1</sup>	Content, µg mg <sup>-1</sup>	Real Content, g 100 g <sup>-1</sup>
Gallic	1.281 ± 0.151	73.60 ± 1.27	0.507 ± 0.717	20.629 ± 0.359
Benzoic	0.404 ± 0.013	23.22 ± 0.007	0.608 ± 0.188	41.639 ± 0.094
Caffeic	n.d.	n.d.	0.037 ± 0.001	2.313 ± 0.000
Syringic	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Coumaric	0.055 ± 0.006	3.17 ± 0.003	0.069 ± 0.041	3.722 ± 0.020
Ferulic	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sinapic	n.d.	n.d.	0.588 ± 0.349	31.696 ± 0.174
Cinnamic	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	1.742 ± 0.007	100	1.809 ± 0.920	100

RWBP – pectin from Rowanberries by-products, ARBP - pectin from Black chokeberries by-products; n.d. – not detected; each pectin sample was prepared in three replications and subsequently analysed in triplicate; mean ± SD.

Despite being present in relatively small concentrations, phenolic compounds are known to impart beneficial properties such as antimicrobial, food preservation and antioxidant properties to these food products. The high content of polyphenols is responsible for the strong antioxidant properties of Black chokeberries and Rowanberries (Jurendi et al. 2021). Coumaric acid is competitive inhibitor of tyrosinase that catalyses key reactions in the melanin biosynthetic pathway, human studies proved the effectiveness in hypopigmentation and depigmentation (Boo 2019; Luceri et al. 2007). Phenolic acids contribute to the overall health improvement, primarily because of antioxidant and anti-inflammatory actions (Rashmi & Negi 2020).

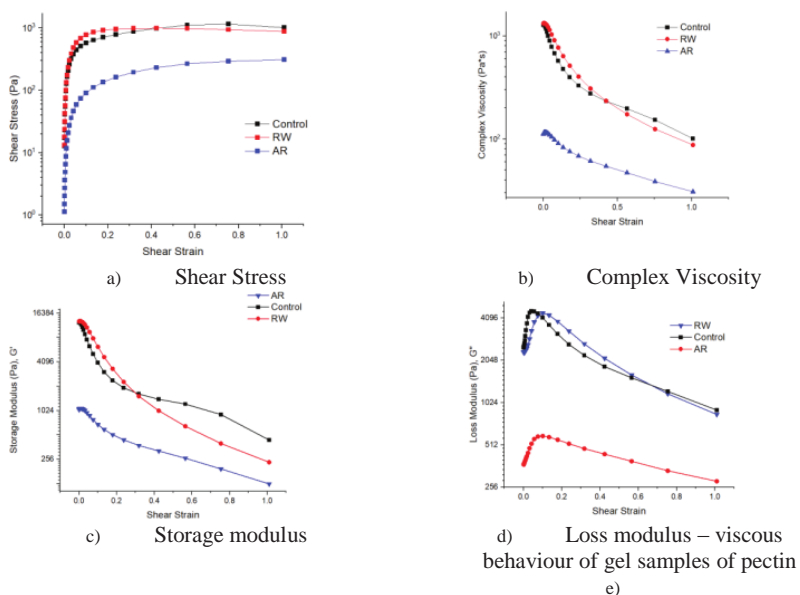
The rheological behaviour of pectin gels is attached in Figure 2.

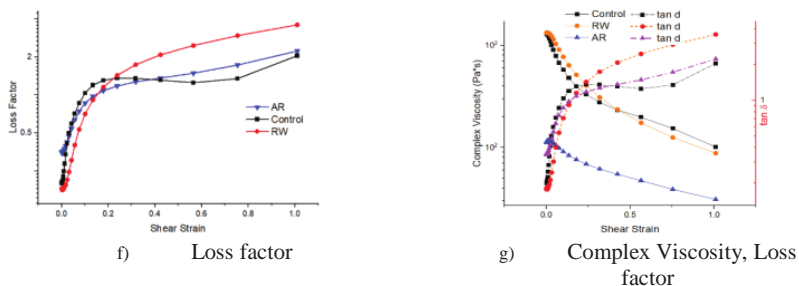
The structure of gels depends on the interaction between pectin, sugar and acid (Munarin, Tanzi, & Petrini 2012). The rheological parameters of gels are influenced by several factors such as the composition and temperature (Faustino and Pinheiro 2021). In order to form gel, HM requires low pH (<3.5) conditions and high sugar concentrations (55%) (Youssef et al. 2020). In our research each gel sample from by-products and Control was prepared in equal concentrations of sucrose/ pectin/ citric acid. Gels from RW BP and Control (Sigma Aldrich Apple Pectin) formed stronger gel and the damping factor or loss modulus at the gel stage was higher.

It is observed that viscosity is dependent on polymer chain length and the degree of polymerization as well. Diluting the polymer with too many additives may decrease viscosity and lead to a poor gelling ability (Munarin, Tanzi, & Petrini 2012; O'Shea, Arendt, & Gallagher 2012). In our study higher complex viscosity, similar to Control was obtained for RWB pectin gels.

Pectin gels' gelling ability is important for textural regulation in foods (Yang et al. 2022). The strength of the gel is affected by the pH of the product, the pectin's MeO content, and the molecular weight (Crandall and Wicker 1986; Munarin, Tanzi, & Petrini 2012). Some studies reported that type of acids influenced the macromolecular and gelling properties of isolated pectin and citric acid was the least pectin degrading, depolymerizing and de-esterifying extracting agent (Alam et al. 2020). Higher viscous behaviour was applied to gels from RWB pectin while gels from Black Chokeberry BP (AR) was of the lowest viscous behaviour (Fig. 2b). Higher viscosity of pectin gels may be as a result of smaller particles of solid fraction (Dabbaghi et al. 2021; O'Shea et al. 2015; Yazdanpanah & Yazdanpanah 2021).

Shear stress (Fig. 2a) increased for all pectin gel samples with increasing the shear strain,  $\gamma$  (rad). The highest shear stress was observed for pectin gels from Control and RW. Shear stress was significantly different for Black chokeberry pectin gel samples in comparison with Rowanberries pectin gel and Control.





**Figure 2.** Rheology of pectin gels

Control – Pectin from Sigma Aldrich, RW –pectin gel from Rowanberry by-product pectin, AR - pectin gel from Black chokeberry by-product pectin

Storage modulus ( $G'$ , Pa) – the elasticity of pectin gels and loss modulus ( $G''$ , Pa) were determined. The storage modulus,  $G'$ , and the loss modulus,  $G''$ , describe the energy storage and the energy dissipation in the flow. The results of  $G'$ ,  $G''$ ,  $G''/G'$  are presented in Figures 2c, 2d, 2e, 2f.  $G'$  - elasticity of gels from ARB was lower (Fig. 2c) in comparison with RWB pectin and Control Sigma Aldrich pectin (Fig. 2c). Storage Modulus or elasticity of gels from RWB and ARB pectin remain elastic. The ratio  $G''/G'$  determines the condition for weak and strong gels (Dabbaghi et al. 2021). HM pectin dispersed in water usually demonstrated a liquid-like behaviour, where  $G''$ , is higher than  $G'$  in the whole frequency range analysed. The stability of HM pectin gels is due to the formation of intermolecular hydrogen bonds and hydrophobic bonds between methyl esters (Chandel et al. 2022).

## CONCLUSIONS

By-products in form of pomace after juice extraction from Rowanberries and Black chokeberries are promising sources for the extraction of pectin with microwave assisted energy. Obtained pectin is with high antioxidant activity and pectin yield reached 11.4 g 100 g<sup>-1</sup> in Black chokeberry by-products and 6.7 g 100 g<sup>-1</sup> in Rowanberry by-products.

Pectin from Rowanberries and Black chokeberries by-products has high degree of esterification (DE >50%) and high content of galacturonic acid. This kind of pectin can be classified as high methoxylated (HM) pectin and its application can be used in the food industry, pectin shows good rheological properties – texture, gel stability and viscous behaviour, furthermore, this HM pectin can be used as a rheological modifier in food or in cosmetic products. It would be worth to evaluate pectin gel behaviour during high thermal processing to obtain the microbiological safety of products.

High antioxidant activity of pectin from Rowanberries and Black chokeberries by-products can be included in innovative, functional products for cosmetics, pharmacy of their high bioactivity, moreover, they are rich in phenolic acids, especially, in coumaric, caffeic and sinapic acids.

## REFERENCES

1. Ajila, C.M., Leelavathi, K., & Prasada. 2008. 'Improvement of Dietary Fiber Content and Antioxidant Properties in Soft Dough Biscuits with the Incorporation of Mango Peel Powder'. *Journal of Cereal Science* 48(2): 319–26.
2. Alam, K., Muhammad I., Anwarul Hasan, & Nasra, A. 2020. 'Applied Biotechnology Reports

- Rheological Characterization of Biological Hydrogels in Aqueous State'. 7(3): 172–76.
3. Andi, R., & Chastelia, R. 2022. *Valorisation of Cereal By-Products : A Biorefinery Approach Valorisation of Cereal by-Products : A Biorefinery Approach*. Doctoral Thesis in Biotechnology KTH Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden 2022, 89.pp.
  4. Anh, Thi, Thu Dao, Hayden K Webb, & François Malherbe. 2021. 'Food Hydrocolloids Optimization of Pectin Extraction from Fruit Peels by Response Surface Method : Conventional versus Microwave-Assisted Heating'. *Food Hydrocolloids* **113**(November 2020): 106475. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106475>.
  5. Bagherian, Homa, Farzin, A., Amir, F., & Mahdy, M. 2011. 'Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Comparisons between Conventional , Microwave- and Ultrasound-Assisted Methods for Extraction of Pectin from Grapefruit'. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* **50**(11–12): 1237–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2011.08.002>.
  6. Berna, E., Kampuse, S., Dukalska, L., & Murniece, I. (2011, May). *The chemical and physical properties of sweet rowanberries in powder sugar*. In *Proceedings of the 6th Baltic Conference on Food Science and Technology* FOODBALT-2011, Jelgava, Latvia (pp. 5-6).
  7. Berna, E., Kampuse, S., Straumīte, E., & Mūrniece, I. 2013. 'Evaluation of Rowanberry and Rowanberry-Pumpkin Sauces'. *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. Natural, Exact, and Applied Sciences* **67**(4–5): 422–28. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84890528710&partnerID=tZOTx3y1>.
  8. Bernardo-Gil, M. G., & Lopes, L. M. C. (2004). Supercritical fluid extraction of Cucurbita ficifolia seed oil. *European Food Research and Technology*, 219, 593-597.
  9. Bhat, S. A., & Singh, E. R. (2014). Extraction and characterization of pectin from guava fruit peel. *Int J Res Eng Adv Technol*, **2**(3), 447-454.'
  10. Bush, P. L. (2014). Pectin: chemical properties, uses and health benefits. Nova Science Publishers, Incorporated.
  11. Chandel, V., Biswas, D., Roy, S., Vaidya, D., Verma, A., & Gupta, A. (2022). Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications. *Foods*, **11**(17), 2683.
  12. Colin-Henrion, Muriel et al. 2009. 'From Apple to Applesauce: Processing Effects on Dietary Fibres and Cell Wall Polysaccharides'. *Food Chemistry* **117**(2): 254–60. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881460900435X>.
  13. Crandall, Philip G, & Louise Wicker. 1986. 'Pectin Internal Gel Strength: Theory, Measurement, and Methodology'. In *Chemistry and Function of Pectins*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 8–88. <https://doi.org/10.1021/bk-1986-0310.ch008>.
  14. Dabbaghi, Maryam et al. 2021. 'Viscoelastic and Deformation Characteristics of Structurally Different Commercial Topical Systems'. : 1–11.
  15. Drăgoi, A. E. (2022). The Role of Common Agricultural Policy for Enhancing the Resilience of Rural Areas under the Current Global Challenges. *Global Economic Observer*, **10**(2), 6-17.
  16. Dranca, Florina, Maria Vargas, & Mircea Oroian. 2020. 'Food Hydrocolloids Physicochemical Properties of Pectin from Malus Domestica “ F ă Lticieni ” Apple Pomace as a Ff Ected by Non-Conventional Extraction Techniques'. *Food Hydrocolloids* **100**(August 2019): 105383. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105383>.
  17. Emediato, Emylle et al. 2020. 'Food Hydrocolloids Extraction of Pectin from Agroindustrial Residue with an Ecofriendly Solvent : Use of FTIR and Chemometrics to Differentiate Pectins According to Degree of Methyl Esterification'. 107(April).
  18. Faustino, Célia, and Lídia Pinheiro. 2021. 'Analytical Rheology of Honey: A State-of-the-Art Review'. *Foods* **10**(8). <https://www.mdpi.com/2304-8158/10/8/1709>.
  19. Gawkowska, D., Cybulska, J., & Zdunek, A. 2018. 'Polymers Structure-Related Gelling of Pectins and Linking with Other Natural Compounds: A Review'. [www.mdpi.com/journal/polymers](http://www.mdpi.com/journal/polymers).
  20. George, Sunny et al. 2014. 'Pectin Modifications and the Role of Pectin-Degrading Enzymes during Postharvest Softening of Jonagold Apples'. *Food chemistry* **158**: 283–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.138>.
  21. Henrique, Paulo et al. 2016. 'International Journal of Biological Macromolecules Pectin Extraction from Pomegranate Peels with Citric Acid'. *International Journal of Biological Macromolecules* **88**: 373–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.03.074>.
  22. Inbaraj, B., Stephen, H., Lu, T. H., Kao, & Chen. 2009. 'Simultaneous Determination of Phenolic

Acids and Flavonoids in Lycium Barbarum Linnaeus by HPLC-DAD-ESI-MS Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Simultaneous Determination of Phenolic Acids and Flavonoids in Lycium Barbarum Linnaeus by HPLC – DAD – ESI-MS<sup>1</sup>. (October 2020).

23. Jurendić, T., & Ščetar, M. (2021). Aronia melanocarpa products and by-products for health and nutrition: A review. *Antioxidants*, 10(7), 1052.
24. Kampuss, K., Kampuse, S., Berņa, E., Krūma, Z., Krasnova, I., & Druzde, I. (2009). Biochemical composition and antiradical activity of rowanberry (Sorbus L.) cultivars and hybrids with different Rosaceae L. cultivars. *Latvian Journal of Agronomy/Agronomija Vestis*, (12).
25. Khamsucharit, Phaviphu, Kamlai Laohaphatanalert, & Paiboolya Gavinlertvatana. 2018. 'Characterization of Pectin Extracted from Banana Peels of Different Varieties'. *Food Science and Biotechnology* 27(3): 775–81. <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0302-0>.
26. King, E. S., & Bolling, B. W. (2020). Composition, polyphenol bioavailability, and health benefits of aronia berry: A review. *Journal of Food Bioactives*, 11.
27. Konrade, D. 2022. Influence of processing and extraction technologies on physicochemical and rheological properties of pectin obtained from pumpkin by-products. *Journal of International Scientific Publications: Agriculture & Food* 10, 367-382 (2022). <https://www.scientific-publications.net/en/article/1002493/>
28. Koubala, B. B., Mbome, L. I., Kansci, G., Mbiapo, F. T., Crepeau, M. J., Thibault, J. F., & Ralet, M. C. (2008). Physicochemical properties of pectins from ambarella peels (*Spondias cythera*) obtained using different extraction conditions. *Food Chemistry*, 106(3), 1202-1207.
29. Kratchanova, M., Pavlova, E., & Panchev, I. (2004). The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydrate polymers*, 56(2), 181-185.
30. Kulling, S. E., & Rawel, H. M. (2008). Chokeberry (Aronia melanocarpa)—A review on the characteristic components and potential health effects. *Planta medica*, 74(13), 1625-1634.
31. Kurdyukov, E E et al. 2021. 'Spectrophotometric Determination of the Total Anthocyanin Content of Euterpe Oleracea Fruits'. *Moscow University Chemistry Bulletin* 76(6): 405–6. <https://doi.org/10.3103/S0027131421060043>.
32. Liu, W., Nan, G., Nisar, M. F., & Wan, C. (2020). Chemical constituents and health benefits of four Chinese plum species. *Journal of Food Quality*, 2020, 1-17.
33. Luceri, C., Giannini, L., Lodovici, M., Antonucci, E., Abbate, R., Masini, E., & Dolara, P. (2007). p-Coumaric acid, a common dietary phenol, inhibits platelet activity in vitro and in vivo. *British Journal of Nutrition*, 97(3), 458-463.
34. Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Queveau, D., & Buleon, A. (2008). Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment. *Carbohydrate Polymers*, 74(4), 802-812.
35. Maran, J Prakash, & B Priya. 2015. 'Ultrasound-Assisted Extraction of Pectin from Sisal Waste'. *Carbohydrate Polymers* 115: 732–38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.058>.
36. Munarin, F, M C Tanzi, & P Petrini. 2012. 'International Journal of Biological Macromolecules Advances in Biomedical Applications of Pectin Gels'. *International Journal of Biological Macromolecules* 51(4): 681–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.07.002>.
37. O'Shea, N., et al. 2015. 'Physicochemical Assessment of Two Fruit By-Products as Functional Ingredients: Apple and Orange Pomace'. *Journal of Food Engineering* 153(Supplement C): 89–95. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877414005354>.
38. O'Shea, Norah, Elke K. Arendt, & Eimear Gallagher. 2012. 'Dietary Fibre and Phytochemical Characteristics of Fruit and Vegetable By-Products and Their Recent Applications as Novel Ingredients in Food Products'. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 16: 1–10.
39. Patil, B. S., Jayaprakasha, G. K., Chidambara Murthy, K. N., & Vikram, A. (2009). Bioactive compounds: historical perspectives, opportunities, and challenges. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(18), 8142-8160.
40. Perussello, C. A., Zhang, Z., Marzocchella, A., & Tiwari, B. K. (2017). Valorization of apple pomace by extraction of valuable compounds. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 776-796.
41. Pieczykolan, E., & Kurek, M. A. (2019). Use of guar gum, gum arabic, pectin, beta-glucan and inulin for microencapsulation of anthocyanins from chokeberry. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 665-671.

42. Pieszka, M., Gogol, P., Pietras, M., & Pieszka, M. (2015). Valuable components of dried pomaces of chokeberry, black currant, strawberry, apple and carrot as a source of natural antioxidants and nutraceuticals in the animal diet. *Annals of Animal Science*, **15**(2), 475.
43. Priečina, L., & Karklina, D. (2014). Natural antioxidant changes in fresh and dried spices and vegetables. *International Journal of Nutrition and Food Engineering*, **8**(5), 492-496.
44. Ptichkina, N. M., Markina, O. A., & Rummyantseva, G. N. (2008). Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes. *Food hydrocolloids*, **22**(1), 192-195.
45. Rashmi, H., Bommegowda, & Pradeep, S. 2020. 'Phenolic Acids from Vegetables : A Review on Processing Stability and Health Benefits'. *Food Research International* **136**(May): 109298. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109298>.
46. Rodríguez- Werner, M., Winterhalter, P., & Esatbeyoglu, T. (2019). Phenolic composition, radical scavenging activity and an approach for authentication of Aronia melanocarpa berries, juice, and pomace. *Journal of food science*, **84**(7), 1791-1798.
47. Rodsamran, Patrathip, & Rungseen Sothornvit. 2019. 'Microwave Heating Extraction of Pectin from Lime Peel : Characterization and Properties Compared with the Conventional Heating Method'. *Food Chemistry* **278**(October 2018): 364–72. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.067>.
48. Ruthes, A. C., Rudjito, R. C., Jiménez-Quero, A., & Vilaplana, F. (2019). Feruloylated arabinoxylans from wheat bran: Optimization of extraction process and validation at pilot scale. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**(15), 13167-13177.
49. Sandarani, M. D. J. C. (2017). A review: different extraction techniques of pectin. *Journal of Pharmacognosy & Natural Products*, **3**(03).
50. Siddiqui, Arshi, and Khan Chand. 2021. 'Effect of Process Parameters on Extraction of Pectin from Sweet Lime Peel : Characterization and Properties Compared with the Conventional Heating Method'. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A* **102**(2): 469–78. <https://doi.org/10.1007/s40030-021-00514-3>.
51. Simpson, Rachel, & Gordon A Morris. 2014. 'The Anti-Diabetic Potential of Polysaccharides Extracted from Members of the Cucurbit Family : A Review'. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre* **3**(2): 106–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcdf.2014.03.003>.
52. Szymanska-Chargot, M., & Zdunek, A. (2013). Use of FT-IR spectra and PCA to the bulk characterization of cell wall residues of fruits and vegetables along a fraction process. *Food biophysics*, **8**, 29-42.
53. Thiex, Nancy, Lawrence Novotny, & Andy Crawford. 2012. 'Determination of Ash in Animal Feed: AOAC Official Method 942.05 Revisited'. *Journal of AOAC INTERNATIONAL* **95**(5): 1392–97. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-129>.
54. Tirzitis, G., & Bartosz, G. 2010. 'Determination of Antiradical and Antioxidant Activity : Basic Principles and New Insights'. **57**(1): 139–42.
55. Tsuda, T. 2012. 'Dietary Anthocyanin-Rich Plants : Biochemical Basis and Recent Progress in Health Benefits Studies'. : 159–70.
56. Virk, B. S., & Sogi, D. S. (2004). Extraction and characterization of pectin from apple (Malus Pumila. Cv Amri) peel waste. *International journal of food properties*, **7**(3), 693-703.
57. Vriesmann, L. C., Teófilo, R. F., & de Oliveira Petkowicz, C. L. (2011). Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*, **84**(4), 1230-1236.
58. Wande, Yuree, Dudsadee, U., Mischnick, & Rungsardthong, V. 2021. 'Production of Pectic - Oligosaccharides from Pomelo Peel Pectin by Oxidative Degradation with Hydrogen Peroxide'. *Food Chemistry*: 129078. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129078>.
59. Wathoni, N., Shan, C. Y., Shan, W. Y., Rostinawati, T., Indradi, R. B., Pratiwi, R., & Muchtaridi, M. (2019). Characterization and antioxidant activity of pectin from Indonesian mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) rind. *Heliyon*, **5**(8), e02299.
60. Xu, Y., Fan, M., Ran, J., Zhang, T., Sun, H., Dong, M., ... & Zheng, H. (2016). Variation in phenolic compounds and antioxidant activity in apple seeds of seven cultivars. *Saudi Journal of Biological Sciences*, **23**(3), 379-388.
61. Yang, Jin-Shu, Tai-Hua Mu, & Meng-Mei Ma. 2018. 'Extraction , Structure , and Emulsifying Properties of Pectin from Potato Pulp'. *Food Chemistry* **244**(September 2017): 197–205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.059>.
62. Yang, Xudong et al. 2022. 'Trends in Food Science & Technology Gelation Behaviors of Some

- Special Plant-Sourced Pectins : A Review Inspired by Examples from Traditional Gel Foods in China'. *Trends in Food Science & Technology* **126**(June): 26–40. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.06.012>.
63. Yazdanpanah, Sedigheh, & Manochehr Yazdanpanah. 2021. 'Extraction of Pectin from Skin and Cap of Pumpkin by Microwave'. *Journal of Food Research* **31**(1): 177–90. [https://foodresearch.tabrizu.ac.ir/article\\_12612.html](https://foodresearch.tabrizu.ac.ir/article_12612.html).
64. Youssef, Kahlile, Marcello Iacomini, Fernanda Fogagnoli, & Lucimara M C Cordeiro. 2020. 'High Methoxyl Pectin from the Soluble Dietary Fi Ber of Passion Fruit Peel Forms Weak Gel without the Requirement of Sugar Addition'. *Carbohydrate Polymers* **246**(March): 116616. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116616>.
65. Yu, Min et al. 2021. 'Effects of Different Extraction Methods on Structural and Physicochemical Properties of Pectins from Finger Citron Pomace'. *Carbohydrate Polymers* **258**(October 2020): 117662. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117662>.
66. Zhang, Wei et al. 2016. 'Relationships between the Gelatinization of Starches and the Textural Properties of Extruded Texturized Soybean Protein-Starch Systems'. *Journal of Food Engineering* **174**: 29–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.11.011>.
67. Zhao, Yingchun. 2022. 'Future Foods of Future Foods Journal of Future Foods Chokeberry (Aronia Melanocarpa) as a New Functional Food Relationship Chokeberry (Aronia Melanocarpa) as a New Functional Food Relationship with Health : An Overview with Health ': *Journal of Future Foods* 1(2): 168–78. <https://doi.org/10.1016/j.jfutfo.2022.01.006>.
68. Zoumbia, Y., Ettoumi, K. Y., Krea, M., & Moulai-Mostefa, N. (2017). A new approach for pectin extraction: Electromagnetic induction heating. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**(4), 480-487.

**Abstract:** Rowanberries (*Sorbus domestica*) and Black chokeberries (*Aronia melanocarpa*) are source for valuable juice, cider, marmalade and jelly production, and this process leaves a remarkable quantity of by-products (BP) in forms of pomace which accounts for up to 80% of the raw material. This by-product represents a rich source of biologically active compounds especially in the forms of different pectic polysaccharides. The pectin extracted from commercial fruits such as citric fruits, apples etc., demonstrated to have high medicinal properties, effective as edible films and coatings and useful in texture improvement and gel production in food industry. However, the many of the under-utilised fruits have received little attention for extraction and characterisation of its high value pectin in their by-products. Moreover, the commercial extraction process involves strong acids and high temperature to obtain and leads to loss of many bioactive components in pectin, these components are often compensated by addition of synthetic antioxidants and colorants. The aim of the research was to extract pectin from Rowanberries and Black chokeberries by-products. Extraction was performed with weak organic acid (0.1 N citric acid) thus minimizing the impact of the environment and optimizing extraction time by assisted microwave energy (1000 W; time 15 min). Pectin yield in Rowanberries reached  $6.65 \pm 0.19 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  and in Black chokeberries  $11.40 \pm 1.50 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ . Galacturonic acid content (GalA >50%), ash content (<7%), degree of esterification (DE >50%) of obtained pectin were determined. By-products and pectin were analysed for neutral sugar composition by HPAEC-PAD. Glucose and galactose were the main neutral sugar monosaccharides in pectin samples. Content of total phenolic compounds (TPC mg GAE g<sup>-1</sup>) and antiradical scavenging activity of samples was determined with method based on scavenging activities of the stable 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical. Free and total phenolic acids were quantified by saponification with High Pressure Liquid Chromatography (HPLC). The chemical structure of pectin was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and rheological properties of gels from pectin were determined. The quality of the obtained pectin from Black chokeberry and Rowanberry by-products in terms of their high biological activity and high content of glucuronic acids indicated that the products have the potential to be used as natural ingredients in various food and pharmaceutical products.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the European Regional Development Fund within the Activity 1.1.1.2 "Post-doctoral Research Aid" of the Specific Aid Objective 1.1.1 "To increase the research and innovative capacity of scientific institutions of Latvia and the ability to attract external financing, investing in human resources and infrastructure" of the Operational Programme "Growth and Employment" (No.1.1.1.2/VIAA/4/20/656).

# **CIETĀS FĀZES MIKROEKSTRAKCIJAS UN GĀZU HROMATOGRĀFIJAS/MASSPEKTROMETRIJAS PIELIETOJUMS VĪNA GAISTOŠO SAVIENOJUMU ANALĪZĒ**

## **APPLICATION OF SOLID PHASE MICROEXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY IN ANALYSIS OF VOLATILE COMPOUNDS IN WINE**

J.Pisarjonoka, A.Dubrovskā, V.Nikolajenko

### **cietās fāzes mikroekstrakcija, vīns, gaistošie savienojumi**

Pētījums tika veikts LBTU Pārtikas institūtā 2023. gadā

### **IEVADS**

Vīna garšas nāk no aromātu savienojumiem — stereoizomēriem, kas izdalās fermentācijas laikā. Sajūtot vīna aromātu, alkohols iztvaiko un pārnes gaisā vieglākos aromāta savienojumus, kurus mēs sajūtam ar degumu. Katrs vīns var saturēt dažādu aromātsavienojumu un katrs aromāts ietekmē arī vīna garšu.

Gaistošie savienojumi ir atbildīgi par vīna "buķeti", kas tiek uztverta ar smaržu un par aromāta komponentu (garšu aromātu) kopējā garšā, kas tiek uztverta dzerot. Vīnogu aromātu savienojumi tiek pārnesti uz vīnu un fermentācijas laikā tiek minimāli pārveidoti (piemēram, monoterpēni un metoksipirazīni). Citi ir aromātisko savienojumu prekursori, kas veidojas vīna darīšanā un vīna nogatavināšanas laikā (piemēram, ar glikozīdiem saistīti gaistoši savienojumi un C 13 -norisoprenoīdi) (Panighel & Flamini, 2014).

Vīna fermentācijas laikā veidojas trīs garšas: primārā, sekundārā un terciālā. Primārās garšā ietilpst aromāti, kuri ietver augļu, ziedu un garšaugu aromātus, sekundārā ietilpst fermentācijas aromāti, kuri smaržo pēc krējuma, maizes, sēņu vai sviesta. Terciālās garšas aromāti, kuri attīstās līdz nogatavināšanai un oksidēšanai, kā piemēram, riekstu, vaniļu, kafijas un tabakas aromāts.

Pētījuma mērķis ir identificēt dažādos vīna paraugos aromātiskos savienojumus ar SPME metodes, salīdzinot to procentuālo saturu atkarībā no vīna veida.

Lai sasniegtu mērķi tika izvirzīti šādi uzdevumi:

1. sagatavot vīna paraugus cietās fāzes mikroekstrakcijas metodei.
2. salīdzināt un izvērtēt aromātiskos savienojumus baltvīnā, rozā vīnā un sarkanvīnā.
3. salīdzināt un izvērtēt aromātiskos savienojumus karsētā un nekarsētā sarkanvīna paraugā.

## LITERATŪRAS APSKATS

Pētījumā tika izmantoti trīs dažādi vīni: sarkanvīns “Chapel Hill Merlot 2021”, baltvīns “Vivo blanco Castiza Airen”, rozā vīns “Vivo blanco Castiza Tempranillo Rose”, skat. 1. attēlu.

“Chapel Hill Merlot 2021” sarkanvīna ražotājvalsts ir Ungārija, alkohola tilpumdaļa sastāda 12 % un vīna tips ir sauss. Sausais sarkanais Ungārijas vīns ir ar aizsargātu ģeogrāfiskās izcelsmes norādi nosaukts kapelas vārdā, kas uzcelta neliela kalna virsotnē netālu no vīna darinātavas. Merlot vīnogu šķirne piešķir bagātu granāta sarkano krāsu. Vīnam piemīt plūmju un vīģes aromāts un vidēji piesātināta maigo augļu garša.

“Vivo blanco Castiza Airen” baltvīns ir no Spānijas, alkohola tilpumdaļa sastāda 10.5 %. Tas ir sauss, svaigs baltvīns ar augļu aromātu, zaļo ābolu un citrusu garšu niansēm.

“Vivo blanco Castiza Tempranillo Rose” rozā vīna ražotājvalsts ir Spānija. Tas ir sauss, harmonisks rozā vīns no Tempranillo šķirnes vīnogām ar patīkamu skābumu un saldu sarkano augļu garšu.



1.att. Pētījumā izmantotie vīna paraugi: sarkanvīns, baltvīns un rozā vīns

Aromāts ir viens no svarīgākajiem vīnu sensorajiem rādītājiem. Aromāta sastāvdaļas ir klasificētas pēc to izcelsmes: šķirņu aromātos, kas iegūti no vīnogām, un pirms fermentācijas aromātos, kas veidojas no vīnogu ražas novākšanas līdz alkoholiskās fermentācijas sākumam; fermentatīvie aromāti, ko sintezē raugi alkoholiskajā vai pienskābes baktēriju malolaktiskajā fermentācijā, un nogatavināšanas aromāti, kuri rodas vīna nogatavināšanas stadijā (Garde-Cerdán et al., 2021). Daudzi vīnogās esošie savienojumi var veidot vīna primāro aromātu, bet citi veidojas fermentācijas un nogatavināšanas laikā tehnoloģiskos un bioķīmiskos procesos (Arcari et al., 2017). Tomēr tikai aptuveni 10 % no visiem šiem savienojumiem ir nozīmīgi vīna gala aromāta veidošanā.

Aromātu savienojumu grupa ir tieši saistīta ar īpašām šķirņu garšām un aromātiem vīnos. Lielākā daļa šo savienojumu ir zemā koncentrācijā gan vīnogās, gan raudzētā vīnā. Šie aromāta savienojumi ir atrodami vīnogās prekursoru veidā, kas *Saccharomyces* un *ne-Saccharomyces* rauga vielmaiņas aktivitātes dēļ fermentācijas laikā tiek pārveidoti par aromātiem un garšu, kam ir liela nozīme vīnu maņu uztverē.

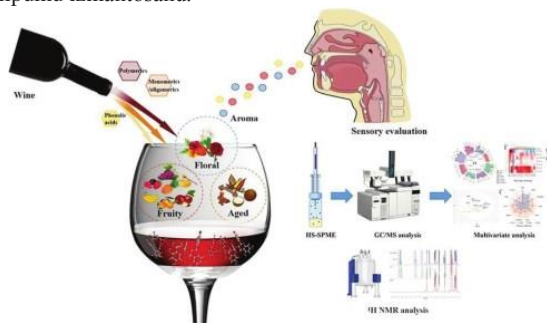
Alkoholiskās fermentācijas laikā daži raugi, galvenokārt *ne-Saccharomyces* raugi, var atbrīvot  $\beta$ -glikozidāzes, kas hidrolizē bez smaržas negaistošo glikozīdu saistīto monoterpēnu formu (geraniols, linalols, nerols, cita starpā) glikozīdu saites, atbrīvojot smaržas savienojumus vīnam. Gaistoši tioli, kas piešķir “Sauvignon blanc” vīniem to

raksturīgo aromātu (paprikas, upenes, greipfrūtu un citrusaugļu mizas), nav sastopami vīnogu sulā, bet sastopami vīnogu misā kā bez smaržas, negaistošus, ar cisteīnu saistītus konjugātus. Fermentācijas laikā vīna raugi ir atbildīgi par tiola atdalīšanu no prekursora.

Tomēr galvenās fermentatīvās izcelsmes aromātu un garšas savienojumu grupas ir etanols, augstāki spirti vai fusel spirti un esteri. Bioķīmiskie procesi, kas ir atbildīgi par augstāku spirtu veidošanos, fermenti, kas ir atbildīgi par esteru veidošanos, ir pētīti vīna raugos (Ruiz J., et al., 2019).

Pirmie masu spektrometrijas pielietojumi vīnogu un vīna aromātu/ķīmisko savienojumu izpētē tika veikti 80. gadu sākumā, izmantojot elektronu triecienu jonizāciju hromatogrāfijas-masasspektrometriju (GC/MS-EI). Tika identificēti daudzi vīna gaistošie savienojumi, kas veidojas spirta fermentācijas rezultātā, tātad kā vīnogu aromātiskie savienojumi (Flamini & Panighel, 2006). Kopumā vīnā ir identificēti vairāk nekā 1000 gaistošu savienojumu, kas aptver plašu polaritātes, šķīdības un gaistamības raksturlielumu diapazonu, un tie ir sastopami mainīgā koncentrācijā (no  $\text{ng L}^{-1}$  līdz  $\text{g L}^{-1}$ ) (Arcari et al., 2017), līdz ar to, lai veiktu tā precīzāku identificēšanu var veikt dažādas ekstrakcijas metodes (šķīdri-šķīdri ekstrakcija, destilācija, cietās fāzes ekstrakcija vai mikroekstrakcija u.c.) vai citas analītiskas metodes, kā, piemēram hromatogrāfiju. Veicot analīzes gaistošo savienojumu noteikšanai, izmanto aprēķinu pēc kura nosaka vai aromāti vīnā, kurus veido augstākie spirti, vīnam piešķi pozitīvas vai negatīvas aromāta īpašības. Augstākos spirtus uzskaita vai tie ir virs vai zem  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , ja tie ir zem šīs vienības, tad vīnam piemīt pozitīvas aromāta īpašības - augļains, ziedu, savukārt, ja augstākie spirti ir virs  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , tad vīnam ir negatīvas aromātu īpašības, jo augstāka koncentrācija izceļ nepatīkamus aromātus kā alkohola, ķīmijas vai fūzeļu notis (Del Barrio-Galán, et al., 2021).

Vīna, vīnmateriāla un vīnogu testēšanā cietās fāzes mikroekstrakcijas (HS-SPME) metode mūsdienās ir plaši izmantota gaistošo savienojumu noteikšanai, skat. 2. attēlu. To var attiecināt uz vienu konkrētu savienojumu identificēšanu, savienojumu klasi, vai paraugu gaistošā profila raksturojumu. Dažādu gaistošo savienojumu noteikšanas metodes panākumi ir saistīti ar metodes augsto selektivitāti apvienojumā ar ātrumu, vienkāršību, ekstrakcijas procesa automatizācijas iespēju, šķīdinātāju neesamību, nelielu parauga tilpumu izmantošanu.



2. att. Aromātsavienojumu noteikšanas metodes (Wang et al., 2022)

Vīnogas un vīnā ir vairāki gaistošie un negaistošie savienojumi: terpenoīdi, benzenoīdi, sēra savienojumi, alifātiskie spirti, skābes, seskviterpēni, karbonilsavienojumi, esteri, norisoprenoīdi, laktoni un slāpekļa savienojumi (Panighel & Flamini, 2014b). Daudzi savienojumi atrodas vīnogu mizā un mīkstumā gan brīvā

(gaistošā), gan glikozīdiski saistītā (negaistošā) formā. Brīvie gaistošie savienojumi tieši veicina vīnogu un vīna aromātu, savukārt glikozīdi ir bezgaršas savienojumi, kas var darboties kā aromāta prekursori fermentatīvai un skābes hidrolīzei, kas notiek vīna fermentācijas procesā un vīna uzglabāšanas laikā.

Monoterpēniem ir ziedu un citrusaugļu notis, norisoprenoīdiem, piemēram,  $\beta$ -damascenonam un  $\beta$ -jononam, ir raksturīgas attiecīgi “augļu ziedu”, “medum līdzīgas”, “saldās” un “violetās” notis. Galvenie vīna gaistošie benzenoīdi ir aldehīdi un spirti, piemēram, benzaldehīds, fenilacetaldēhīds (hiacintes un rožu smarža), vanilīns, benzilspirts un 2-feniletanols, kas, iespējams, veidojas no L-fenilalanīna sintēzes ceļā (Panighel & Flamini, 2014).

Daudzos pētījumos vīnā tika identificēti vairāki aldehīdi (galvenokārt alkilgrupas), kuri veidojas vīna fermentācijas laikā vai var būt attiecīgajās vīnogu šķirnēs. Piemēram, glioksāls, metilglioksāls, hidroksipropandiāls un glikolaldehīds veidojas no mikroorganismiem, piemēram, *Saccharomyces cerevisiae* vai *Leuconostoc oenos*. Aldehīdi, kā piemēram, heksanāls, (E)-2-heksenāls un (Z)-3-heksēns un (Z)-2-nonāls ir atbildīgi par vīnu zaļo, zālaugu un dažreiz rūgto aromātu. Tie galvenokārt ir saistīti ar oksidētās linolskābes un linolēnskābes fermentatīvo šķelšanos vīnogu sasmalcināšanas laikā pirms fermentācijas (Panighel & Flamini, 2014b). Galvenās vīna gaistošās vielas ir etilesteri, acetāti un augstākie spirti. Esterus fermentācijas laikā ražo raugi. Galvenie ir etilesteri, kam raksturīgas augļu un ziedu notis, piemēram, etilheksanoāts, etiloktanoāts, etildodekanoāts, izoamilacetāts, heksilacetāts un 2-fenilacetāts. Heksānskābes, oktānskābes un dekānskābes saturs vīnā ir atkarīgs no rauga celma, fermentācijas apstākļiem un vīnogu misas sastāva. Augstākos spirtus veido rauga cukura metabolisms (anaboliskais ceļš), kā arī aminoskābju kataboliskais vai Ērliha ceļš (Panighel & Flamini, 2014b).

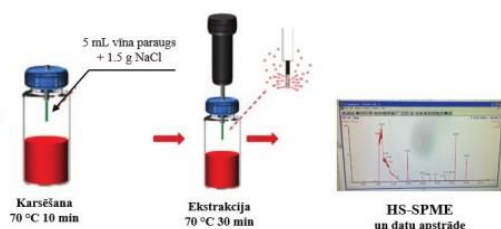
Tika veikts publikāciju apskats un salīdzinājums starp vīnogu šķirnēm, ko izmanto pētāmo materiālu ražošanā un to tipiskajiem aromātsavienojumiem. Vīnogu šķirni *Tempranillo* (*Vitis vinifera* L.) izmanto gan baltvīnu, gan sarkanvīnu ražošanā. Šī šķirne ir veidojusies kā spontānais hibrīds Spānijas reģionā. Mūsdienās tā ir viena no izplatītākajām vīnogu šķirnēm, ko tieši izmanto audzēšanai Spānijā, tās reģionālās izcelsmes dēļ. Salīdzinot vīna paraugus starp baltvīnu un sarkanvīnu, sarkanvīnam konstatēts lielāks saturs augstākajiem spirtiem, savukārt baltvīnam augstāks esteru saturs. Ja veic salīdzinājumu abiem vīniem kopā, tad visaugstākais gaistošo vielu saturs ir augstākajiem spirtiem, kam seko esteri un skābes. No augstākajiem spirtiem lielākā koncentrācija ir izobutanolam, izoamilspirtam, 2-feniletanolam, 1-heksanolam, metionolam, benzilspirtam. Esterus veido heksoāts, oktanoāts, dekanoāts, etilaktāts, dietilsukcināts. Kapronskābe lielākā koncentrācijā atrodama baltvīnos, savukārt, oktānskābe abos vīna veidos ir līdzīgā koncentrācijā. (Garde-Cerdán, et al., 2021)

Vīns ir produkts ar kompleksām aromāta un garšas notīm. Tā garšu un aromātu nosaka vīnogu kvalitāte un veids, klimata apstākļi un reģions, vīna darītavas atrašanās vieta, fermentēšanas procesa apstākļi, izmantotais raugs, nogatavināšanas metode un materiāli ar kuriem vīns nonāk saskarsmē. Visvairāk kā aromāta un garšas veidojošos savienojumus pētījumos testē fenola un gaistošos savienojumus, taču kā maināmie ķīmiskie pētāmie parametri tiek apskatīti arī polisaharīdu un organisko skābju daudzums, etanola saturs, pH, kopējās skābes daudzums. Vairākos pētījumos apskatītas arī savstarpējās atšķirības vīniem, kas pēc reģionālās izcelsmes ražoti tajos pašos reģionos. Kā noskaidrojies vīniem, kas nāk no viena reģiona ķīmiskie parametri var būtiski atšķirties, lai gan pēc vīna veida tie ir līdzīgi. Kādā pētījumā, kur salīdzināts baltvīns un rozā vīns no dažādām reģionālās izcelsmes vietām, kas ir tuvu viena otrai

atklājies, ka kādā reģionā baltvīnam ir augstāks etanola saturs, savukārt citā augstāks gliceroa saturs vīnā. Pirmajā reģionā vīnam ir augstāks terpēnu saturs, kas veido izteiktas ziedu notis, savukārt, otrā reģionā baltvīnam ir konstatēts augstāks etilesteru un acetātu saturs, kas veido izteiktas augļu aromāta notis. Salīdzinot rozā vīnus starp reģioniem, kādā reģionā ir augstāks polisaharīdu daudzums, kas sniedz pozitīvu sensoro sajūtu mutē, savukārt, citā reģionā vīniem konstatēta kompleksāka gaistošo vielu kompozīcija, ko veido terpēni no ozolkoka mucām un sniedz patīkamu ziedu, koka un zālaugu aromātu. Tajā pašā reģionā sarkanvīnam konstatēts augstāks acetātu saturs, kas veido augļu notis. Pēc šī var secināt, ka vīns arī vienā reģionā var atšķirties to dažādo gatavošanas tehniku dēļ. (Del Barrio-Galán, et al., 2021).

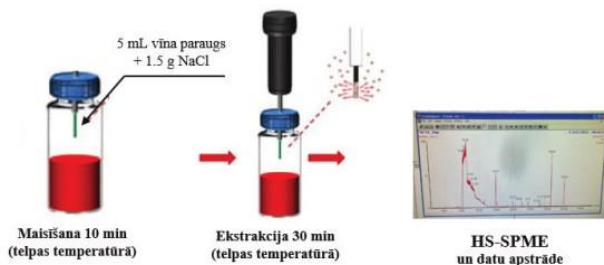
## IZMANTOTĀS METODES RAKSTUROJUMS

Lai noteiktu aromātsavienojumus analizējamos vīna paraugos tika izmantota cietās fāzes mikroekstrakcijas metode. Paraugu sagatavošana tika veikta pēc 3. attēla dotās shēmas. Tika izmantots PerkinElmer Clarus 500 gāzes hromatogrāfs/masas spektrometrs (GC/MS).



3. att. Baltvīna, rozā un sarkanvīna paraugu sagatavošana aromātsavienojumu noteikšanai ar cietās fāzes mikroekstrakcijas metodi

Viens sarkanvīna paraugs netika karsēts, skat. 4. attēlu, lai noteiktu cik lielas atšķirības ir aromātvielu saturā, ja ekstrakciju veic 70 °C temperatūrā un telpas temperatūrā.



4. att. Sarkanvīna parauga sagatavošana aromātsavienojumu noteikšanai ar cietās fāzes mikroekstrakcijas metodi bez karsēšanas

## Hromatogrāfijas un ekstrakcijas apstākļi

Iekārta	PerkinElmer Clarus 500 masspektrometrs/gāzes hromatogrāfs (MS/GC)
Izmantojamie paraugi:	Sarkanvīns “Chapel Hill Merlot 2021”; Baltvīns “Vivo blanco Castiza Airen”; Rozā vīns “Vivo blanco Castiza Tempranillo Rose”
SPME šķiedra	85 μm, karboksēns/polidimetilsiloksāns (CAR/PDMS)
Paraugu tilpums	5 mL
Viāles tilpums	20 mL
NaCl daudzums pie parauga	1.5 g
Paraugu sildīšana	70 °C temperatūra 10 min
Ekstrakcijas temperatūra un laiks	70 °C temperatūra 30 min
Desorbcijas temperatūra un laiks	210 °C 10 min
Šķiedras tīrīšana	10 min
GC kolona	Fāze: ZB-WAX, L=60m x I.D.=0.25 mm x dl = 0.25 μm
Inžektora temperatūra	250 °C
Nesējgāzes plūsma	1.00 mL·min <sup>-1</sup>
Injekcija	parauga dalīšana 5:1
Krāsns programma	40 °C 7 min, 6 °C/min līdz 210 °C, iztur 15 min

## REZULTĀTI

Analizējot iegūtos testēšanas aromātus, var uzsvērt, ka baltvīna un rozā vīna paraugos ir identificēti 15 aromātsavienojumi, skat. 1. un 2. tabulu, bet sarkanvīna paraugā tika identificēti 12 aromātsavienojumi, skat. 3. tabulu.

1.tabula

### Karsēta baltvīna “Vivo blanco Castiza Airen” aromātsavienojumi

Izdalšanās laiks, min	Apzīmējums	Savienojums	Smailes laukums, au·sec, (·10 <sup>6</sup> )	Procentuālais saturs, %	Aromāta raksturojums
15.11	G24	3-metilbutiletanoāts	60.69	12.49	banāns
18.39	G1	3-metilbutān-1-ols	158.50	32.63	viskijs, iesals, deguma

22.45	G25	3-etoksipropān-1-ols	2.52	0.52	augļi
23.32	G3	etiloktanoāts	15.06	3.10	augļi, tauki
24.12	G4	etiķskābe	6.51	1.34	skābe
26.00	G5	butān-2,3-diols	8.51	1.75	augļi, sīpoli
27.77	G6	etildekanoāts	10.65	2.19	vīnogas
31.14	G23	2-feniletilacetāts	4.48	0.92	roze, medus, tabaka
31.37	G8	heksānskābe	12.76	2.63	sviedri
32.53	G9	2-feniletilspirts	11.49	2.36	medus, garšvielu, rožu, ceriņi
34.43	G10	oktānskābe	106.15	21.85	sviedri, siers
36.14	G26	nonānskābe	2.87	0.59	zaļš, tauku
37.18	G27	4-etenil-2- metoksifenols	1.10	0.23	krustnagliņas, karijs
38.29	G12	dekānskābe	83.05	17.10	sasmakuma, tauku
44.39	G28	laurīnskābe	1.45	0.30	metālu

2.tabula

**Karsēta rozā vīna “Vivo blanco Castiza Tempranillo Rose” aromātsavienojumi**

Izdalīšanās laiks, min	Apzīmēj ums	Savienojums	Smailes laukums, au □ sec, (□10 <sup>6</sup> )	Procentuālais saturs, %	Aromāta raksturojums
18.36	G18	2-metilbutān-1-ols	17.26	3.03	iesals
18.60	G1	3-metilbutān-1-ols	432.38	75.80	viskijs, iesals, deguma
21.76	G19	1-metoksiheksāns	17.78	3.12	koksne
22.54	G20	heks-3-ēn-1-ols	1.29	0.23	svaigu lapu
23.32	G3	etiloktanoāts	12.00	2.10	augļi, tauki
24.16	G4	etiķskābe	5.54	0.97	skābs
24.59	G21	furfurols	0.37	0.07	maize, mandeļi, salds
26.02	G5	butān-2,3-diols	4.77	0.84	augļi, sīpoli
27.77	G6	etildekanoāts	8.66	1.52	vīnogas
28.69	G7	dietilsukcināts	8.45	1.48	vīns, augļi
30.05	G22	2-(1,3-butadienil)- mezitilēns	0.53	0.09	nav datu

31.14	G23	2-feniletilacetāts	1.73	0.30	roze, medus, tabaka
31.38	G8	heksānskābe	5.66	0.99	sviedri
32.54	G9	2-feniletilspirts	13.38	2.35	medus, garšvielu, rožu, ceriņi
34.42	G10	oktānskābe	40.61	7.12	sviedri, siers

3.tabula

### Karsēta sarkanvīna "Chapel Hill Merlot 2021" aromātsavienojumi

Izdalīšanās laiks, min	Apzīmējums	Savienojums	Smailes laukums, $\mu\text{g}/\text{ml}$ , ( $\times 10^6$ )	Procentuālais saturs, %	Aromāta raksturojums
18.58	G1	3-metilbutān-1-ols	508.37	81.24	viskijs, iesals, deguma
21.73	G2	etilaktāts	33.97	5.43	skāba, zāļu, zemeņu, aveņu
23.39	G3	etiloktanoāts	4.27	0.68	augļi, tauki
24.08	G4	etiķskābe	12.45	1.99	skāba
26.00	G5	butān-2,3-diols	6.55	1.05	augļi, sīpoli
27.81	G6	etildekanoāts	2.09	0.33	vīnogas
28.70	G7	dietilsukcināts	12.17	1.95	vīns, augļi
31.38	G8	heksānskābe	1.84	0.29	sviedri
32.55	G9	2-feniletilspirts	27.8	4.44	medus, garšvielas, roze, ceriņi
34.40	G10	oktānskābe	9.00	1.44	sviedri, siers
37.32	G11	dibutilfitalāts	1.09	0.17	nav datu
38.22	G12	dekānskābe	6.18	0.99	sasmakums, tauki

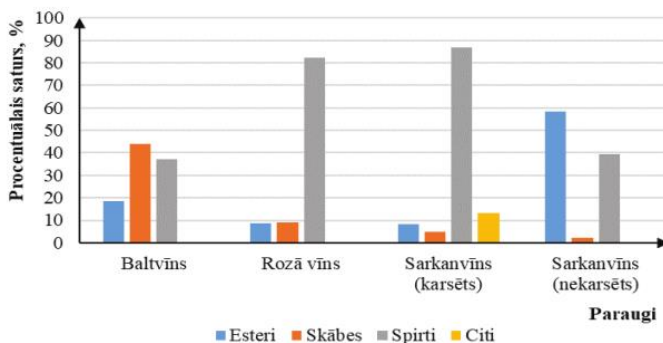
4.tabula

### Nekarsēta sarkanvīna "Chapel Hill Merlot 2021" aromātsavienojumi

Izdalīšanās laiks, min	Apzīmējums	Savienojums	Smailes laukums, $\mu\text{g}/\text{ml}$ , ( $\times 10^6$ )	Procentuālais saturs, %	Aromāta raksturojums
7.52	G13	etiletanoāts	20.25	10.34	ananāss
14.26	G14	2-metilpropān-1-ols	3.44	1.75	vīns, šķīdinātājs, rūgts

15.1	G15	3-metilbutilacetāts	3.24	1.65	banāns
17.78	G1	3-metilbutān-1-ols	66.31	33.84	viskijs, iesals, deguma
18.49	G16	etilheksanoāts	15.19	7.75	ābolu miza, augļi
21.47	G2	Etilaktāts	1.13	0.58	skāba, zāļu, zemeņu, aveņu
21.56	G17	heksān-1-ols	1.74	0.89	sveķi, zieds, zaļš
23.62	G3	etiloktanoāts	60.2	30.72	augļi, tauki
24.07	G4	etiķskābe	1.45	0.74	skābs
27.91	G6	etildekanoāts	9.44	4.82	vīnogas
28.7	G7	dietilsukcināts	3.26	1.66	vīns, augļi
32.53	G9	2-feniletilspirts	5.94	3.03	medus, garšvielas, roze, ceriņi
34.39	G10	oktānskābe	1.62	0.83	sviedri, siers
37.34	G11	dibutilfālāts	1.62	0.82	nav datu
38.22	G12	dekānskābe	1.15	0.59	sasmakums, tauki

Kopējais dažādu aromātsavienojumu procentuālais saturs ir norādīts 5. attēlā, kas atspoguļo dažādu skābju, esteru, spirtu un citu savienojumu saturu atšķirības dažādos vīna veidos.

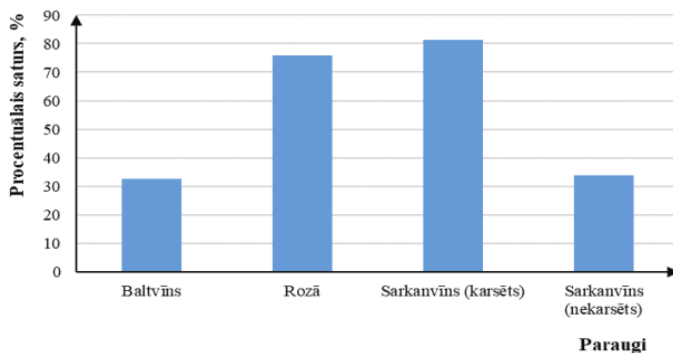


5. att. Gaistošo savienojumu procentuālais saturs vīna paraugos

Vīna skābes rodas no vīnogām un raugiem fermentācijas laikā un tās tikai netieši ietekmē vīna garšu, kā rezultātā veidojas taukskābju esteri. Kā redzams 5.attēlā visaugstāko skābju saturu uzrādīja baltvīns, bet mazāks skābju saturs ir sarkanvīnam, kuru gatavoja pēc 4. attēla nosacījumiem. Lielākoties skābju (organisko un taukskābju) saturs un to koncentrācija vīnos ir atkarīga no anaerobajiem fermentācijas apstākļiem, misas sastāva, vīnogu šķirnes, rauga celma, fermentācijas temperatūras un vīna gatavošanas metodēm (Robinson et al., 2014).

Otrs gaistošo savienojumu veids, kas atspoguļots 4.attēlā, ir spirti, savienojumi, kas pozitīvi ietekmē vīnu aromātu, uzlabojot to aromātisko sarežģītību, ja tie nav sastopami ļoti augstā koncentrācijā. Tos veido galvenokārt no cukuriem aerobos apstākļos un no aminoskābēm anaerobos apstākļos raugi, ķīmiski reducējot atbilstošos aldehīdus, un tie ir svarīgi vīnu aromāta raksturotāji. Līdz ar to pēc 4. attēla datiem var secināt, ka augstāks spirtu saturs ir sarkanvīnā, jo tas satur arī citus savienojumus, kā piemēram, aldehīdus.

Izvērtējot esteru saturu, var secināt, ka augstāks esteru daudzums ir sarkanvīnā, kuru nekarsēja, kas varētu būt saistīts ar to, ka esteri ir vieglāk gaistoši un karsēšanas rezultātā to saturs samazinās.

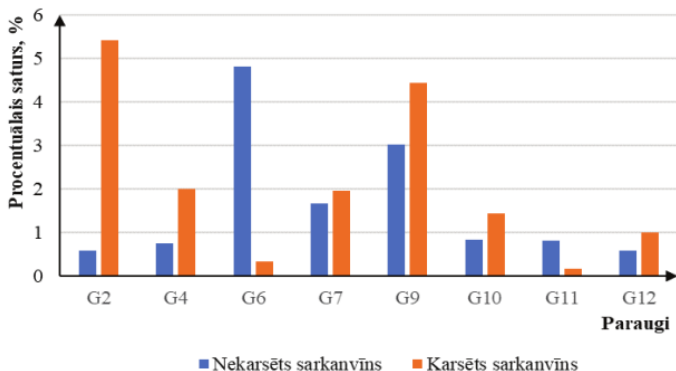


6. att. 3-metilbutān-1-ols saturs analizējamos vīna paraugos

Visos vīna paraugos tika identificēts rauga metabolīts 3-metilbutān-1-ols, skat. 6.attēlu, bet visvairāk tas ir sastopams sarkanvīnā, kas varētu būt saistīts ar noteiktajiem fermentācijas apstākļiem un fermentācijas ilgumu. Bet jāņem vērā, ka pārāk augsta 3-metilbutān-1-ola koncentrācija (virs 400 mg/L) var veicināt vīnu aromāta izmaiņas un tam var būt negatīva ietekme uz gala kvalitāti (Moreno-Olivares et al., 2020).

No spirta grupās, visos vīna paraugos tika identificēti un noteikti 3-metilbutān-1-ols un-2- feniletilspirts. Šie savienojumi veidojas spirta fermentācijas laikā, un daži no tiem ir atpazīstami pēc spēcīgās un asās smaržas un garšas, un tie ir saistīti ar zāles un ziedu aromātu.

Un nekarsētā vīna paraugā tika konstatēts spirts - 2-metilpropan-1-ols, kuram ir spirta, asa, šķīdinātāja vai rūgta smarža. Vīnos identificētās skābes kā heksānskābe, oktānskābe un nonānskābe, galvenokārt nav saistīti ar vīna kvalitāti, to klātbūtnēi ir svarīga loma aromāta veidošanā, līdz ar to tiek uzskatīts, ka daudzās no tām ir atbildīgas par “zaļajiem” aromātiem vīnogu sulā. Piemēram, tāda skābe, kā heksānskābe ir saistīta ar siera, sasmakušiem un taukainiem aromātiem, kura nav identificēta nekarsētā sarkanvīna paraugā, bet oktānskābe ir saistīta ar sviedru un siera aromātiem.



7.att. Aromātvielu salīdzinājums sarkanvīna paraugos

Nekarsētā vīna paraugā etildekanoāta un dibutilftalāta saturs ir augstāks nekā karsētā sarkanvīna paraugā, kas varētu būt saistīts ar to, ka etildekanoāts paaugstinātā temperatūrā tiek hidrolizēts ūdens vidē par etanolu un dekānskābi. Šis apgaļojums arī norāda uz iegūtajiem etanola un dekānskābes procentuālajiem iznākumiem, jo dekānskābe karsētā paraugā ir 0.99 %, bet nekarsētā sarkanvīna paraugā tā saturs ir tikai 0.59 %.

Sarkanvīnos gaistošie savienojumi var būt saistīti ar citiem vīna savienojumiem, piemēram, polifenoliem, polisaharīdiem un etanolu, kas var mainīt to vīna aromāta nepastāvību, līdz ar to tas ir viens no iemesliem, kāpēc pirms testēšanas ir nepieciešama precīza vīna parauga sagatavošanas metode, lai noteiktu gaistošo savienojumu saturu, galvenokārt analizējamo vielu izolēšanai un iepriekšējai koncentrēšanai. Dotais apgaļojums labi pamato 7. attēla iegūtos datus, jo karsētā un nekarsētā vīna paraugā mainās gaistošo savienojumu koncentrācija un, piemēram, etildekanoāts nekarsētā vīnā ir ar augstāku koncentrāciju, kas varētu būt saistīts ar savienojuma gaistamību.

Kopsavilkumā var minēt, ka analizētajos vīna paraugos tika identificēti esteri, kuri rodas fermentācijas laikā, veicinot augļu un ziedu aromātu, kā piemēram, etilacetāts un izoamilacetāts, kuri ir identificēti visos 4 vīna paraugos. No spirtu grupas ir identificēti augstākie spirti, kuri veido aromātu buķeti un primārais spirts – etilspirts. No skābēm ir identificēta etiķskābe, kuras paaugstināts saturs nebūtu vēlam, jo tad tas norādītu uz etiķskābo rūgšanu (vīna bojāšanās rādītājs).

## SECINĀJUMI

1. Analizējot vīna paraugus tika identificēti 28 aromātiskie savienojumi: esteri, spirti, aldehīdi, skābes un izoprēni.
2. Vīna paraugos tika identificēti ziedu, esteru un novecošanas aromāti.
3. Augstāks spirta saturs ir sarkanvīnā un rozā vīnā, bet mazāks ir baltvīnā, kas saistīts ar fermentācijas veidu un vīnogu šķirnēm.

4. Salīdzinot karsēta un nekarsēta sarkanvīna aromātisko savienojumu saturu, var secināt, ka nekarsētā paraugā ir augstāks esteru saturs un mazāks spirtu un skābju saturs.
5. Etildekanoāta un dibutilftalāta saturs nekarsētā sarkanvīnā ir augstāks, kas saistīts ar to, ka etildekanoāts karsēšanas laikā tiek hidrolizēts ūdens vidē par etilspirtu un dekānskābi.
6. Visos trīs vīna veidos ir konstatēti tādi aromātsavienojumi, kā 3-metilbutān-1-ols, etiķskābe, butān-2,3-diols, etiloktanoāts, 2-feniletilspirts.
7. Tika konstatēti rauga (*Saccharomyces cerevisiae*) izdalītie metabolīti fermentācijas laikā, kā piemēram, 3-metilbutān-1-ols un izoamilacetāts.
8. Analizējot karsēto un nekarsēto sarkanvīna paraugus tika identificēti astoņi identiski savienojumi: etilaktāts, etiķskābe, etildekanoāts, dietilsukcināts, 2-feniletilspirts, oktānskābe, dibutilftalāts un dekānskābe. Dotajiem savienojumiem nedaudz atšķiras izdalīšanas laiki un to procentuālais saturs.
9. Parauga ekstrakcijas nosacījumi aromātsavienojumu noteikšanā ir ļoti svarīgi, ko var secināt pēc karsētā un nekarsētā vīna savienojumu datiem, jo 70 °C temperatūrā ir labākā gaistošo savienojumu izdalīšanās.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Arcari, S. G., Caliari, V., Sganzerla, M., & Godoy, H. T. (2017). Volatile composition of Merlot red wine and its contribution to the aroma: optimization and validation of analytical method. *Talanta*, *174*, 752–766. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.074>
2. Flamini, R., & Panighel, A. (2006). Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part II: The consumer protection. *Mass Spectrometry Reviews*, *25*(5), 741–774. <https://doi.org/10.1002/mas.20087>
3. Garde-Cerdán, T., Rubio-Bretón, P., Marín-San Román, S., Baroja, E., de Urturi, I., & Pérez-Álvarez, E. P. (2021). Study of Wine Volatile Composition of Tempranillo versus Tempranillo Blanco, a New White Grape Variety. *Beverages*, *7*(4). <https://doi.org/10.3390/beverages7040072>
4. Moreno-Olivares, J. D., Giménez-Bañón, M. J., Paladines-Quezada, D. F., Gómez-Martínez, J. C., Cebrián-Pérez, A., Fernández-Fernández, J. I., Bleda-Sánchez, J. A., & Gil-Muñoz, R. (2020). Aromatic Characterization of New White Wine Varieties Made from Monastrell Grapes Grown in South-Eastern Spain. *Molecules*, *25*(17). <https://doi.org/10.3390/molecules25173917>
5. Panighel, A., & Flamini, R. (2014). Applications of solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry (SPME-GC/MS) in the study of grape and wine volatile compounds. *Molecules (Basel, Switzerland)*, *19*(12), 21291–21309. <https://doi.org/10.3390/molecules191221291>
6. Robinson, A. L., Boss, P. K., Solomon, P. S., Trengove, R. D., Heymann, H., & Ebeler, S. E. (2014). Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts. *American Journal of Enology and Viticulture*, *65*(1), 1–24.
7. Rubén Del Barrio-Galán, Héctor del Valle-Herrero, Marta Bueno-Herrera, Pedro López-de-la-Cuesta, Silvia Pérez-Magariño. 2021. <https://doi.org/10.3390/beverages7030049>
8. Teresa Garde-Cerdán, Pilar Rubio-Bretón, Sandra Marín-San Román, Elisa Baroja, Itziar Sáenz de Urturi, Eva P. Pérez-Álvarez. 2021. Study of Wine

- Volatile Composition of Tempranillo versus Tempranillo Blanco, a New White Grape Variety. <https://doi.org/10.3390/beverages7040072>
9. Zviedris, J.; Bartovskis, E.; Henške, P.; Pretorius, I. Raugs un vīna aromāta un garšas baktēriju modulācija. *J. Vīnogu vīns Res.* 2005, 11, 139–173, doi:10.1111/j.1755-0238.2005.tb00285.x.
  10. Wang, S., Zhang, Q., Zhao, P., Ma, Z., Zhang, J., Ma, W., & Wang, X. (2022). Investigating the effect of three phenolic fractions on the volatility of floral, fruity, and aged aromas by HS-SPME-GC-MS and NMR in model wine. *Food Chemistry*: X, 13, 100281. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100281>

# PAAUGSTINĀTAS ACETONA KONCENTRĀCIJAS IETEKME UZ FARMACEITISKO NOTEKŪDEŅU BIOLĒGISKĀS ATTĪRĪŠANAS EFEKTIVITĀTI. INFLUENCE OF INCREASED ACETONE CONCENTRATION ON THE EFFICIENCY OF BIOLOGICAL TREATMENT OF PHARMACEUTICAL WASTEWATER.

V. Smirnova, E. Strade\*, M. Neibergs, R. Kazulis

\*elina.strade@grindeks.com

*Atslēgas vārdi – farmaceutiskās ražošanas notekūdeņi, acetons, bioloģiskā attīrīšana, inhibīcija*

## Ievads

Farmācijas rūpniecība rada lielu apjomu ķīmiski piesārņotu notekūdeņu. Tiem raksturīgs augsts piesārņojuma līmenis un krasi mainīgs ķīmiskais sastāvs un toksicitāte (Rana et al., 2017; Strade & Kalnina, 2019). Lielu farmaceutiskās rūpniecības notekūdeņu piesārņojuma daļu sastāda organiskie šķīdinātāji (Gadipelly et al., 2014a; X. Li & Li, 2015; Verdini et al., 2024). Organiskos šķīdinātājus plaši izmanto ķīmiskajās sintēzēs, sintēzes produktu izdalīšanā un attīrīšanā, kā arī iekārtu tīrīšanā (Constable et al., 2007; Grodowska & Parczewski, 2010).

Ražošanas atsāļņus ar augstu šķīdinātāju saturu (> 60 %) nodod utilizācijai (parasti dedzināšanai) (Blaney, 1986). Lielākajā daļā ražotņu ir uzstādītas arī šķīdinātāju reģenerācijas iekārtas, kas ļauj atgūt šķīdinātājus otrreizējai izmantošanai, samazinot ķīmisko vielu patēriņu un bīstamo atkritumu apjomu (Gadipelly et al., 2014b). Neraugoties uz to, farmaceutiskās ražošanas ūdeņos nonāk dažādu organisko šķīdinātāju atliekas, kas ir atbilstoši jāattīra, lai novērstu ūdens resursu piesārņojumu.

Vairāki no farmaceutiskajā ražošanā visbiežāk izmantotajiem organiskajiem šķīdinātājiem (piemēram, acetons, izopropilspirts) ir viegli biodegradējami (Atsdr, 2022; Xiao et al., 2015), tomēr augstās koncentrācijās tie var izsaukt aktīvo dūņu inhibīciju (Kilroy & Gray, 1992). Salīdzinoši augstāku toksicitāti uzrāda halogenētie organiskie šķīdinātāji un aromātiskie ogļūdeņraži, kas paaugstinātās koncentrācijās samazina aktīvo dūņu mikroorganismu metabolisko aktivitāti, bojā šūnu membrānas un izsauc attīrīšanas efektivitātes pazemināšanos (Geng et al., 2014; Zhao et al., 2016).

Lielākie riski bioloģiskajām notekūdeņu attīrīšanas iekārtām var rasties organisko šķīdinātāju avārijas noplūžu gadījumā vai apstākļos, kad vienlaicīgi tiek ražotas aktīvās farmaceutiskās vielas, kuru sintēzēs ūdeņos nonāk liels šķīdinātāju daudzums. Šādos gadījumos var tikt pārsniegta attīrīšanas iekārtu projektētā ķīmiskā skābekļa patēriņa (ĶSP) slodze, radot šoka apstākļus aktīvo dūņu mikroorganismiem.

Šī pētījuma mērķis ir laboratorijas apstākļos izpētīt acetona pīķveida slodzes (1; 1,5; 2 % v/v) ietekmi uz ĶSP samazināšanu, kā arī nitrifikācijas un denitrifikācijas procesa efektivitāti farmācijas notekūdeņu bioloģiskās attīrīšanas sistēmā. Jāņem vērā, ka, atkarībā no notekūdeņu sastāva un attīrīšanas iekārtu darbības parametriem, aktīvo dūņu biomasas sastāvs dažādās attīrīšanas iekārtās var būtiski atšķirties, līdz ar to arī šķīdinātāju ietekme var izpausties atšķirīgi (Kilroy & Gray, 1992). Mūsu pētījums veikts, modelējot AS “Grindeks” ražošanas notekūdeņu bioloģisko attīrīšanas iekārtu darbību, kurā pielieto piecu pakāpju kustīgā slāņa bioplēves reaktoru (MBBR) tehnoloģiju. Acetons izvēlēts kā pārbaudāmais šķīdinātājs, jo tas ir viens no visvairāk patērētajiem organiskajiem šķīdinātājiem konkrētajā ražotnē.

## Materiali un metodes

Pētījumi tika veikti laboratorijas mēroga pilotiekārtā, kurā modelēts reālais AS “Grindeks” farmaceitiskās ražošanas notekūdeņu bioloģisko attīrīšanas iekārtu process mērogā 1:50 000 (skat. 1. attēlu).



1. attēls. Pētījumos izmantotā laboratorijas pilotiekārta.

Pilotiekārtā ievēlūdes ūdeņi padoti uz pirmo reaktoru no atsevišķas tvertnes ar peristaltiskā sūkņa palīdzību (plūsmas ātrums 0,2 L/h, hidrauliskās aiztures laiks vienā reaktorā 20 h). Plūsmas uz tālākajiem reaktoriem nodrošināta caur pārplūdes caurulēm. Katra reaktora darba tilpums 4 litri. Pirmajos 3 reaktoros notiek ŪSP samazināšana, 4. reaktorā nitrifikācija, 5. reaktorā denitrifikācija. 1.-4. reaktoros 50 % no tilpuma aizņem bioplēves nesēji K3, bet denitrifikācijas reaktorā nesēji aizņem 15 % tilpuma. Notekūdeņi, aktīvās dūņas un bioplēves nesēji eksperimentam ņemti no faktiskajām notekūdeņu attīrīšanas iekārtām. Kā ievēlūdes ūdens izmantoti ražošanas ūdeņi no farmaceitiskās ražošanas tehnoloģiskajiem procesiem. Uz pirmajiem četriem reaktoriem padots saspīstais gaiss, nodrošinot, ka izšķīdušā skābekļa koncentrācija ūdenī ir  $\geq 5\text{mg/L}$ . 5. reaktorā ūdens un nesēju samaisīšanās nodrošināta ar mehānisko maisītāju.

1. tabula Acetona ķīmiski fizikālās īpašības (Hernandez Director, n.d.).

Molekul formula	Šķīdība ūdenī	Henrija konstante, atm·m <sup>3</sup> /mol pie 25 °C $3,97 \cdot 10^{-5}$	Viršana temperatūra, °C	Log K <sub>ow</sub>	Biodegradācija (OECD 301D)	ŪSP
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	sajaucas ar ūdeni jebkurās attiecībās		56,0	-0,24	BSP <sub>5</sub> : 14% BSP <sub>15</sub> : 74% BSP <sub>28</sub> : 74%	2g O <sub>2</sub> / g acetona

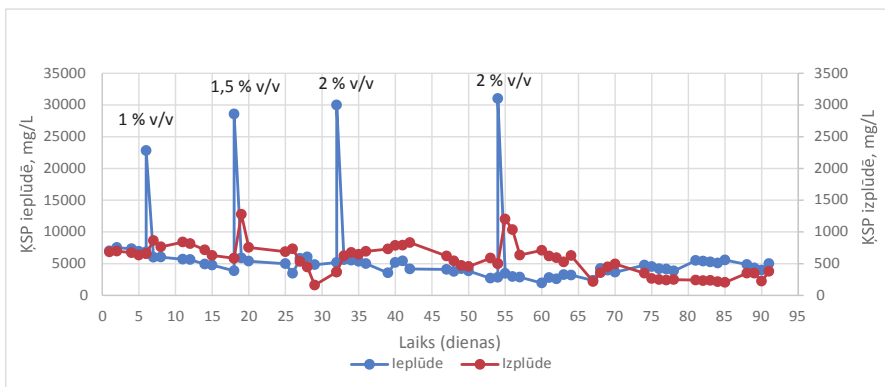
Acetons notekūdeņiem pievienots papildus attiecīgi 1; 1,5; 2 % v/v. Notekūdeņi ar acetona piedevu padoti 24 h un pēc tam atjaunota “normālā” notekūdeņu padeve. Denitrifikācijas procesā kā papildus oglekļa avots mikroorganismiem dozēts etilspirts. pH uzturēts robežās 6,5-7,5, temperatūras režīms reaktoros 30-33 °C robežās.

Notekūdeņu paraugu ķīmiskās analīzes (ĶSP,  $N_{kop}$ ,  $PO_4-P$ ,  $NO_3-N$ ,  $NO_2-N$ ,  $NH_4-N$ ) veiktas ar HACH kivešu testiem atbilstoši ražotāja instrukcijai. Notekūdeņi no 4. reaktora un izplūdes pirms testēšanas filtrēti caur stikla šķiedras filtru Whatman GF/C (poru izmērs 1.2  $\mu m$ ), lai atdalītu dūņas. Mērījumi veikti ar spektrofotometru HACH LANGE DR5000.

Aktīvo dūņu mikroskopēšana veikta ar gaismas mikroskopu Optika B-600 Tiph pie palielinājuma 100 x. Analīzei ņemti 100  $\mu l$  aktīvo dūņu suspensijas no 1. un 4. reaktora. Noteikts indikatororganismu skaits un sugu sastāvs. Balstoties uz iegūtajiem datiem aprēķināts relatīvais biomasas indekss. Relatīvo biomasas indeksu izsaka kā reizinājumu starp vienas sugas īpatņu daudzumu paraugā un šīs sugas īpatņu vislielāko iespējamo divdimensionālās virsmas laukumu, ko iegūst fotografējot paraugu un izmērot viena tipiska katras sugas īpatņa laukumu mikroskopa datorprogrammā Optika Vision Pro. Šis lielums ir relatīvs, taču dod priekšstatu par biomasas proporcijām starp dažādu sugu īpatņiem paraugā un kopējo bioloģisko organismu biomasas īpatsvaru paraugā.

## Rezultāti un diskusija

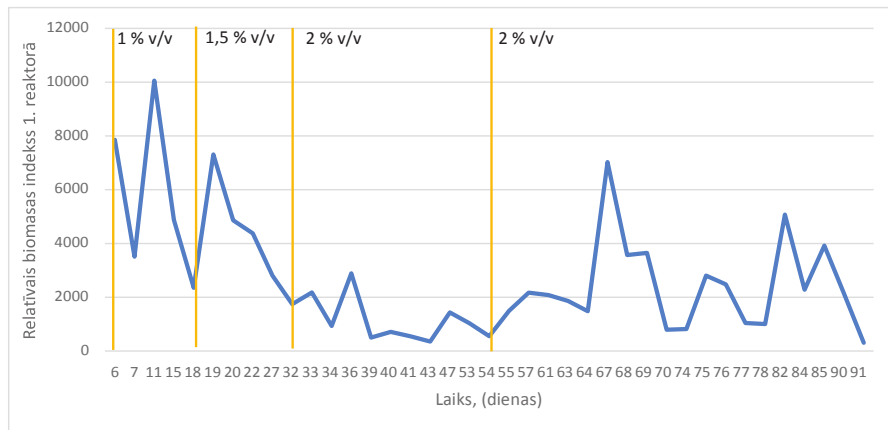
Pīķveida acetona koncentrācijas pieaugumu ietekme uz ĶSP samazināšanos attēlota 2. attēlā. Saskaņā ar ķīmisko analīžu datiem, ĶSP samazināšanas efektivitāte visu eksperimenta laiku saglabājās augsta (mediāna 88 %). Straujie ĶSP koncentrācijas pieaugumi, ko izraisīja acetona pievienošana izraisīja īslaicīgu ĶSP pieaugumu izplūdē 3-4 dienas, bet neradīja ilgstošu negatīvu ietekmi uz notekūdeņu attīrīšanas efektivitāti. Tas apliecina MBBR tehnoloģiskā procesa robustumu un spēju akumulēt īslaicīgas ĶSP šoka slodzes, kas raksturīgas farmācijas notekūdeņu attīrīšanas stacijām.



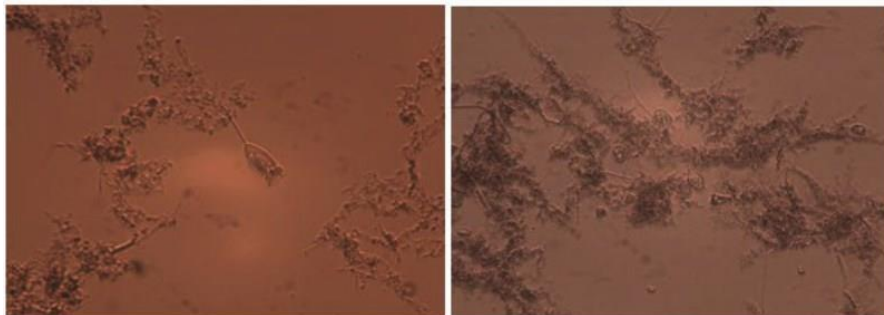
2. attēls. Pīķveida acetona koncentrācijas pieaugumu ietekme uz ĶSP samazināšanas efektivitāti

Iegūtie rezultāti saskan ar mikroskopēšanas analīzēs iegūtajiem datiem, kas rāda, ka pēc acetona koncentrācijas pīķiem ieplūdes ūdenī nav novērojamas straujas indikatororganismu skaita izmaiņas paraugos (skat.3. attēlu). Visos gadījumos pēc acetona koncentrācijas pīķiem novērots

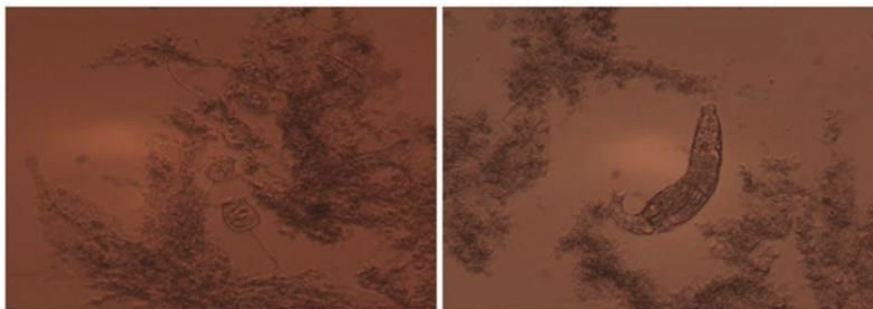
neliels *Vorticella sp.* un *Rotaria sp.* indikatororganismu skaita pieaugums (skat. 4. un 5. attēlus), attiecīgi par 6% un 4%. Šo indikatororganismu klātbūtne liecina par stabilu un efektīvu attīrīšanas procesu un labu dūņu kvalitāti (Roman et al., 2022; Snyder & Wyant, n.d.).



3. attēls. Pīķveida acetona koncentrācijas pieaugumu ietekme uz relatīvo biomasas indeksu 1. reaktorā.



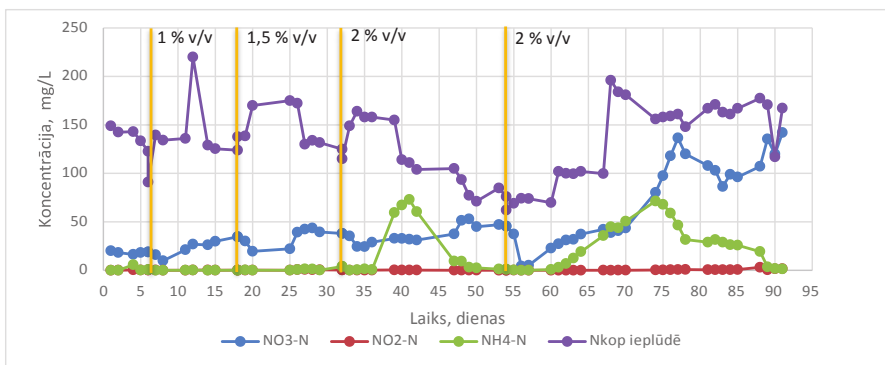
4. attēls. Indikatororganismu sastāvs reaktorā pirms acetona pievienošanas 2% v/v, 100x palielinājums.



5. attēls. Indikatororganismu sastāvs reaktorā pēc acetona pievienošanas 2% v/v, 100x palielinājums.

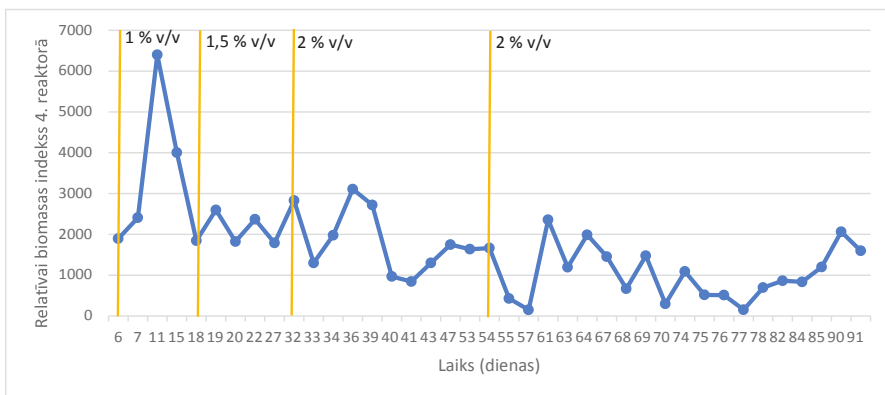
Mūsu pētījuma dati parāda, ka īslaicīgi (24h) acetona koncentrācijas pieaugumi līdz koncentrācijai 1,5 % v/v neatstāj ietekmi un nitrifikācijas procesa efektivitāti. 6. attēlā redzams, ka līdz 1,5 % v/v acetona praktiski viss  $\text{NH}_4\text{-N}$  tika pārvērsts  $\text{NO}_3\text{-N}$  formā. 2 % v/v acetona koncentrācija tika noteikta kā kritiskā, pie kuras nitrifikācija tiek inhibēta. 6. attēlā redzams, ka inhibīcija parādās 7 dienas pēc pīķveida koncentrācijas pieauguma iekļūdes notekūdeņos. Efekts uz nitrifikāciju nav tūlītējs, jo hidrauliskās aiztures laiks līdz nitrifikācijas reaktoram ir aptuveni 60 h. Lai apstiprinātu, ka nitrifikāciju inhibē acetona klātbūtne, pēc nitrifikācijas atjaunošanās iekļūdes notekūdeņiem atkārtoti tika pievienots 2 % v/v acetona. Arī pēc atkārtotas acetona pievienošanas tika gūts apstiprinājums, ka 2 % v/v acetona izsauc spēcīgu nitrifikācijas inhibīciju. Sākotnēji pēc 2 % v/v acetona pievienošanas inhibīcija sasniedz 69 %, bet pēc atkārtotas acetona pievienošanas maksimālā inhibīcija bija 54 %. Pirmajā reizē nitrifikācijas procesa atjaunošanās laiks (laiks līdz  $\text{NH}_4\text{-N}$  koncentrācija  $\leq 3$  mg/L) bija 11 dienas, kamēr 2. reizē tas ilga 28 dienas. Daļēji to var skaidrot ar augstāku slāpekļa saturu iekļūdes notekūdeņos pēc atkārtotā acetona pīķa, ko izraisa izmaiņas ražošanas notekūdeņu sastāvā. Ņemot vērā, ka nitrificējošās baktērijas aug salīdzinoši lēni (Yang et al., 2018), bija nepieciešams ilgāks laika periods, lai atjaunotu nitrifikācijas procesu pie augstākas substrāta koncentrācijas.

Mūsu pētījuma dati par acetona izsaukto inhibīciju nav pretrunā ar literatūras datiem, kuros minēts, ka nitrificējošās baktērijas ir autotrofās baktērijas, to enzimatiskā spēja oksidēt amoniju un nitrītus tiek inhibēta viegli degradējamu, īsas ķēdes organisko savienojumu klātbūtnē (Gerardi, 2006). Citu autoru pētījumi liecina, ka pie paaugstinātas organiskā piesārņojuma slodzes notiek autotrofo nitrifikācijas baktēriju izskalošanās, un tos izkonkurē heterotrofās baktērijas, kurām ir lielāks augšanas ātrums un kuru savairošanās limitē skābekļa pieejamību nitrificējošajām baktērijām (Al-Sayed et al., 2023; D. Li et al., 2020; Seetha et al., 2010; Yang et al., 2018).

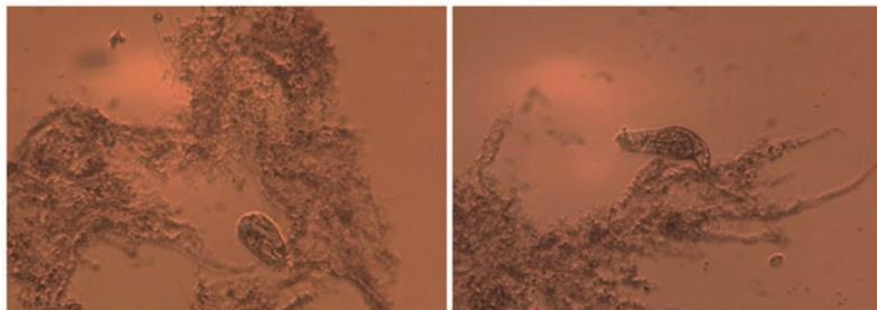


6. attēls. Pīķveida acetona koncentrācijas pieaugumu ietekme uz nitrifikācijas procesa efektivitāti.

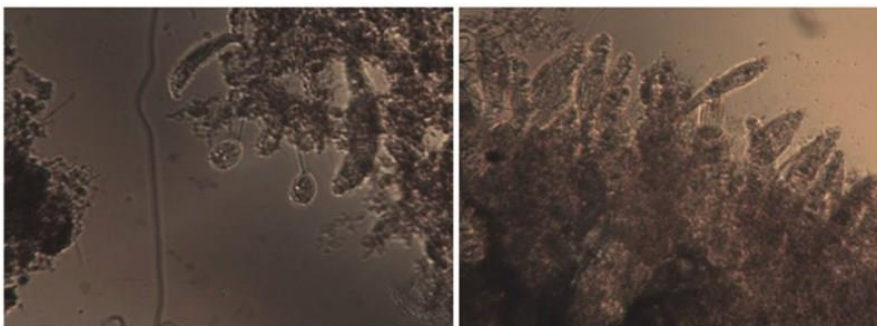
Relatīvā biomasas indeksa izmaiņas nitrifikācijas procesā pēc pīķveida acetona koncentrācijas pieaugumiem uzrādītas 7. attēlā. Tika novērots relatīvā biomasas indeksa pieaugums nitrifikācijas bioreaktorā 3. dienā pēc acetona pievienošanas. Dominējošie indikatororganismi bija *Rotaria sp.* un *Vorticella sp.* (skat 8. un 9. attēlus), to īpatsvars pēc acetona pīķveida slodzes pieauga par attiecīgi 10% un 30%.



7. attēls Pīķveida acetona koncentrācijas pieaugumu ietekme uz relatīvo biomasas indeksu nitrifikācijas procesā.



8. attēls. Indikatororganismu sastāvs nitrifikācijas reaktorā pirms acetona pievienošanas 2% v/v, 100x palielinājums.



9. attēls. Indikatororganismu sastāvs nitrifikācijas reaktorā pēc acetona pievienošanas 2% v/v, 100x palielinājums.

Denitrifikācijas procesa efektivitāte visu eksperimenta laiku saglabājās augsta (mediāna 96,7 %) un nemainījās, mainoties acetona sastāvam ieklūdes notekūdeņos. To var skaidrot ar faktu, ka denitrificējošās baktērijas izmanto nitrātus un nitrītus, lai degradētu organisko piesārņojumu (BSP), un arī atlikušo acetonu baktērijas varēja izmantot kā oglekļa avotu.

### **Secinājumi**

Straujš acetona koncentrācijas pieaugums, līdz 2 % v/v, būtiski neietekmē farmācijas notekūdeņu ŪSP samazināšanas efektivitāti.

Īslaicīgs (24h) acetona koncentrācijas pieaugums līdz 1,5 % v/v neietekmē nitrifikācijas procesa darbību, kamēr 2 % v/v acetona koncentrācija ieklūdes notekūdeņos izsaulc ilgstošu nitrifikācijas inhibīciju, heterotrofo mikroorganismu pieaugumu un slāpekļa attīršanas efektivitātes kritumu. Denitrifikācijas procesa darbība netiek ietekmēta pie pārbaudītajām pīķveida acetona koncentrācijām (1-2 % v/v).

## Literatūra

- Al-Sayed, A., Hassan, G. K., Al-Shemy, M. T., & El-gohary, F. A. (2023). Effect of organic loading rates on the performance of membrane bioreactor for wastewater treatment behaviours, fouling, and economic cost. *Scientific Reports*, *13*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42876-7>
- Atsdr. (2022). *Toxicological Profile for Acetone*.
- Blaney, B. L. (1986). Treatment technologies for hazardous wastes: Part ii alternative techniques for managing solvent wastes. *Journal of the Air Pollution Control Association*, *36*(3), 275–285. <https://doi.org/10.1080/00022470.1986.10466070>
- Constable, D. J. C., Jimenez-Gonzalez, C., & Henderson, R. K. (2007). Perspective on Solvent Use in the Pharmaceutical Industry. *Organic Process Research & Development*, *11*(1), 133–137. <https://doi.org/10.1021/op060170h>
- Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014a). Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Vol. 53, Issue 29, pp. 11571–11592). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ie501210j>
- Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014b). Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Vol. 53, Issue 29, pp. 11571–11592). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ie501210j>
- Geng, Y., Deng, Y., Chen, F., Jin, H., Tao, K., & Hou, T. (2014). Biodegradation of Isopropanol by a Solvent-Tolerant *Paracoccus denitrificans* Strain. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, *45*. <https://doi.org/10.1080/10826068.2014.923452>
- Gerardi, M. H. (2006). *Wastewater Bacteria* (M. H. Gerardi, Ed.). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471979910>
- Grodowska, K., & Parczewski, A. (2010). Organic solvents in the pharmaceutical industry. *Acta Poloniae Pharmaceutica Drug Research*, *67*(1), 3–12.
- Hernandez Director, O. (n.d.). *OECD SIDS ACETONE UNEP Publications 2 SIDS Initial Assessment Report (SIAR) for the 9th SIAM*.
- Kilroy, A. C., & Gray, N. F. (1992). The toxicity of four organic solvents commonly used in the pharmaceutical industry to activated sludge. *Water Research*, *26*(7), 887–892. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90193-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90193-8)
- Li, D., Liang, X., Li, Z., Jin, Y., Zhou, R., & Wu, C. (2020). Effect of chemical oxygen demand load on the nitrification and microbial communities in activated sludge from an aerobic nitrifying reactor. *Canadian Journal of Microbiology*, *66*(1), 59–70. <https://doi.org/10.1139/cjm-2018-0599>
- Li, X., & Li, G. (2015). *A Review: Pharmaceutical Wastewater Treatment Technology and Research in China*.

- Rana, R. S., Singh, P., Kandari, V., Singh, R., Dobhal, R., & Gupta, S. (2017). A review on characterization and bioremediation of pharmaceutical industries' wastewater: an Indian perspective. In *Applied Water Science* (Vol. 7, Issue 1). Springer Verlag.  
<https://doi.org/10.1007/s13201-014-0225-3>
- Roman, M. D., Sava, C., Iluțiu-Varvara, D. A., Mare, R., Pruteanu, L. L., Pică, E. M., & Jäntsch, L. (2022). Biological Activated Sludge from Wastewater Treatment Plant before and during the COVID-19 Pandemic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(18). <https://doi.org/10.3390/ijerph191811323>
- Seetha, N., Bhargava, R., & Kumar, P. (2010). Effect of organic shock loads on a two-stage activated sludge-biofilm reactor. *Bioresource Technology*, 101(9), 3060–3066.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.055>
- Snyder, R., & Wyant, D. (n.d.). *State of Michigan Department of Environmental Quality ACTIVATED SLUDGE PROCESS CONTROL TRAINING MANUAL FOR WASTEWATER TREATMENT PLANT OPERATORS* Water Resources Division. [www.michigan.gov/deq800-662-9278EnvironmentalAssistanceCenter4/17](http://www.michigan.gov/deq800-662-9278EnvironmentalAssistanceCenter4/17)
- Strade, E., & Kalnina, D. (2019). Cost Effective Method for Toxicity Screening of Pharmaceutical Wastewater Containing Inorganic Salts and Harmful Organic Compounds. *Environmental and Climate Technologies*, 23(1), 52–63. <https://doi.org/10.2478/rtuect-2019-0004>
- Verdini, F., Canova, E., Solarino, R., Calcio Gaudino, E., & Cravotto, G. (2024). Integrated physicochemical processes to tackle high-COD wastewater from pharmaceutical industry. *Environmental Pollution*, 342. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123041>
- Xiao, Y., Xu, H. Y., Xie, H. M., Yang, Z. H., & Zeng, G. M. (2015). Comparison of the treatment for isopropyl alcohol wastewater from silicon solar cell industry using SBR and SBBR. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(7), 2381–2388.  
<https://doi.org/10.1007/s13762-014-0634-8>
- Yang, L., Ren, Y. X., Chen, N., Cui, S., Wang, X. H., & Xiao, Q. (2018). Organic loading rate shock impact on extracellular polymeric substances and physicochemical characteristics of nitrifying sludge treating high-strength ammonia wastewater under unsteady-state conditions. *RSC Advances*, 8(73), 41681–41691. <https://doi.org/10.1039/c8ra08357f>
- Zhao, Z., Cheng, S., Qin, Z., Ma, K., Jin, X., & Liang, S. (2016). Evaluation of microtoxicity and biodegradability of residual organic solvents in pharmaceutical wastewater by combined prediction-test system. *Desalination and Water Treatment*, 57(58), 28187–28194.  
<https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1180264>

## Anotācija

**Smirnova V., Strade E., Neibergs M., Kazulis R. Paaugstinātas acetona koncentrācijas ietekme uz farmaceutisko notekūdeņu bioloģiskās attīršanas efektivitāti.**

Laboratorijas mēroga eksperimentālajā pilotiekārtā tika pētīta acetona pīķveida koncentrācijas ietekme uz farmācijas notekūdeņu attīršanas efektivitāti MBBR sistēmā. Katra paaugstinātā acetona slodze tika piemērota 24 stundas, pēc kuras tika atjaunota normāla piesārojouma slodze. Pie acetona koncentrācijas 1; 1,5 un 2 % v/v netika novērota

negatīva ietekme uz KSP samazināšanas un denitrifikācijas efektivitāti, parādot bioloģiskās attīrīšanas sistēmas noturību pret paaugstinātu organiskā piesārņojuma slodzi. 2 % v/v acetona iepļūdē izsauc nitrifikācijas inhibīciju un slāpekļa attīrīšanas efektivitātes kritumu. Slāpekļa saturs notekūdeņos tika noteikts, kā viens no faktoriem, kas ietekmē nitrifikācijas atjaunošanās laiku pēc acetona izsauktās inhibīcijas.

*The effect of peak acetone concentration on the treatment efficiency of pharmaceutical wastewater in an MBBR system was investigated in a laboratory scale experimental pilot plant. Each acetone shock load was applied for a period of 24 h, after which normal pollution load was resumed. At an acetone concentration of 1; 1,5 and 2 % v/v, no negative effect was observed on the efficiency of COD reduction and denitrification, demonstrating the resilience of the biological treatment system to the shock load of organic pollution. 2 % v/v of acetone in the influent caused inhibition of nitrification and a drop in nitrogen removal efficiency. The nitrogen content in the wastewater was determined as one of the factors affecting the recovery time of nitrification after the inhibition caused by acetone.*

# AROMĀTISKO SAVIENOJUMU PROFILS DAŽĀDAS IZCELSMES MALTĀ KAFIJĀ PROFILE OF AROMATIC COMPOUNDS IN GROUND COFFEE OF DIFFERENT ORIGINS

A. Jerjomenko<sup>1</sup>, E.B. Komarova, D. Varslavāne

*Malta kafija, aromātiskie savienojumi, Etiopija, Kolumbija, Brazīlija, gāzu hromatogrāfija*

## Ievads

Kafijas produkti ir populāri patērētāju vidū, ko veicina to atšķirīgais aromāts. No zinātniska viedokļa īpaši interesants ir kafijas pupiņu gaistošo savienojumu sastāvs, ko ietekmē tādi faktori kā pupiņu šķirne, audzēšanas vide, augļu gatavība, ražas novākšanas metodes un uzglabāšanas apstākļi (Xu et al., 2022).

Zinātniskie pētījumi ir identificējuši 100 gaistošos savienojumus kafijas pupiņās, tostarp sēru saturošus savienojumus, pirazīnu, piridīnu, oksazolu, pirolu, furānu, aldehīdu, augstāko spirtu, ketonu, esteru un fenolu saturošus savienojumus. Šie savienojumi, kas galvenokārt rodas termiskās reakcijas brūvēšanas un grauzdēšanas laikā, ir ļoti svarīgi kafijas aromāta profila veidošanā. Daudzveidīgas pieejas pēc ražas novākšanas būtiski ietekmē šo savienojumu saturu (Caporaso et al., 2018). Kafijas aromātisko savienojumu profils, kas ir noteicošā īpašība, ir cieši saistīts ar gaistošajiem savienojumiem, kas rada kafijas rūgtumu, savēluma sajūtu un skābo garšu. Kafijas dzēriena kvalitāti, galvenokārt, ietekmē apstrādes metodes pēc ražas novākšanas, ko izmanto, lai iegūtu grauzdēšanai paredzētās sausās pupiņas. Tās ietver vairākus sarežģītus procesus, piemēram, fermentāciju, atdalīšanu, žāvēšanu un uzglabāšanu (Munyendoa et al., 2021).

Dažādu pirmapstrādes metožu rezultātā zaļajās kafijas pupiņās tiek iegūts dažāds kofeīna, trigonelīna, lipīdu, hlorogēnskābes, oligosaharīdu un polisaharīdu saturs, bet lielāko ietekmi rada termiskās apstrādes process jeb grauzdēšana, jo tā veido kafijas gala aromātu. Grauzdēšanas temperatūra un ilgums var ietekmēt gaistošo savienojumu veidošanos un noārdīšanos, kā rezultātā mainās aromāta profils (Sunarharum et al., 2014).

Arī pagatavošanas metodes, piemēram, espresso vai pagatavošana ar filtru, var ietekmēt gaistošo savienojumu ekstrakciju un izdalīšanos, kā rezultātā mainās aromāts un garša.

Izcelsmes valstij ir būtiska ietekme uz kafijas aromātisko savienojumu profilu. Dažādās kafijas ražotājvalstīs ir atšķirīgs aromāta profils, ko nosaka atšķirīgs augsnes sastāvs, klimats un ģenētiskie faktori. Pētījumi liecina, ka kafijai no dažādām valstīm, piemēram, Etiopijas, Nikaragvas un Indonēzijas, piemīt unikāls aromāta profils, kura pamatā ir gaistošās aromātiskās ķīmiskās vielas. Piemēram, ir konstatēts, ka Etiopijas Sidama kafijai ir atšķirīgs aromātisko savienojumu profils salīdzinājumā ar Tanzānijas un Gvatemalas kafiju. Ir identificēti specifiski aromātiskie savienojumi, piemēram, 4-(4-hidroksifenil)-2-butanons, kas ir raksturīgi noteiktām kafijas izcelsmes vietām, piemēram, Etiopijas Sidama kafijai. Pēc kafijas aromātisko savienojumu profila var noteikt kafijas pupiņu izcelsmi un audzēšanas vietu (Schieber 2018).

---

<sup>1</sup> alina.sivacova@gmail.com

## Materiāli un metodes

Pētījums tika veikts LBTU Lauksaimniecības un pārtikas tehnoloģijas fakultātes zinātniskajā laboratorijā. Darbā izmantotas 3 dažādu veidu zīmola “Selection by Rimi” malta kafija (**skatīt 1. attēlu**), kura iegādāta Latvijas tirdzniecības tīkla “RIMI” veikalā:

1. Ethiopia Selection;
2. Brasil Selection;
3. Colombia Selection.



1.att. Pētījumā izmantotās 3 dažādu veidu maltas kafijas

Izvēlēta kafija ražota Nīderlandē pēc “RIMI” pasūtījuma, bet katra kafijas veida izcelsmes valsts, kur iegūtas kafijas pupiņas pirms tās tikušas apstrādātas, atspoguļotas nosaukumā.

Lai analizētu gaistošos un aromātiskos savienojumus kafijā, izmanto dažādas ekstrakcijas metodes. Pētījumā tika izmantota cietās fāzes mikroekstrakcija un gāzu hromatogrāfija ar masas spektometriju (GC-MS). Kafijas gaistošos un aromātiskos savienojumus analizēja ar hromatogrāfa *PerkinElmerClarus 500 GC/MS* (PerkinElmer, ASV) palīdzību.

Paraugu sagatvošana: 1 grams kafijas parauga tika iesvērts 20 mL stikla pudelē ar magnētisko maisītāju, kurš pastāvīgi griežas, lai izdalītu vairāk gaistošu savienojumi, un tad pudele tika aizskrūvēta ar korķi.

Sākumā kafijas paraugs tika karšēts  $52 \pm 1$  °C 10 minūtes bez šķiedras, un  $52 \pm 1$  °C 20 minūtes ar šķiedru. Tād šī šķiedra tika ievietota gāzu hromatogrāfā, lai analizētu katra parauga aromātisko savienojumu profilu.

## Rezultāti un diskusija

Kopumā tika atrasti 43 savienojumi. Kā redzams **1. tabulā**, visvairāk savienojumu saturēja Etiopijas maltā kafija. Visbiežāk un vislielākajā daudzumā sastopami savienojumi ir metilpirazīns, etiķskābe, furfurols, 5-metil-2-furanolkarboksaldehīds, 2-furanmetanols.

1.tabula  
Aromātisko savienojumu sadalījums kafijā

Savienojums	Etiopija	Brazīlija	Kolumbija
Oglekļa dioksīds	0.73	0.78	0.69
2,3-Pentanedions	0.49	-	-1.75
Piridīns	1.90	2.47	-
1,2-Diazīns (Pirimidīns)	0.51	-	
<b>Metilpirazīns</b>	5.02	4.84	4.34
Acetols	3.65	3.54	3.54
2,5-dimetilpirazīns	1.89	2.18	1.80
2,6-dimetilpirazīns	1.62	1.97	1.73
2-etilpirazīns	0.81	0.82	0.70
2,3-dimetilpirazīns	0.54	-	0.48
2-etil,6-metilpirazīns	0.88	1.02	0.81
2-etil,5-metilpirazīns	0.64	0.64	0.51
Trimetilpirazīns	1.32	1.54	1.17
<b>Etiķskābe</b>	21.77	23.53	22.32
Acetolacetāts	1.61	2.05	2.01
<b>Furfurāls</b>	15.44	10.25	13.22
Furfurilformāts	0.46	-	0.50
Skudrskābe	0.47	-	0.87
Acetilfurāns	1.13	1.11	1.34
2,3-Pentanedions	-	-	0.50
1-acetiloksi-2-butanons	-	-	0.49
2-furanmetanols	2.57	2.56	2.75
<b>5-metil-2-furanolkarboksaldehīds</b>	11.04	12.21	12.89
2-formil-1-metilpirols	0.57	0.67	0.51
Butirolaktons	1.11	1.24	1.09
<b>2-furanmetanols</b>	12.94	17.31	14.62
3-metilbutānskābe	1.94	1.35	1.53
Izopulegolacetāts (C12H20O2)	0.70	-	-
2-acetil-3-metilpirozīns	-	0.81	0.70
1-(6-metil-2-pirazinil)-1-etanons	0.67	1.07	0.73

N-acetil-4(H)-Piridīns	0.56	-	-
3,7-dimetil-2,6-nonadienāls	0.43	-	-
Nona-3,5-dien-2-ons	0.45	-	-
3-brom-3-metilsviestskābe	0.77	0.61	-
3-metil-1,2-ciklopentadiens	0.00	-	0.59
1-furfurilpirols	1.16	-	0.53
Gvajakols	0.55	-	0.53
2-metil-5-propionilfurāns	0.43	-	-
5-(4-nitrofenoksimetil)-Furan-2-karboksaldehīds	0.00	0.81	0.60
Maltols	0.50	0.88	0.85
3-acetil-1H-pirolīns	0.60	0.91	0.66
2-formilpirols	0.79	0.89	0.67
2-metoksi-4-vinilfenols (p-vinilgvajakols)	1.35	1.95	2.00

Metilpirazīns – pieder pie pirazīnu organisko savienojumu klasei. Pirazīni ir savienojumi, kas satur pirazīna gredzenu, kas ir sešu locekļu aromātisks heterocikls, kas sastāv no diviem slāpekļa atomiem (1. un 4. pozīcijā) un četriem oglekļa atomiem. Metilpirazīns ir šokolādes, kakao un zaļās garšas savienojums. Metilpirazīns vidēji visaugstākajā koncentrācijā atrodams kolorābjos (*Brassica oleracea* var. *Gongyloides*). Metilpirazīns ir konstatēts arī vairākos dažādos pārtikas produktos, bet tā daudzums nav noteikts, piemēram, tortilijas čipšos, kako pupiņās (*Theobroma cacao*), graudaugos un labības produktos un tējās (*Camellia sinensis*) (Noro et al. 2013).

Etiķskābe – vienkārša monokarbonskābe, kas satur divus oglekļa atomus. Tā var izraisīt etiķim līdzīgu garšu parāk nobriedušām kafijas pupiņām. Etiķskābe rodas kafijas apstrādes un grauzdēšanas procesā (Xu et al., 2011)

Furfuols – dabā satopams furāna aldehīds, ko izmanto daudzos komerciālos nolūkos, piemēram, rūpnieciskajā ražošanā, pārtikas aromatizētājos, smaržās un personīgās higiēnas līdzekļos, pesticīdos (Reed 2014).

Pēc visu rezultātu apkopošanas izradās, ka visaromātiskākā kafija ir Etiopijas kafija, jo smailes laukuma vērtība ir lielāka.

Apkopojot gāzu hromatogrāfijas rezultātus, tika iegūta informācija par katra kafijas veida aromātisko profilu. Etiopijas kafijā tika konstatēti 38 gaistošie savienojumi. Lielāko daļu Etiopijas kafijā aizņem etiķskābe - 21.8%, otrs pēc daudzuma ir furfurāls - 15%; 2-furanmetanols – 13%; 5-metil-2-furanolkarboksialdehīds aizņem 11% un metilpirazīns aizņem 5% no kopēja savienojumu daudzuma. Parējo gaistošo savienojumu daudzums svārstās no 1% līdz 3%.

Brazīlijas maltajā kafijā ir konstatēti 28 gaistošie savienojumi. Pēc iegūtajiem datiem vislielākais daudzums ir etiķskābei - 24%; otrs pēc daudzuma ir 2-furanmetanols - 17%; 5-metil-2-furanolkarboksialdehīds - 12%; furfurāls - 10% un metilpirazīns aizņem tikai 4,8% no kopējā gaistošo savienojumu daudzuma.

Trešajā kafijas veidā, t.i. Kolumbijas, tika atklāti 35 gaistošie savienojumi. Etiķskābe arī šajā kafijā ir lielākais pēc savienojumu daudzuma 22%, otrs lielākais daudzums ir 2-furanmetanolam - 14.6%. furfurālam un 5-metil-2-furanolkarboksialdehīdam ir vienāds daudzums jeb 13%. Vismazāko gaistošo savienojumu daļu aizņem metilpirazīns - 4.3%.

## Secinājumi

1. Etiopijas kafijai ir lielākā smailes laukuma vērtība un visvairāk jeb 38 noteikti aromātiskie gaistošie savienojumi. Lielāko daļu sastāda etiķskābe (21.8%), furfurāls (15%), 2-furanmetanols (13%), 5-metil-2-furanolkarboksialdehīds (11%), metilpirazīns (5%). Šī ir visaromātiskākā kafija.

2. Brazīlijas kafijā ir vismazāk gaistošie savienojumi salīdzinot ar pārējām kafijām, tie kopā ir 28, kas pierāda, ka šī kafija ir vismazāk aromātiska. Lielāko daļu sastāda etiķskābe (24%), 2-furanmetanols (17%), 5-metil-2-furanolkarboksialdehīds (12%), furfurāls (10%), metilpirazīns (4.8%).

3. Kolumbijas kafijā noteikti 35 aromātiskie savienojumi. Lielāko daļu sastāda etiķskābe (22%), 2-furanmetanols (14.6%), furfurāls (13%), 5-metil-2-furanolkarboksialdehīds (13%), metilpirazīns (4.3%). Šī kafija aizņema otro vietu pēc aromātisko savienojumu intensitātes.

4. Visos kafijas veidos dominējošais gaistošais savienojums ir etiķskābe. Šis savienojums kafijā rada skābumu un spēcīgo smaržu.

## Literatūra

1. Altunay N., Tuzen M., Hazer B., Elik A. (2022). Synthesized of a novel xanthate functionalized polypropylene as adsorbent for dispersive solid phase microextraction of caffeine using orbital shaker in mixed beverage matrices. *Food Chemistry*. 393, p. 133464
2. Ayseli M.T., Kelebek H., Selli S. (2021). Elucidation of aroma-active compounds and chlorogenic acids of Turkish coffee brewed from medium and dark roasted *Coffea arabica* beans. *Food chemistry*, 338, p.127821.
3. Caporaso N., Whitworth M. B., Cui C. (2018). Variability of single bean coffee volatile compounds of Arabica and robusta roasted coffees analysed by SPME-GC-MS. *Food Research International*, 108, pp.628-640.
4. Lee L. W., Cheong M., W., Curran P., Yu B., Liu S. Q. (2015). Coffee fermentation and flavor – An intricate and delicate relationship. *Food Chemistry*, Vol. 185, p. 182-191.
5. Munyendo L. M., Njoroge D. M., Owaga E. E. and Mugendi B. (2021). Coffee phytochemicals and post-harvest handling-A complex and delicate balance. *Journal of Food Composition and Analysis*, 102, p.103995.
6. Noro S. (2013). Comprehensive Inorganic Chemistry II. From Elements to Applications. *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol 5, p. 45-71.
7. Reed N. R., Kwok E. S. C. (2014). Encyclopedia of toxicology (Third edition). *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol 14, p.685-688.
8. Schieber A. (2018). Reactions of quinones—Mechanisms, structures, and prospects for food research. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(50), 13051-13055.

9. Sunarharum W. B., Williams D. J., Smyth H. E. (2014). Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. *Food Research International*, Vol. 62, p. 315-325.
10. Xu S., Liu Y., Ma F., Yang N., Virginio Filho, E.D.M. (2022). Impact of agro-forestry systems on the aroma generation of coffee beans. *Frontiers in Nutrition*, 9, p.968783.
11. Xu Z., Shi Z., Jiang J., (2011). Comprehensive Biotechnology. *Journal of Food Composition and Analysis*. Vol 3, p. 189 – 199.

**Jerjomenko A., Komarova E.B., Varslavāne D. AROMĀTISKO SAVIENOJUMU PROFILS DAŽĀDAS IZCELSMES MALTĀ KAFIJĀ**

*Šis pētījums pēta, kā ģeogrāfiskā izcelsme un audzēšanas apstākļi ietekmē kafijas garšas un aromāta profilus. Analizējot kafiju no Etiopijas, Brazīlijas un Kolumbijas, pētījums cenšas atklāt sarežģītās attiecības starp audzēšanas vidi, klimatu un sensoriskajām īpašībām. Izmantojot gāzu hromatogrāfiju, tiek identificēti un kvantificēti aromātiskie savienojumi, kas veicina kafijas no šīm reģioniem raksturīgās garšas. Rezultāti sniegs ieskatu par izcelsmes valsts ietekmi uz kafijas kvalitāti un piedāvās vērtīgu informāciju audzēšanas prakses uzlabošanai un patērētāju izpratnes palielināšanai par kafijas daudzveidīgajiem profiliem.*

**Yeryomenko A., Komarova E.B., Varslavane D. PROFILE OF AROMATIC COMPOUNDS IN GROUND COFFEE OF DIFFERENT ORIGINS**

*This study investigates how geographic origin and cultivation conditions affect the flavor and aroma profiles of coffee. By analyzing coffee from Ethiopia, Brazil, and Colombia, the research aims to uncover the intricate relationships between growing environment, climate, and sensory characteristics. Using gas chromatography, the study identifies and quantifies aromatic compounds that contribute to the distinct flavors of coffee from these regions. The findings will provide insights into the impact of terroir on coffee quality and offer valuable information for improving cultivation practices and enhancing consumer understanding of coffee's diverse profiles.*

# ILGTSPĒJĪGAS IZGLĪTĪBAS MODEĻA PROTOTIPĒŠANA

## PROTOTYPING A SUSTAINABLE EDUCATION MODEL

Mg. ķīm., Anastasija Jēgermane

### IEVADS

Mūsdienu izglītībā krasi palielinās materiāla izmantošanas un apgūšanas iespēja, izmantojot informācijas tehnoloģijas. Interaktīvās un virtuālās laboratorijas ļauj veikt attālinātu mācīšanos bioloģijā, fizikā un ķīmijā. Tas paplašina izglītības iegūšanas un kvalifikācijas celšanas iespējas.

Mūsdienu izglītības process kļūst efektīvāks, izmantojot interaktīvus, ar multimedijiem bagātus izglītības resursus, kas nodrošina aktīvas mācību metodes. Izglītības resursi un virtuālās realitātes sistēmas vislabāk atbilst šīm prasībām. Šādu elektronisko resursu piemērs ir virtuālās laboratorijas un digitālie mācību materiāli, kas var simulēt reālās pasaules objektu uzvedību datorā izglītības vidē un palīdzēt audzēkņiem iegūt jaunas zināšanas un prasmes tādās zinātniskās un dabas disciplīnās kā ķīmija, fizika, datorzinātnes u.c. (Studentu konferences, 2017), (Gorbāns, 2010).

*Svarīgi ņemt vērā, ka digitālā vide nestrādā pati par sevi. Mācīšanās pati par sevi automātiski negarantē izglītojamo zināšanu bāzes veidošanos. Lai mācīšanās digitālajā vidē būtu efektīva, nepieciešams nodrošināt, lai mācīšanās būtu vadīts process - izglītojamiem būtu pieejams pedagogu atbalsts un atbilstoši mācību līdzekļi (Latvijas Republikas Saeima, 2022).*

### 1. Prototipa idejas izpēte

Digitālie mācību materiāli jeb e-mācību materiāli (turpmāk tekstā – DML) ir digitālā formātā publicēti mācību materiāli.

#### **DML ietver:**

- e-grāmatas;
- e-darbgrāmatas;
- mācību videomateriālus;
- e-testus;
- e-uzdevumus;
- e-darba aprakstus;
- e-laboratorijas darbus u. c. (Innove, 2019)

#### **Digitālie mācību līdzekļi pēc interaktivitātes:**

1. bez interaktivitātes, vai ar vāju interaktivitāti (Word vai PDF formātā);
2. ar ierobežotas iesaistes interaktivitāti (interaktīvs saturs, testi un uzdevumi ar atbildēm);
3. ar iesaistošu interaktivitāti (piemērojams konkrēta lietotāja vajadzībām un situācijai (zināšanu līmenim un apguves specifikai)) (Latvijas Republikas Saeima, 2022).

Strādājot izglītības jomā var izjust e-materiālu (DML) nepieciešamību. Protams, ne visās mācību iestādēs un ne visos priekšmetos. Vairumā DML nepieciešamību var izjust, īstenojot modulārās izglītības programmas modulus, it īpaši tādos kā:

1. analītiskā ķīmija;
2. organiskā ķīmija (sintēžu veikšana un praktiskie laboratorijas darbi);
3. fizikālā ķīmija (praktiskie laboratorijas darbi).

Šeit gribu izcelt tieši fizikālo ķīmiju, kur DML un laboratorijas darbu materiālu latviešu valodā ir ļoti maz.

Veicot pētījumu "RTU Olaines Tehnoloģiju koledža", tika noskaidrots, ka būtu nepieciešams izstrādāt digitālo mācību līdzekli fizikālajai ķīmijai. To apstiprināja 23 pedagogi un koledžas audzēkņi. Aptaujas dati liecina, ka, "Jā", būtu nepieciešams izstrādāt DML mācību priekšmetam "Fizikālā ķīmija" viens respondents atbildēja "Nē".

Pēc veikta pētījuma tika secināts, ka DML esamība mācību priekšmeta vai konkrētajā modulī palielina jauniešu interesi zināšanu apgūvē un arī pārliecību par savas profesijas izvēli.

### ***DML izstrādes mērķi***

Digitālā mācību līdzekļa (DML) "Fizikālās ķīmijas praktikums" izstrādes mērķi atspoguļoti 1.attēlā.



**1. att. DML izstrādes mērķi**

**Individualizācija** - DML nodrošinās patstāvīgu mācīšanos, katrs audzēknis varēs strādāt ar materiālu dažādās ātrumos atbilstoši savām mācību vajadzībām. Audzēknis varēs izlemt, ko mācīties un vietu mācībām (kur mācīties). Ka arī ļaus apgūt, izlasīt un atkārtot konkrētu tēmu.

**Diferenciācija** - DML būs piemērots dažādu audzēkņu grupai. Diferenciācija pēc mācību programmas: eksaktās zinātnes.

**Personalizācija** - ar DML palīdzību audzēknis pats varēs vadīt savu mācīšanos. Audzēknis pats atbildēs par to, kā notiks mācības. Izmantojot DML audzēknis varēs pildīt uzdevumus un mācīties savā tempā.

**Adaptivitāte** - jauktā mācību pieeja. DML ir tehnoloģiju atbalsts individuālām mācībām, tālmācībai un klātienē mācībām.

### ***Digitālā mācību līdzekļa "Fizikālās ķīmijas praktikums" mērķis***

Sniegt atbalstu audzēkņiem profesionālās izglītības satura apguvē un pedagogiem izglītības programmu īstenošanā. Mācību līdzekļa saturs ļaus apgūt teorētiskās un praktiskās zināšanas, pildot paškontroles uzdevumus, laboratorijas darbus.

DML "Fizikālās ķīmijas praktikums" paredzēts ķīmijas, farmācijas, biotehnoloģijas, vides – kvalifikāciju struktūrā ietilpstošo Latvijas kvalifikāciju ietvarstruktūras 3.līmeņa profesionālajām kvalifikācijām: "Biotehnoloģisko procesu tehniķis", "Analītiskās ķīmijas tehniķis", "Vides tehniķis", kā arī ir izmantojams 4.līmeņa profesionālajai kvalifikācijai "Biotehnologs".

### ***DML mērķgrupa***

Vispārējās, speciālās, profesionālās izglītības iestāžu izglītojamo grupas – skolotāji un izglītojami.

### ***DML pēc struktūras***

Digitālais mācību līdzeklis (DML) "Fizikālās ķīmijas praktikums" skatīt 1. un 2. pielikumu:

- PDF mācību materiāls;
- E-kursa mācību materiāls.

**PDF mācību materiāls**, kurā tiks iekļauts mācību teksts, un laboratorijas darbu metodikas, protokoli, ko būs iespējams lejupielādēt un skatīt datorā vai izdrukāt.

**E-kursa mācību materiālā**, kurā tiks iekļauti laboratorijas darbi, videomateriāli, aizpildāmi un izdrukājami laboratorijas darbu metodikas, protokoli.

Izstrādāto digitālo mācību līdzekli, sākuma pārbaudei veidošu kā HTML dokumentu, iekļaujot tajā interaktīvus elementus. DML HTML dokumenta struktūrshēma skatīt 2. attēlā.

SĀKUMS    TEORIJA    METODIKA    PROTOKOLS    VIDEOMATERIĀLS

## Teorija

**pH un pOH jēdziens**

1. Ūdeņraža eksponents (pH)

Vides skābuma (bāziskuma) raksturošanai uzrāda ūdeņraža jonu koncentrācijas negatīvo logaritmu. Šo lielumu sauc par ūdeņraža eksponentu, apzīmē ar pH un aprēķina pēc vienādojuma:  
$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+}$$

2. pOH


Ja vides bāziskumu raksturo ar hidroksīdjonu koncentrāciju, spēkā ir šāds vienādojums:  
$$\text{pOH} = -\log c_{\text{OH}^-}$$

Visionāriem šķīdumiem 25 °C temperatūrā  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

**pH skala:**

neitrālos šķīdumos  $\text{pH} = 7$   
skābos šķīdumos  $\text{pH} < 7$   
bāziskos šķīdumos  $\text{pH} > 7$

[Avots:](#) RTU Olaines Tehnoloģiju koledžas materiāli



[Avots:](#) Chemix - Draw Lab Diagrams. Simply <https://chemix.org/>

## 2. att. DML HTML dokumenta struktūrshēma

### 2. Piedāvātā risinājuma ilgtspējīgai izglītībai raksturojums

Audzēkņi izstrādāto DML varēs izmantot kā PDF materiālu, ja nebūs interneta savienojuma vai ērtības ziņā. Ka arī kā e-kursa mācību materiālu, izmantojot viedierīci. DML ir ērts, jo tajā būs laboratorijas darbu apraksti un laboratorijas darbu protokoli. Materiālu varēs izdrukāt un izmantot papīra formā, vai arī izmantot elektronisko versiju. Visu varēs aizpildīt elektroniski, jauniešiem liela interese ir tieši par e-formātu, jo viņi var piekļūt mācību materiāliem neatkarīgi no atrašanās vietas.

Failus varēs saglabāt lokāli datorā vai augšupielādēt tos mākonī glabāšanas sistēmā, piemēram, *Google Drive* vai *The Cloud*. Tas parasti nozīmē, ka failus varēs atgūt arī vairākās ierīcēs neatkarīgi no atrašanās vietas (Digital Learning).

Izstrādātais digitālais mācību līdzeklis palīdzēs vispārējās, speciālās, profesionālās izglītības iestāžu izglītojamo grupai – skolotājiem un izglītojamiem. Ka arī šo DML varēs izmantot studenti, lai papildinātu zināšanas fizikālajā ķīmijā.

Zināšanas un prasmes ir jānostiprina no darba atmiņas ilgtermiņa atmiņā. Digitālie materiāli ļauj audzēkņiem atkārtot uzdevumu, izlasīt teoriju un noskatīties videomateriālu.

Ir jādod audzēkņiem iespēju piekļūt mācību materiāliem, kas atbilst viņu personīgajām interesēm un kontekstam. Jāļauj viņiem atrast un piekļūt lasīšanas, klausīšanās un skatīšanās materiāliem tiešsaistē, lai vingrinātu lasīšanas un klausīšanās prasmes.

Digitālo materiālu raksturs nozīmē, ka audzēkņi var kļūt par patstāvīgākiem. Ir jāpalīdz audzēkņiem izmantot efektīvas stratēģijas, nodrošinot viņiem saites uz mācību resursiem (Blue, 2021).

Lai nodrošinātu mūsdienīgu un efektīvu mācību procesu, pedagogi gan klātienē, gan attālinātā mācību procesa varēs izmantot izstrādāto DML.

*DML būtu jābūt interaktīviem, ar iespēju izlasīt tekstu, noskatīties īsu videomateriālu, izpildīt uzdevumu, gūt skaidrojumu, veikt praktiskos darbus, izmantojot simulācijas (Latvijas Republikas Saeima, 2022).*

### **DML inovācija**

DML pie katra laboratorijas darba būs šī laboratorijas darba videomateriāls latviešu valodā. Videomateriāla būs iekļauti skaidrojumi.

Digitālajos materiālos izmanto dažādus formātus un interaktīvas funkcijas, kurās apvienota skaņa, teksts un attēls (Blue, 2021).

Digitālās mācīšanās inovācijas var būt digitālā mācību kursa programmatūra, mācīšanās tehnoloģijas, uz dizainu balstīti procesi vai saistītie risinājumi, ko pedagogi un mācību iestādes var ieviest, lai uzlabotu audzēkņu piekļuvi un/vai mācīšanos.

Digitālo mācību inovāciju iedalījums:

1. Adaptīvā mācīšanās
2. Atvērtie izglītības resursi
3. Uz spēlēm balstītas mācības
4. Masveidīgi atvērtie tiešsaistes kursi
5. Mācību pārvaldības sistēmas un savstarpēja savietojamība
6. Mobilitāte un mobilās ierīces

## 7. Dizains

- 1) Jauktā mācīšanās
- 2) Informācijas paneļi
- 3) Virtuālā realitāte un Mākslīgais intelekts (Joosten, et al, 2020).

## Literatūra

1. Studentu konferences (2017. gada 22. oktobris). Virtuālā laboratorija attālo ķīmijas klasēs. Virtuālā laboratorijas darbs fizikas mācīšanās. <https://zakazatkontrolnuyu.ru/lv/conference-student/virtual-laboratory-for-remote-chemistry-classes-the-role-of-virtual-laboratory-work-in-the-teaching-of-physics.html>, skatīts 07.07.2024
2. Gorbāns, I. ( 2010. gads). MOODLE e-mācību ieviešanas profesionālās izglītības iestādēs koncepcija. [https://profizgl.lu.lv/pluginfile.php/1412/mod\\_resource/content/0/IGorbans\\_IKT\\_izglitiba-MOODLE\\_e-macibu\\_ieviesanas\\_koncepcija.pdf](https://profizgl.lu.lv/pluginfile.php/1412/mod_resource/content/0/IGorbans_IKT_izglitiba-MOODLE_e-macibu_ieviesanas_koncepcija.pdf), skatīts 07.07.2024
3. Latvijas Republikas Saeima (2022. gada oktobris). Digitālie mācību līdzekļi: to izmantošanas iespējas un izaicinājumi Latvijā. [https://www.saeima.lv/petijumi/Digitalie\\_macibu\\_lidzekli\\_Latvija.pdf](https://www.saeima.lv/petijumi/Digitalie_macibu_lidzekli_Latvija.pdf) , skatīts 07.07.2024
4. Innove (2019. gads). Teaching Materials and Methodologies. <https://www.innove.ee/en/teaching-materials-and-methodologies/digital-learning-materials/>, skatīts 07.07.2024
5. Digital Learning. <https://www.twinkl.com/teaching-wiki/digital-learning>, skatīts 07.07.2024
6. Blue, J. (2021. gada 10. februāris). Jade Blue describes some of the benefits of using digital learning materials and suggests different ways you can use digital materials to help facilitate your learners' language intake. <https://www.cambridge.org/elt/blog/2021/02/10/digital-materials-facilitate-student-intake/>, skatīts 07.07.2024
7. Joosten, T., Lee-McCarthy, K., Harness, L., Paulus, R. (2020. gada februāris). Digital Learning Innovation Trends. <https://files.eric.ed.gov/fulltext/ED603277.pdf>, skatīts 07.07.2024

Fizikālās ķīmijas praktikuma makets



# FIZIKĀLĀS ĶĪMIJAS PRAKTIKUMS

Digitālais mācību līdzeklis



## Mācību materiāls

PDF mācību materiāls

E-kursa mācību materiāls

PDF mācību materiāls, kurā ir iekļauts mācību teksts, un laboratorijas darbu metodikas, protokoli, ko iespējams lejupielādēt un skatīt datorā vai izdrukāt;

E-kursa mācību materiālā iekļauti virtuālie laboratorijas darbi, aizpildāmi un izdrukājami laboratorijas darbu metodikas, protokoli.

Fizikālās ķīmijas praktikuma laboratorijas darbu saraksts

# 3. Nodaļa

## LABORATORIJAS DARBI

- Šķidruma viskozitātes noteikšana
- Želatīna izoelektriska punkta noteikšana
- Bufersšķīdumu pagatavošana
- Reakcijas ātruma atkarība no koncentrācijas
- Reakcijas ātruma atkarība no temperatūras
- Heterogēnā katalīze
- Galvaniskais elements
- Elektrolīze
- Emulsijas iegūšana un stabilitātes noteikšana

# NĀTRIJA KROSKARMELOZES KVALITĀTES NOTEIKŠANA, IZMANTOJOT EIROPAS UN JAPĀNAS FARMAKOPEJAS

*Alīna Vanaga*

Zinātniskā vadītāja: *Mg. sc. ing. Iraīda Arvanova*

Rīgas Tehniskās universitātes Olaines Tehnoloģiju koledža

E-pasts: olaineskoledza@otk.lv

## Ievads

Mūsdienās farmācija ir viena no svarīgākajām un spēcīgākajām Latvijas un Eiropas ekonomikas nozarēm, savā ziņā unikāls dzinējspēks tās attīstībai un eksporta palielināšanai. Medicīnas svarīgākais mērķis ir veicināt jauno zāļu pētīšanu, pilnveidošanu un izstrādāšanu, pastāvīgi uzlabojot pacientu veselību un dzīves kvalitāti.

Pētīšanas metodes ietver sevī dažādas bioķīmiskas, fizioloģiskas un farmakoloģiskas īpašības, kuru biopieejamību jeb mijiedarbību starp zāļu esošo vielu un organisma metabolismu pēta klīniskajos apstākļos gan cilvēku, gan dzīvnieku organismā. Tomēr vērtīgākie rezultāti pēc jaunu ārstniecisko līdzekļu klīniskās pārbaudes ir tie novērojumi, kas saistīti ar zāļu iedarbību uz cilvēka organismu.

Latvijā farmācijas nozare ir vienmēr bijusi ar augstu pievienotu vērtību, un, pateicoties farmakoloģijas straujai attīstībai tas tikai palielina un bagātina zāļu līdzekļu daudzveidību. Īpaši lieli panākumi ir iegūti zāļu darbības mehānisma un tās nozīmes noskaidrošanā un pielietošanā. Latvijas vadošie farmācijas uzņēmumi nodrošina sabiedrību ar arvien plašāku medikamentu izvēli. Viens no tiem ir *Ibuprofen*, kurš Latvijā ir uzskaitāms līdz 19 dažādiem veidiem. Tomēr papildus tam ir jānodrošina ne tikai gatavo medikamentu, bet arī to ražošanai izmantoto izejvielu un palīgvielu kvalitāti, kurām ir jāatbilst standartu prasībām. *Ibuprofen* svarīgākā sastāvdaļa ir nātrija kroskarmeloze, kuras izvēle var būtiski ietekmēt preparāta efektivitāti. Ir svarīgi garantēt preparāta pilnu drošību, tam nonākot līdz patērētājam, nepieļaujot finansiālos zaudējumus un citus riskus farmācijas uzņēmumos, kuri nodarbojas ar ražošanu un pētniecību.

Autore uzstāda mērķi – veikt pētījumu kopumu nātrija kroskarmelozes kvalitātes noteikšanā pēc Eiropas un Japānas farmakopeju kvalitātes standartiem, un noteikt nātrija hlorīda un nātrija glikolāta kopējo saturu.

Mērķa sasniegšanai tiek noteikti sekojoši uzdevumi:

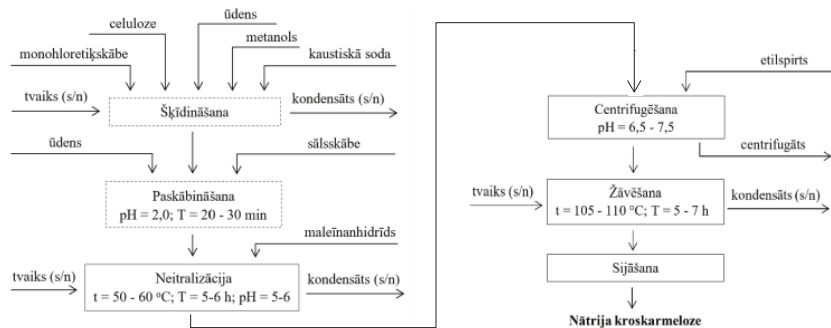
- Izpētīt nātrija kroskarmelozes fizikāli-ķīmiskās īpašības, iegūšanas procesu un izmantošanas nozīmi *Ibuprofen* ražošanā.
- Veikt un izvērtēt nātrija kroskarmelozes kvalitātes prasības un testēšanas metodes pēc Eiropas un Japānas farmakošanas.
- Uzlabot nātrija kroskarmelozes testēšanas metodi, izvērtēt rezultātus nātrija hlorīda un nātrija glikolāta kopējā satura noteikšanā pēc Eiropas un Japānas farmakošanas.

Pētījuma ietvaros tiek lietotas loģiski konstruktīvā, grafiskā, monogrāfiskā, analīzes un aprēķinu metode.

### **Teorētiskais pamatojums**

Nātrija kroskarmeloze ir šķērssaistīts nātrija karboksimetilcelulozes polimērs. Tas ir nešķīstošs, hidroskopisks savienojums, ārkārtīgi absorbējošs materiāls, kas rada izcilas uzbrieduma īpašības ūdens vidē, ļaujot absorbēt lielākam vielas daudzumam ar sliktāku šķīdību. Nātrija kroskarmelozi plaši izmanto skaistumkopšanas līdzekļos, pārtikas produktos, tekstilrūpniecībā, papīra ražošanā un biomedicīnā, lai veicinātu labāku mīksto audu saaugumu un izvairītos no rētām (Kapoor et al., 2020). Farmācijā šo palīgvielu izmanto kā dezintegrantu, kas ir unikāla formula, jo palīdz organismam izšķīdināt tabletes, kapsulas, un sadalīt sarežģītas vielas, piemēram, iekšā esošo aktīvo farmaceitisko vielu, tādējādi uzlabojot farmaceitisko preparātu biopieejamību (Shah et al., 2021; Kapoor et al., 2020).

Svarīgi ir apskatīt nātrija kroskarmelozes ražošanas etapus, lai izvērtētu nozīmīgākos posmus, kuri nosaka palīgvielas un var būtiski ietekmēt arī tālāk ražoto zāļu kvalitāti. Sākumā (sk. 1. attēlu) reaktorā sārmainā celuloze sāk reaģēt ar nātrija monohloretiķskābi, kur reakcijas rezultātā tiek iegūta nātrija karboksimetilceluloze jeb karmelozes sāls. Pēc aizvietošanas reakcijas norises, kad viss nātrija hidroksīda ir izmantots, nātrija monohloretiķskābes pārpalikums ūdens klātbūtnē lēnām hidrolizējas par glikolskābi (Augsburger et al., 2013). Glikolskābe maina dažas nātrija karboksimetilgrupas uz brīvo skābi un katalizē šķērssaišu veidošanos, lai iegūtu nātrija kroskarmelozi (Xu et al., 2012). Nātrija kroskarmelozi mazgā ar 80 % etanolu, atdalot sintēzes laikā lieki izveidojošos blakusproduktus nātrija hlorīdu vai nātrija glikolātu (Augsburger et al., 2013; Pharma-DFE, 2015), kuri var ietekmēt tālāk nātrija kroskarmelozes mehānisko un termisko apstrādi, arī galaprodukta tīrību, uzbriestspēju un sadalīšanas efektivitāti (Hiremath et al., 2019; Augsburger et al., 2013).



### I. att. Nātrija kroskarmelozes iegūšanas tehnoloģiskā shēma

*Ibuprofen* ir labi zināms pretsāpju un pretiekaisuma līdzeklis, kas palīdz mazināt un atvieglot pēcooperāciju sāpes, galvassāpes, menstruācijas sāpes, kā arī atbrīvoties no drudža un iekaisuma saaukstēšanās un slimības laikā (Ngo and Bajaj, 2024). Aktīvai vielai *Ibuprofen* ir raksturīga slikta šķīdība ūdenī (Balk et al., 2015) un zems masas blīvums, t.i., ražotājiem ir nepieciešams veidot apjomīgāku tabletes un kapsulas formu, lai pievienotu lielāku aktīvās vielas devu. Ražotāja galvenais mērķis ir izveidot tādu zāļu formu, kas patērētājiem būtu ne tikai ērta perorālai lietošanai, jo grūti norijamā tablete nebūs pieprasīta, bet arī tas spētu piedāvāt efektīvu preparātu ar lielāku aktīvās vielas devu pēc iespējas mazākā vienības izmērā (Radhakrishnan et al., 2021). *Ibuprofen* cieto tablešu ražošanā dezintegrantam jāaizņem līdz 10% no kopējās masas. Tabletes sastāvam papildus pievieno koloidālo silīcija dioksīdu (līdz 1% no kopējās masas) nātrija kroskarmelozes viskozitātes paaugstināšanai, padarot masu stingrāku un biezāku. Vēl pievieno magnija stearātu (līdz 1,1% atkarībā no dezintegranta daudzuma), kas ietekmē tālāk zāļu sabrukšanas laiku (Mahajan and Prashar, 2012) gremošanas traktā, tā kā tas ir saistīts ar izmantota dezintegranta daļiņu izmēru – lielākas daļiņas veicina ātrāku sadalīšanos.

### Praktiskais pētījums un tā rezultāti

Pētījuma ietvaros tika testēti 13 kvalitātes rādītāji: 11 pēc Eiropas farmakopejas (turpmāk – EP) un 12 pēc Japānas farmakopejas (turpmāk – JP), rezultātus salīdzinot ar prasībām. Papildus tam tika noteikts nātrija hlorīda un nātrija glikolāta kopējais saturs, lai izvērtētu, vai ražotājam piedāvātais sertifikāts atbilst tam, kas tiks patstāvīgi iegūts laboratorijā pirms palaišanas uz *Ibuprofen* ražošanu, lai pārliecinātos par nātrija kroskarmelozes tīrību un kvalitāti. Iegūtie rezultāti pēc testēšanas ir apkopoti tabulā.

## Nātrija kroskarmelozes kvalitātes kontrole pēc EP un JP

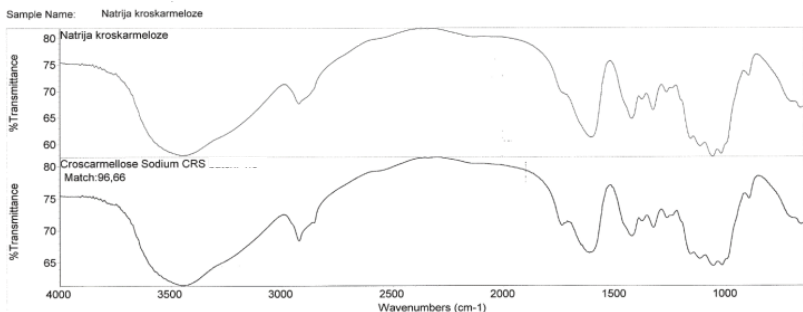
Rādītāji	Prasības		Iegūtie testēšanu rezultāti	
	Pēc EP	Pēc JP	Pēc EP	Pēc JP
<i>Apraksts</i>	Balts vai pelēcīgi balts pulveris, hidroskopisks	Balts vai dzeltenīgi balts pulveris, hidroskopisks	Balts pulveris, hidroskopisks	Balts pulveris, hidroskopisks
<i>Daļiņu izmēri, % mazāk par 100 μm</i>	100		100	
<i>Šķīdība</i>	Praktiski nešķīst acetona, absolūtā etilspirtā un toluolā	Praktiski nešķīst etanolā (99,5%) un dietilēterī. Tas uzbriest ar ūdeni un kļūst par suspensiju.	Atbilst	Atbilst
<i>Identitāte:</i> <b>A.</b> Infrasarkanais spektrs (KBr tabletē) <b>B.</b> Pārbaude ar metilēnzilo <b>C.</b> Reakciju (a) uz nātriju <b>D.</b> Pārbaude ar α-naftolu	Atbilst nātrija kroskarmelozes ķīmiskajam referenes standartam (CRS) spektra zīmējumam  Pozitīva  Pozitīva		Atbilst  Pozitīva  Pozitīva	
<i>pH</i>	–	Pozitīva	–	Pozitīva
<i>Nātrija hlorīda un nātrija glikolāta kopējais saturs, % rēķinot uz sausu vielu</i>	Ne vairāk par 0,5		0,15	0,16
<i>Ūdenī šķīstošās vielas, %</i>	Ne vairāk par 10,0		6,5	
<i>Smagie metāli, ppm</i>	–	Ne vairāk par 20	–	Mazāk par 0,5
<i>Masas zudums žāvējot, %</i>	Ne vairāk par 10,0		6,3	
<i>Sulfātu pelni, % rēķinot uz sauso vielu</i>	14,0 – 28,0		22,1	
<i>Izgulsnēšanas tilpums, mL</i>	10,0 – 30,0		17,0	

Aizvietošanas pakāpe, rēķinot uz sausu vielu	0,60 – 0,85		0,72	
Rādītāji	Prasības		Iegūtie testēšanu rezultāti	
	Pēc EP	Pēc JP	Pēc EP	Pēc JP
<b>Mikrobioloģiska tīrība:</b> Kop. aerobo mikroorg. skaits, KVV/ 1g Kop. raugu un pel. sēņu sk., KVV/ 1g <i>Escherichia coli</i> , g	Ne vairāk par 10 <sup>3</sup> KVV/ 1g  Ne vairāk par 10 <sup>2</sup> KVV/ 1g Nav pieļaujama 1g	–	Mazāk par 10  Mazāk par 10  Nav atrastas	–

KBr – kālija bromīds; KVV – koloniju veidojošās vienības.

Vieni no svarīgākajiem un būtiskākajiem kvalitātes kontroles rādītājiem ir identitātes testi, kuri pierāda un dod pārliecību, ka ražotājs ņem pareizas izejvielas un ražošanā tiks izmantoti atbilstoši materiāli ar pārbaudītu drošību un kvalitāti.

Nātrija kroskarmelozes infrasarkanais spektrs (sk. 2. attēlu) tika uzņemts atbilstoši testēšanas metodei pēc EP (Council of Europe, 2022) un JP (Norihisa, 2022). Parauga spektrs tika uzņemts un salīdzināts ar tīro standartu, kā rezultātā tas parādīja 96,66 % atbilstību.



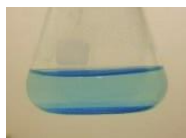
## 2. att. Nātrija kroskarmelozes iegūšanas tehnoloģiskā shēma

Iegūtājā infrasarkanajā spektrā var novērot visas nātrija kroskarmelozei raksturīgās funkcionālas grupas: -OH pie 3440 cm<sup>-1</sup>; -CH pie 2930 cm<sup>-1</sup>; COO- pie 1600 cm<sup>-1</sup>; -CH<sub>2</sub> pie 1415 cm<sup>-1</sup>; -CH<sub>2</sub> pie 1325 cm<sup>-1</sup>; C-O-C pie 1070 cm<sup>-1</sup>. Veicot pārbaudi ar metilēnzilo krāšņas

laikā nātrija kroskarmeloze absorbē šo indikatoru un ar laiku nosēžas, veidojot zilās nogulsnes. Tests apliecina testētās palīgvielas absorbcijas spējas ātrumu ūdens vidē (sk. 3. un 4. attēlu).

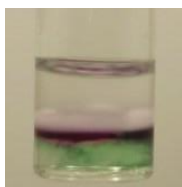


3. att. Nātrija kroskarmeloze ar metilēnzilo šķīdumu pēc kratīšanas



4. att. Nātrija kroskarmeloze ar metilēnzilo šķīdumu pēc 20 minūtēm

Pārbaude ar  $\alpha$ -naftolu pierāda celulozes (polisaharīda) klātbūtni, pamatojoties uz ogļhidrātu dehidratāciju pievienojot sērskābi (Evans and Evans, 2009). Iegūtajam aldehīdam kondensējoties ar  $\alpha$ -naftolu slāņu saskares vietā redzams sarkanviolets gredzens (sk. 5. attēlu).



← sarkanviolets slānis

5. att. Pierādīšanas reakcija ar  $\alpha$ -naftolu

Reakcija tiek veikta pēc JP, ar tās palīdzību ātri un vienkārši var pierādīt paraugā esošo ogļhidrātu. Rezultāti labi ilustrē nātrija kroskarmelozes sintēzes norises efektivitāti un galaprodukta kvalitāti, kas tālāk var ietekmēt *Ibuprofen* ražošanu.

Aizvietošanas pakāpe norisinās, kad apstrādātai ar nātrija hidroksīdu celulozei, reaģējot ar nātrija monohloretiķskābi, veidojas nātrija karboksimetilceluloze. Savukārt, atlikušā nātrija monohloretiķskābe hidrolizējas veidojot glikolskābi, kas tālāk katalizējot karboksimetilgrupas veido šķērssaites, lai iegūtu nātrija kroskarmelozi. Optimālais līdzsvars starp aizvietošanas un šķērssavienojuma pakāpēm ļauj polimēram ātri uzņemt ūdeni, neveidojot viskozu želeju, kas varētu kavēt šķīšanu. Nātrija hidroksīda miliekvivalentu skaits (M), kas bija nepieciešams 1 g parauga neutralizēšanai:

$$\begin{aligned}
 M_{100}^{-1} &= \frac{[K_1 - V_{/1} \cdot K_1 + V_{/1} \cdot K_2] \cdot 0,04 \cdot}{a_1 \cdot (100 - W)} = \\
 &= \frac{[(4,3 - 3,0) \cdot 1,0004 + 3,0 \cdot 0,9960] \cdot 0,04 \cdot 100}{1,001 \cdot (100 - 6,3)} = 0,18 \\
 M_{100}^{-2} &= \frac{[K_1 - V_{/2} \cdot K_1 + V_{/2} \cdot K_2] \cdot 0,04 \cdot}{a_2 \cdot (100 - W)} = \\
 &= \frac{[(4,3 - 3,0) \cdot 1,0004 + 3,0 \cdot 0,9960] \cdot 0,04 \cdot 100}{1,000 \cdot (100 - 6,3)} = 0,18
 \end{aligned}$$

$V_k$  - kontroltitrēšanai izlietotais 0,1 M sālsskābes šķīduma tilpums, mL;  $V_1$  - parauga titrēšanai izlietotais 0,1 M sālsskābes šķīduma tilpums, mL;  $K_1$  - 0,1 M sālsskābes šķīduma koncentrācijas korekcijas koeficients;  $V_2$  - parauga titrēšanai izlietotais 0,1 M nātrija hidroksīda šķīduma tilpums, mL;  $K_2$  - 0,1 M nātrija hidroksīda šķīduma koncentrācijas korekcijas koeficients; 0,04 - nātrija hidroksīda miliekvivalents, g;  $a$  - parauga iesvars, g;  $W$  - parauga masas zudums žāvējot, % (Council of Europe, 2022; Norihisa, 2022).

Testēšanas rezultāts tika aprēķināts no divu paralēlu testēšanas rezultātu vidējā lieluma:

$$M_{\text{vid}} = \frac{\sum_1^2 M}{2} = \frac{0,18 + 0,18}{2} = 0,18$$

Karboksimetilskābes aizvietošanas pakāpe (A):

$$A = \frac{1150M}{(7102 - 412M - 80C)} = \frac{1150 \cdot 0,18}{(7102 - 412 \cdot 0,18 - 80 \cdot 22,1)} = 0,04$$

C - sulfātu pelnu saturs, % (Council of Europe, 2022; Tamura Norihisa, 2022).

Karboksimetilskābes nātrija sāls aizvietošanas pakāpe (S) (Council of Europe, 2022; Norihisa, 2022):

$$S = \frac{(162 + 58A)C}{(7102 - 80C)} = \frac{(162 + 58 \cdot 0,04) \cdot 22,1}{(7102 - 80 \cdot 22,1)} = 0,68$$

Aizvietošanas pakāpe ( $A_p$ ) ir karboksimetilskābes aizvietošanas pakāpes un karboksimetilskābes nātrija sāls aizvietošanas pakāpes summa ( $A + S$ ) (Council of Europe, 2022; Tamura Norihisa, 2022):

$$A_p = A + S = 0,04 + 0,68 = 0,72$$

Iegūtais rezultāts iekļaujas abu farmakopeju rādītāju prasībās. Aizvietošanas pakāpēs rādītājs nosaka sintēzes efektivitāti pēc galaprodukta un blakusproduktu daudzumiem, kuri veidojas pēc pareizi un kvalitatīvi nokontrolēta ražošanas procesa. Nātrija kroskarmeloze ar zemāku aizvietošanas pakāpi darbojas kā biezinātājs. Paaugstinoties aizvietošanas pakāpei uzlabojas sadalīšanās īpašības. Šķērssaistīšanās pakāpe ne EP, ne JP monogrāfijās nav skaidri norādīta, bet tā ir saistīta ar divām īpašībām, proti, ūdenī šķīstošo vielu saturu un izgulsnēšanas tilpumu, kur abi samazinās līdz ar šķērssaistīšanās pakāpes paaugstināšanos (Pharma-DFE, 2015).

Ūdenī šķīstošo vielu saturs (X) procentos tika aprēķināts šādi:

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_1 \cdot 100}{a \cdot V_2} = \frac{(118,3733 - 118,2521) \cdot 800 \cdot 100}{10,00 \cdot 150} = 6,46 \%$$

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_1 \cdot 100}{a \cdot V_2} = \frac{(103,6978 - 103,5768) \cdot 800 \cdot 100}{10,00 \cdot 150} = 6,45 \%$$

$m_1$  - porcelāna bļodiņas un sausā atlikuma masa, g;  $m_2$  - tukšas porcelāna bļodiņas masa, g;  $V_1$  - parauga disperģēšanai ņemtais ūdens tilpums, mL;  $V_2$  - filtrāta tilpums, kas ņemts ietvaicēi,

mL. Testēšanas rezultāts tika aprēķināts no divu paralēlu testēšanas rezultātu vidējā lieluma (Council of Europe, 2022; Norihisa, 2022):

$$X_{\text{vid}} = \frac{\sum_1^2 X}{2} = \frac{6,46 + 6,45}{2} = 6,46 \approx 6,5 \%$$

Neskatoties uz to, ka šis rādītājs sākotnēji var likties pārāk vienkāršs, tas ir būtisks, jo paaugstinoties izgulsnētajam tilpumam, samazinās aizvietošanas pakāpe (Pharma-DFE, 2015). Tas parāda tilpumu attiecību pēc ūdens absorbcijas un sākotnējā parauga svara (Rojas et al., 2012).

Nātrija hlorīds un nātrija glikolāts tiek iegūti kā blakusprodukti pēc ekstrakcijas ar sērskābi un glikolskābes katalīzi. Lielos daudzumos nātrija hlorīds un nātrija glikolāts var ietekmēt saražotās nātrija kroskarmelozes iznākuma tīrību, kas ietekmē dezintegranta sadalīšanās spēju, un tālāk var būtiski ietekmēt preparāta sabrukšanas un iedarbības ātrumu cilvēka organismā. Katrs no šiem piemaisījumiem tiek noteikts atsevišķi. Nātrija hlorīda saturs izmantojot potenciometrisko titrēšanu skatīt 7. un 8. attēlu), savukārt nātrija glikolāta saturs izmantojot ultravioleta starojuma (UV/Vis) spektrofotometriju.

Nr.p.k	Parauga nosaukums, sērija	Rādītājs	Rezultāts	Statuss
1	Nātrija kroskarmeloze	Sample size	5,0014 g	
		Šķ. konc. korekc. koef. R3	1,0032	OK
		Patērētais tilpums R2	2,439209 mL	OK
		Saturs R1	0,14 %	OK
2	Nātrija kroskarmeloze	Sample size	5,0046 g	
		Šķ. konc. korekc. koef. R3	1,0032	OK
		Patērētais tilpums R2	2,760629 mL	OK
		Saturs R1	0,16 %	OK

#### 6. att. Rādītāju rezultāti un nātrija hlorīda saturs nātrija kroskarmelozē

Nātrija hlorīda satura aprēķins pēc EP:

$$R_{1/2} = \frac{V_{\text{EQ}} \cdot \text{TITER} \cdot 2,922 \cdot 100}{m \cdot 1000} = \frac{2,439209 \cdot 1,0032 \cdot 2,922 \cdot 100}{5,0014 \cdot 1000} = 0,14 \%$$

$$R_{2/2} = \frac{V_{\text{EQ}} \cdot \text{TITER} \cdot 2,922 \cdot 100}{m \cdot 1000} = \frac{2,760629 \cdot 1,0032 \cdot 2,922 \cdot 100}{5,0046 \cdot 1000} = 0,16 \%$$

R<sub>1</sub> - Nātrija hlorīda saturs, %; V<sub>EQ</sub> - parauga titrēšanai izlietotais tilpums, mL; TITER - 0,05M AgNO<sub>3</sub> korekcijas koeficients; m - parauga iesvars, g (Council of Europe, 2022). Testēšanas rezultāts tika aprēķināts no divu paralēlu testēšanas rezultātu vidējā lieluma:

$$R_{\text{vid}} = \frac{\sum_1^2 R}{2} = \frac{0,14 + 0,16}{2} = 0,15 \%$$

Nātrija hlorīda satura aprēķins pēc JP:

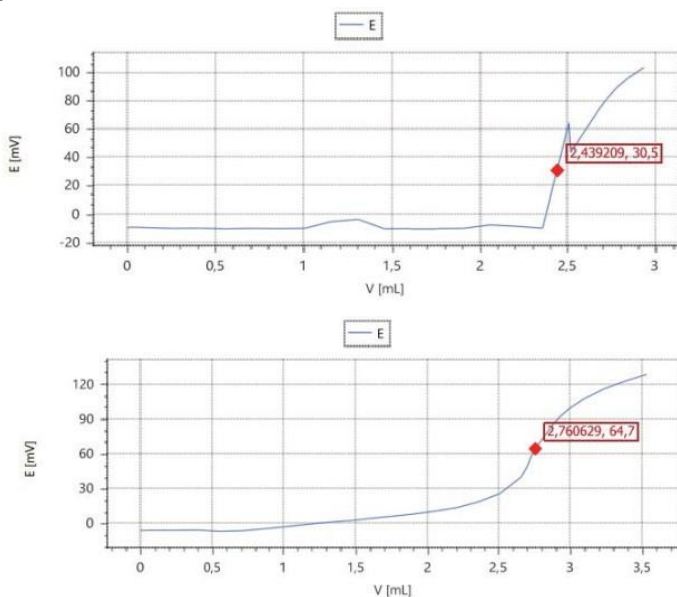
$$R_{1/2} = \frac{F \times V \times M}{[(100 - b) \times W]} = \frac{584,4 \cdot 2,439209 \cdot 0,05}{(100 - 6,3) \cdot 5,0014} = 0,15 \%$$

$$R_{2/2} = \frac{F \times V \times M}{[(100 - b) \times W]} = \frac{584,4 \cdot 2,760629 \cdot 0,05}{(100 - 6,3) \cdot 5,0046} = 0,17 \%$$

F - nātrija hlorīda ekvivalences koeficients, 584,4; V - sudraba nitrāta izlietotais tilpums, mL; M - sudraba nitrāta molaritāte; b - masas zudums žāvējot, %; W - parauga iesvars, g (Norihisa, 2022). Testēšanas rezultāts tika aprēķināts no divu paralēlu testēšanas rezultātu vidējā lieluma:

$$R_{\text{vid}} = \frac{\sum_1^2 R}{2} = \frac{0,15 + 0,17}{2} = 0,16 \%$$

Rādītāja sagatavošanās posms abās farmakopejās aprakstīts vienādi, atšķirība ir novērota aprēķinos – formulu izvēlē, kas ietekmē gala rezultātu. Abos grafikos (sk. 7. attēlu) ir parādīta elektriskā potenciāla (E) starpības atkarība no tilpuma (V), kur uz abscisu ass ir norādīts izlietotais tilpums titrēšanas laikā [mL], bet uz ordinātu ass - elektriskā potenciāla starpība [mV]



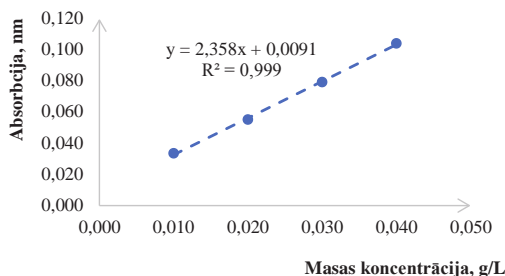
7. att. E/V grafika nātrija hlorīda satura noteikšanai nātrija kroskarmelozē

Nātrija glikolskābes noteikšanai bija nepieciešams noteikt gaismas absorbciju (A). Testētā nātrija kroskarmelozes parauga pamatdati tika iegūti pie viļņu garuma 540 nm. Testētā parauga noteiktais gaismas absorbcijas rezultāts:  $A_{\text{paraugs}/1} = 0,0189$ ,  $A_{\text{paraugs}/2} = 0,0175$  ( $A_{\text{vid}} = 0,0182$ ). Standartšķīduma atšķaidījumiem (1; 2; 3 un 4 mL) (sk. 2. tabulu) tika noteiktas gaismas absorbcijas un datus izmantoja kalibrēšanas grafika konstruēšanai, un glikolskābes masas koncentrācijas [g/L] aprēķinos.

## Salīdzināšanas šķīdumu gaismas absorbcijas un glikolskābes masas koncentrācijas

Glikolskābes standartšķīdumu atšķaidījumi, mL	$\gamma$ , g/L	A
1	0,01	0,0335
2	0,02	0,0552
3	0,03	0,0792
4	0,04	0,1041

Kalibrēšanas grafika konstruēšanai (sk. 8. attēlu) uz abscisu ass tika atliktas glikolskābes masas koncentrācijas [g/L] pagatavotajos references šķīdumos 100 mL mērkolbās, bet uz ordinātu ass – gaismas absorbcijas.



## 8. att. Kalibrēšanas grafiks nātrija glikolāta satura noteikšanai nātrija kroskarmelozē

Balstoties pēc kalibrēšanas grafika iegūtā taisnes vienādojuma un to lielumiem tika noteikta glikolskābes masas koncentrācija  $\gamma$  [g/L] testētā nātrija kroskarmelozes paraugā.

$$X_{\text{paraugs}} = \frac{y - b}{a} = \frac{0,0182 - 0,0091}{2,358} = 0,00386 \text{ g/L} = 3,86 \text{ mg/L}$$

Nātrija glikolāta daudzums (%) pēc EP (Council of Europe, 2022):

$$C_{\text{Na glikolāts}} \% = \frac{10 \times 1,29 \times a}{(100 - b) m} = \frac{10 \cdot 1,29 \cdot 3,86}{(100 - 6,3) \cdot 500} = 0,0011 \%$$

Nātrija glikolāta daudzums (%) pēc JP (Tamura Norihisa, 2022):

$$\text{Rezultāts (\%)} = \frac{F \times W_1}{[(100 - b) \times W_2]} = \frac{12,9 \cdot 3,86}{(100 - 6,3) \cdot 500} = 0,0011 \%$$

Pēc abām farmakopejām ir iegūti vienādi rezultāti. Kopējais nātrija hlorīda un nātrija glikolāta saturs iekļaujas prasībās – 0,15 % pēc EP un 0,16 % pēc JP, kas ir mazāk par 0,5 %.

## Secinājumi un priekšlikumi

1. Dezintegranta kvalitāti nosaka pēc 13 rādītājiem. Pēc Eiropas farmakopejas tiek veikti 11 rādītāji, bez “smagajiem metāliem” un “nātrija hlorīda un nātrija glikolāta kopējā saturs”, kurš pētījuma ietvaros bija papildus noteikts.

Pēc Japānas farmakopejas tika veikti 12 rādītāji, bez “mikrobioloģiskās tīrības”.

Ražošanai autore rosina izmantot Eiropas farmakopejas rādītājus, papildus nosakot smagos metālus, pasargājot cilvēkus no to liekas uzkrāšanas organismā, identitātei – reakciju uz  $\alpha$ -naftolu, kura tika izvērtēta par efektīvu, ātru, rentablu polisaharīda noteikšanas veidu.

2. Nātrija kroskarmelozes ražošanas process ir vienkāršs, pateicoties viegli kontrolējamajiem parametriem, tādējādi nodrošinot augstu galaprodukta iznākuma tīrību. Tomēr, svarīgi ievērot augstu precizitāti un stingru parametru kontroli, izvairoties no cilvēciskā faktora un kļūdām.
3. Pareizas un kvalitatīvas nātrija kroskarmelozes izvēle ietekmēs turpmāko *Ibuprofen* ražošanas procesu un iegūtās tabletes efektivitāti. *Ibuprofen* ražošanā nātrija kroskarmeloze tiek pievienota kopā ar koloidālo silīcija dioksīdu (lai paaugstinātu dezintegranta viskozitāti, sabiezinot masu) un magnija stearātu (lai paātrinātu tabletes sabrukšanas laiku, uzlabojot iedarbības spējas).
4. Iegūtie rezultāti atbilst abu farmakopeju nātrija kroskarmelozes kvalitātes rādītājiem, neveidojot būtisku atšķirību. Rezultāti garantē nātrija kroskarmelozes ātru absorbcijas spēju ūdens vidē, labas sajaukšanas un sadalīšanās īpašības, kā arī drošu kvalitāti pirms tās izlaišanas ražošanā.
5. Ar izveidoto metodi potenciometriskai titrēšanai, izmantojot automātisko titratoru, noteiktā nātrija hlorīda satura rezultāti 0,15% (pēc Eiropas farmakopejas) un 0,16% (pēc Japānas farmakopejas) atbilst abu farmakopeju rādītājiem. Savukārt, izmantojot ultravioletā starojuma spektrofotometru, noteiktā nātrija glikolāta satura rezultāts ir 0,0011% (pēc abām farmakopejām), kas nātrija hlorīda un nātrija glikolāta summā neietekmē šo rādītāju kopīgo saturu.
6. Iegūtais rezultāts – 0,15% (pēc Eiropas farmakopejas) atbilst izsniegtā ražotāja sertifikāta rezultātam, ka nātrija hlorīda un nātrija glikolāta kopējais saturs ir mazāks par 0,5%. Galvenā priekšrocība – iegūta konkrēta skaitliska vērtība, ļaujot uzņēmumam pašam pārliecināties, ka ražotājs piedāvā kvalitatīvu un drošu palīgvielu medikamentu ražošanai.

#### Izmantotā literatūra

1. Augsburgers, L., et al. 2013. Superdisintegrants: Characterization and Function. *Encyclopedia of Pharmaceutical Science and Tehnology*. Vol. 6, p. 24.

2. Balk, A., et al. 2015. Transformation of acidic poorly water soluble drugs into ionic liquids. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. Vol. 94, pp. 73–82.
3. Council of Europe. 2022. *European Pharmacopoeia* 11.0. Vol. III. Strasbourg: Cedex, 4441 p.
4. Evans, W., C., Evans, D. 2009. Trease and Evans' Pharmacognocny: Carbohydrates. Vol. 16, pp. 194–218. Iegūts no: DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-2933-2.00020-4> [sk. 20.02.2024.].
5. Hiremath, P., Nuguru, K., Agrahari, V. 2019. Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation: Material Attributes and Their Impact on Wet Granulation Process Performance, pp. 263–315. Iegūts no: DOI: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-00287-5> [sk. 20.02.2024.].
6. Kapoor, D., et al. 2020. Drug Delivery Systems: Coating technologies in pharmaceutical product development. *Advances in Pharmaceutical Product Development and Research*, pp. 665–719. Iegūts no: DOI: <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01074-1> [sk. 29.02.2024.].
7. Mahajan, U., B., Prashar, B. 2012. An Overview on Superdisintegrants. *Research J. Pharm. and Tech.* Vol. 5(4), pp. 466–473.
8. Norihisa, T. 2022. The Japanese Pharmacopoeia 18.0 Vol. I. Japan: The Ministry of Health, Labour and Welfare Ministerial Notification, 2587 p.
9. Pharma-DFE. 2015. Superdisintegrants: Introduction to Chemistry and Performance. Iegūts no: <https://dfepharma.com/search/?q=%20Superdisintegrants:%20introduction%20to%20chemistry%20and%20performance> [sk. 29.02.2024.].
10. Radhakrishnan, C., et al. 2021. A Difficult Pill to Swallow: An Investigation of the Factors Associated with Medication Swallowing Difficulties. *Patient Prefer Adherence*. Vol. 15, pp. 29–40.
11. Rojas, J., Guisao, S., Ruge, V. 2012. Functional Assessment of Four Types of Disintegrants and their Effect on the Spironolactone Release Properties. *An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*. Vol. 13 (4), pp. 1054–1062. Iegūts no: DOI: doi: 10.1208/s12249-012-9835-y [sk. 20.02.2024.].
12. Shah, H., et al. 2021. Pharmaceutical excipients. *The Science and Practice of Pharmacy*. Vol.23, pp. 633– 643. Iegūts no: DOI: <https://doi.org/10.1016/C2018-0-04991-9> [sk. 20.02.2024.].

13. Trung V., Ngo H., Bajaj, T. 2024. National Library of Medicine: Ibuprofen. Iegūts no: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK542299/> [sk. 20.02.2024.].
14. Xu, G., et al. 2012. Preparation method of croscarmellose sodium. Iegūts no: <https://patents.google.com/patent/CN101967232B/en> [sk. 18.02.2024.].

# MIKROORGANISMU VEIDOTĀS BIOPĻĒVES - IZAICINĀJUMI UN IEGUVUMI MICROBIAL BIOFILMS - CHALLENGES AND BENEFITS

*Dr. biol. Laura Žorža*

*Bioplēves, vide, biodegradācija, ūdensapgādes sistēmas, veselības aprūpe*

## Ievads

Bioplēves ir kompleksas struktūras, kas ir veidotas no vienas vai vairāku sugu mikroorganismiem. Tie ir savstarpēji saistīti pašu producētajā ekstracelulārā polimēru matricā un piesaistīti pie kādas virsmas. Uzskata, ka bioplēves ir galvenā baktēriju dzīves forma apkārtējā vidē (Sharma et al., 2023).

Mikroorganismu veidotās bioplēves var radīt ar pārtikas drošību, veselības aprūpi un ekonomiku saistītos riskus. Turpretim tām ir arī būtiska nozīme komerciāli vērtīgu produktu rūpnieciskajā ražošanā, toksisku savienojumu biodegradācijā notekūdeņos un bioremediācijas veicināšanā. Šādas biotehnoloģiski vērtīgas un bagātinātas bioplēves var tikt pielietotas dažādos vides biotehnoloģijas procesos, paaugstinot to efektivitāti (Jamal et al., 2018; Khan et al., 2018).

## Bioplēves un to veidošanās process

Dabā baktēriju šūnas var pastāvēt divos atsevišķos stāvokļos - planktoniskā kā brīvi peldošas formas un piestiprinājušās pie virsmas, veidojot bioplēves. Bioplēves ir kompleksas struktūras, kas sastāv no vienas vai vairākām mikroorganismu sugām, saimniekšūnām un šūnu sintezētajiem produktiem. Šūnas bioplēvēs ir saistītas ar baktēriju saražoto ekstracelulāro polimēru substanci (EPS) un ir piestiprinātas pie biotiskas vai abiotiskas virsmas (Bogino et al., 2013; Sharma et al., 2023).

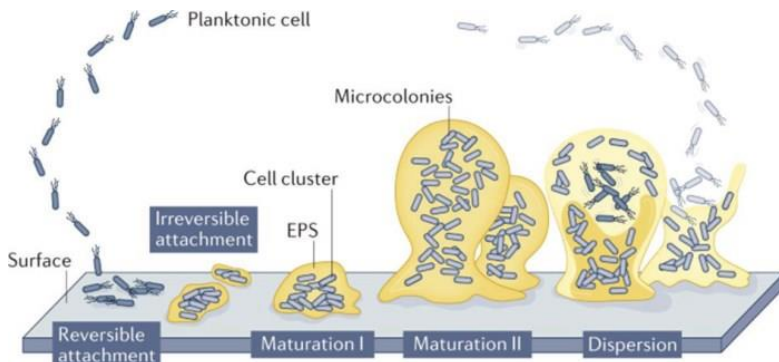
Dabiskos apstākļos baktēriju šūnas reti eksistē atsevišķu planktonisku šūnu veidā. Bioplēvēs baktērijas ir izturīgākas pret fizikālu faktoru iedarbību, tajās tiek kavēta toksisku vielu, piemēram, antibiotiku vai dezinficējošo līdzekļu, iekļūšana. Šūnas ir noturīgas pret protozoju un imūnsistēmas šūnu fagocitozi (Sing et al., 2017). Baktēriju šūnas bioplēvē atrodas ciešā kontaktā, kas atvieglo šūnu savstarpējo komunikāciju, sniedz vairāk iespēju barības vielu, ģenētisko elementu apmaiņai un kopumā palielina baktēriju izdzīvošanas iespējas (Mirghani et al., 2022; Fazeli-Nasab, 2022).

Bioplēves veidošanās gaitā mikroorganismu šūnas no planktoniskām formām pāriet imobilizētā stāvoklī (1.attēls). Bioplēves veidošanās norit vairākos posmos, kas ietver sākotnējo šūnu adsorbciju pie virsmas, mikrokolonijas izveidi, bioplēves trīsdimensiju struktūras veidošanos ar sekojošu nobriešanu un šūnu dispersiju (Muhammad et al., 2020).

Bioplēves veidošanās sākas ar atgriezenisku planktonisko šūnu piestiprināšanos virsmai. Šo procesu nodrošina tādas adhezīvās struktūras kā bārkstiņas, pili, fimbrijas vai proteīni uz šūnu virsmas (Donlan and Costerton 2002; Berne et al., 2015). Šūnu piestiprināšanās pakāpe ir atkarīga arī no dažādiem vides apstākļiem, tajā skaitā, virsmas materiāla sastāva, temperatūras, spiediena, plūsmas ātruma u.c. (Fu et al., 2021).

Šūnas piestiprināšanās pie virsmas kalpo kā signāls bioplēves specifisku gēnu ekspresijai. Tas nodrošina starpšūnu signālmolekulu un eksopolisaharīdu sintēzi, kas ierosina bioplēves

matriksa veidošanos (Toyofuku et al., 2016). Šajā posmā planktoniskie mikroorganismi var pieķerties viens otram, veidojot šūnu agregātus uz substrāta. Tādējādi baktēriju šūnas paliek stingri piesaistījušās virsmai un adhēzija kļūst neatgriezeniska, ja nav notikusi fizikāla vai ķīmiskā iejaukšanās (Flemming and Wingender, 2010).



1.attēls. Bioplēves veidošanās posmi (Sauer et al., 2022).

Pēc matriksa veidošanās bioplēvē veidojas ar ūdeni piepildīti kanāli. Tie izplata dažādas barības vielas un izvada atkritumproduktus no bioplēves mikrokoloniju kopienām. Dispersijas gaitā mikroorganismu šūnas pamet nobriedušo bioplēvi, kas ļauj baktēriju šūnām veidot jaunas mikrokolonijas uz citiem substrātiem. Ņemot vērā bioplēvju nopietno ietekmi uz cilvēku veselību, zinātnieki jau sen ir pievērsušies to attīstības profilaksei un kontrolei (Singh et al., 2017; Diaz-Salazar et al., 2017).

Potenciāli kaitīgu bioplēvju kontrolei un inhibēšanai ir izstrādātas dažādas metodes un pieejas, kas galvenokārt ir mērķētas uz baktēriju adhēzijas mazināšanu, komunikācijas sistēmas (*quorum sensing*) darbības kavēšanu vai bioplēves iznīcināšanu (Muhammad et al., 2020). Tomēr tehnoloģiski vērtīgu bioplēvju funkcionalitātes un aktivitātes virzīšanai ir nepieciešami jauni ekonomiski izdevīgi un efektīvi risinājumi.

### Iespējamie riski saistībā ar bioplēves veidošanos

Bioplēves var veidoties uz ūdensapgādes sistēmu cauruļu un ūdens uzglabāšanas sistēmu iekšējām virsmām, izraisot bioloģisko piesārņojumu. Šāda mikroorganismu kopienu uzkrāšanās var aizprostot caurules, samazināt ūdens plūsmu un ūdens sadales sistēmu efektivitāti. Dažas bioplēves producē skābes, kas izraisa metāla virsmu koroziju, bojājot cauruļvadus, uzglabāšanas tvertnes un citu infrastruktūru. Biokorozijas attīstība var izraisīt dārgus remontdarbus un saīsināt iekārtu kalpošanas laiku (Prest et al., 2016).

Bioplēves var būt patogēnu mikroorganismu (piemēram, *Legionella*, *Pseudomonas* un *Escherichia coli*) avots ūdensapgādes sistēmās. Šie patogēni var saglabāties bioplēvē, apgrūtinot ūdens attīrīšanu un dezinfekciju. Hlorēšana un cita veida apstrāde var būt mazāk efektīva, lai iekļūtu bioplēvēs, tādējādi palielinot ar ūdeni pārnēsājamu slimību uzliesmojumu risku (Sing et al., 2017). Bioplēves augšana ūdens sistēmās var izraisīt metabolītu veidošanos, kas dzeramajā

ūdenī rada nepatīkamu garšu un smaržu, tādējādi samazinot tā kvalitāti (Prest et al., 2016; Matz and Kjelleberg, 2005).

Veselības aprūpes iestādēs bioplēves ir pazīstamas kā noturīgu un hronisku infekciju izraisītāji. Tās var veidoties uz dažādām medicīnas ierīcēm kā katetri, protēzes un implantīti (piemēram, locītavu protēzes, sirds vārstuļi). Kad šīs bioplēves ir nobriedušas, tās ir grūti iznīcināt, un var būt nepieciešama inficētās ierīces izņemšana. Zobu bioplēves (aplikums) veidojas uz zobiem un smaganām un, ja tās netiek kontrolētas, izraisa zobu kariesu, smaganu slimības (gingivītu) un periodontītu (Jamal et al., 2018).

Bioplēves veicina baktēriju izdzīvošanu, nodrošinot fizisku barjeru un veicinot ģenētisko apmaiņu, kas var palielināt rezistenci pret antibiotikām. Bioplēvēs dzīvojošās baktērijas var būt līdz pat 1000 reīžu izturīgākas pret antibiotikām nekā to brīvi peldošās formas. Šī rezistence apgrūtina ar bioplēvēm saistītu infekciju ārstēšanu (Fazeli-Nasab, 2022).

Tāpat bioplēvēs baktērijas ir izturīgākas pret fizikālu faktoru iedarbību, tajās tiek kavēta toksisku vielu, piemēram, antibiotiku vai dezinficējošo līdzekļu, iekļūšana. Šūnas ir noturīgas pret protozoju un imūnsistēmas šūnu fagocitozi (Matz and Kjelleberg, 2005; Sing et al., 2017). Baktēriju šūnas bioplēvē atrodas ciešā kontaktā, kas atvieglo šūnu savstarpējo komunikāciju, sniedz vairāk iespēju barības vielu, ģenētisko elementu apmaiņai un kopumā palielina baktēriju izdzīvošanas iespējas (Mirghani et al., 2022; Fazeli-Nasab, 2022).

Bioplēves var veicināt kaitīgo aļģu un ciānbaktēriju masveida savairošanos (ūdens ziedēšanu). Šādas ziedēšanas rezultātā ūdenī var izdalīties toksīni, kas negatīvi ietekmē ūdens ekosistēmas un cilvēku veselību, kā arī samazina ūdenī izšķīdušā skābekļa daudzumu. Dažos gadījumos bioplēves var kolonizēt ūdens un sauszemes ekosistēmu virsmas, izkonkurējot vietējās sugas un izjaucot dabiskās mikroorganismu kopienas. Tas var izraisīt bioloģiskās daudzveidības samazināšanos un barības vielu aprites nelīdzsvarotību (Sun et al., 2023).

### **Iespējamie ieguvumi saistībā ar bioplēves veidošanos**

Zinātniskās literatūras datubāzēs ir pieejams liels informācijas daudzums par kaitīgu bioplēvju inhibēšanas iespējām, bet mazāk pētījumu ir veltīti biotehnoloģiski vērtīgu bioplēvju darbības stimulēšanai un to izmantošanai, piemēram, efektīvas biodegradācijas kontekstā. Šādas biotehnoloģiski vērtīgas un bagātinātas bioplēves var tikt pielietotas dažādās vides biotehnoloģijas procesos, paaugstinot to efektivitāti. Tomēr to darbības uzturēšanai un aktivitātes paaugstināšanai ir nepieciešami jauni ekonomiski izdevīgi un efektīvi risinājumi (Mukhi and Vishwanathan, 2022; Sing et al., 2017).

Mikroorganismu veidotās bioplēves ir iespējams izmantot, lai attīrītu piesārņotu vidi, piemēram, no smagajiem metāliem, ogļūdeņražiem vai pesticīdiem. Notekūdeņu attīrīšanas iekārtās bioplēves kultivē uz virsmām, lai palīdzētu noārdīt organiskos atkritumus, slāpekļa un fosfora savienojumus. Šīm bioplēvēm ir būtiska nozīme cilvēka radīto atkritumu ietekmes samazināšanā uz apkārtējo vidi (Bais et al., 2004; Khan et al., 2018).

Bioplēvēm ir būtiska nozīme barības vielu aprītē, jo īpaši tādās ekosistēmās kā mitrāji, okeāni un augsnes. Tās palīdz organisko vielu sadalīšanās procesā, nodrošinot oglekļa, slāpekļa un sēra apriti, kas veicina augu augšanu un ekosistēmas līdzsvaru (Khan et al., 2018).

Tādā rūpniecības nozarē kā kalnrūpniecība bioplēves tiek izmantotas, lai palīdzētu no rūdām izdalīt vērtīgus metālus, piemēram, varu un zeltu. Šis bioloģiskais process ir videi draudzīgāks nekā tradicionālās metodes (Pandey et al., 2021). Bioplēves tiek izmantotas arī biodegvielas, bioplastmasas un citu rūpniecisko bioproduktu ražošanā, izmantojot to metabolisma spējas pārveidot organiskos materiālus par enerģētiski bagātiem savienojumiem (Uguya et al., 2023).

Augsnē esošās labvēlīgās bioplēves, jo īpaši tās, ko veido rizobaktērijas, veicina augu augšanu, saistot slāpekli, šķīdinot fosfātus un ražojot augšanu veicinošus savienojumus. Šīs bioplēves arī aizsargā augus no patogēniem (Bais et al., 2004).

### Literatūras saraksts

Bais, H. P., Fall, R., and Vivanco, J. M. (2004). Biocontrol of *Bacillus subtilis* against infection of *Arabidopsis* roots by *Pseudomonas syringae* is facilitated by biofilm formation and surfactin production. *Plant Physiol.* 134, 307–319.

Bais, H. P., Fall, R., and Vivanco, J. M. (2004). Biocontrol of *Bacillus subtilis* against infection of *Arabidopsis* roots by *Pseudomonas syringae* is facilitated by biofilm formation and surfactin production. *Plant Physiol.* 134, 307–319.

Berne, C., Ducret, A., Hardy, G. G., and Brun, Y. V. (2015). Adhesins involved in attachment to abiotic surfaces by gram-negative bacteria. *Microbiol. Spectr.* 3. doi: 10.1128/microbiolsec.MB--0018--2015.

Bogino, P.C.; Oliva, M.D.I.M.; Sorroche, F.G.; Giordano, W. The Role of Bacterial Biofilms and Surface Components in Plant-Bacterial Associations. *Int. J. Mol. Sci.* 2013, 14, 15838-15859. <https://doi.org/10.3390/ijms140815838>

Diaz-Salazar, C., Calero, P., Espinosa-Portero, R., Jimenez-Fernandez, A., Wirebrand, L., Velasco-Dominguez, M. G., et al. (2017). The stringent response promotes biofilm dispersal in *Pseudomonas putida*. *Sci. Rep.* 7:18055. doi: 10.1038/s41598-017-18518-0

Donlan RM and Costerton JW. Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms. *Clin Microbiol Rev.* 2002; 15: 167-193.

Fazeli-Nasab B., R.Z. Sayyed, L. S. Mojahed, A. F. Rahmani, M. Ghafari, S. Antonius, Sukamto. Biofilm production: A strategic mechanism for survival of microbes under stress conditions. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology.* 42, 102337. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102337>.

Flemming HC, Wingender J. The biofilm matrix. *Nat. Rev. Microbiol.* 2010;8:623–633.

Fu, Y., Peng Hongxi, Liu, J., Nguyen, T.N., Muhammad Zaffar Hashmi and Shen, C. (2021). Occurrence and quantification of culturable and viable but non-culturable (VBNC) pathogens in biofilm on different pipes from a metropolitan drinking water distribution system. 764, pp.142851–142851. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142851>.

Jamal M., Ahmad W., Andleeb S., Jalil F., Imran M., Nawaz M. A., et al.. (2018). Bacterial biofilm and associated infections. *J. Chin. Med. Assoc.* 81, 7–11. 10.1016/j.jcma.2017.07.012

Khan, N., Martinez-Hidalgo, P., Ice, T. A., Maymon, M., Humm, E. A., Nejat, N., et al. (2018). Antifungal activity of *Bacillus* species against fusarium and analysis of the potential mechanisms used in biocontrol. *Front. Microbiol.* 9:2363. doi: 10.3389/fmicb.2018.02363.

Matz C, Kjelleberg S. Off the hook-how bacteria survive protozoan grazing. *Trends Microbiol.* 2005 Jul;13(7):302-7. doi: 10.1016/j.tim.2005.05.009.

Mirghani R, Saba T, Khaliq H, Mitchell J, Do L, Chambi L, Diaz K, Kennedy T, Alkassab K, Huynh T, Elmi M, Martinez J, Sawan S, Rijal G. Biofilms: Formation, drug resistance and alternatives to conventional approaches. *AIMS Microbiol.* 2022;8(3):239-277. doi: 10.3934/microbiol.2022019.

Muhammad MH, Idris AL, Fan X, Guo Y, Yu Y, Jin X, Qiu J, Guan X, Huang T. Beyond Risk: Bacterial Biofilms and Their Regulating Approaches. *Front Microbiol.* 2020 May 21;11:928. doi: 10.3389/fmicb.2020.00928.

Mukhi, M. and Vishwanathan, A.S. (2022). Beneficial Biofilms: a Minireview of Strategies To Enhance Biofilm Formation for Biotechnological Applications. *Applied and Environmental Microbiology*, 88(3). doi:<https://doi.org/10.1128/aem.01994-21>.

Pandey S., Fosso-Kankeu E., Redelingshuys J., Kim J., Kang M. Implication of biofilms in the sustainability of acid mine drainage and metal dispersion near coal tailings. *Science of The Total Environment*. Vol 788, 2021,147851. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147851>.

Prest, E. L., Hammes, F., Van Loosdrecht, M. C., and Vrouwenvelder, J. S. (2016). Biological stability of drinking water: controlling factors, methods, and challenges. *Front. Microbiol.* 7:45. doi: 10.3389/fmicb.2016.00045

Sauer K, Stoodley P, Goeres DM, Hall-Stoodley L, Burmølle M, Stewart PS, Bjarnsholt T. The biofilm life cycle: expanding the conceptual model of biofilm formation. *Nat Rev Microbiol.* 2022 Oct;20(10):608-620. doi: 10.1038/s41579-022-00767-0. Epub 2022 Aug 3. PMID: 35922483; PMCID: PMC9841534.

Sharma, S.; Mohler, J.; Mahajan, S.D.; Schwartz, S.A.; Bruggemann, L.; Aalinkeel, R. Microbial Biofilm: A Review on Formation, Infection, Antibiotic Resistance, Control Measures, and Innovative Treatment. *Microorganisms* 2023, 11, 1614. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11061614>

Sharma, S.; Mohler, J.; Mahajan, S.D.; Schwartz, S.A.; Bruggemann, L.; Aalinkeel, R. Microbial Biofilm: A Review on Formation, Infection, Antibiotic Resistance, Control Measures, and Innovative Treatment. *Microorganisms* 2023, 11, 1614. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11061614>

Singh S, Singh SK, Chowdhury I, Singh R. Understanding the Mechanism of Bacterial Biofilms Resistance to Antimicrobial Agents. *Open Microbiol J.* 2017 Apr 28;11:53-62. doi: 10.2174/1874285801711010053.

Sun KM, Wang J, Ju Q, Zhao Y, Kong X, Yuan C, Tian Y. The mitigating effects of diatom-bacteria biofilm on coastal harmful algal blooms: A lab-based study concerning species-specific competition and biofilm formation. *J Environ Manage.* 2023 Jun 1;335:117544. doi: 10.1016/j.jenvman.2023.117544.

Toyofuku, M., Inaba, T., Kiyokawa, T., Obana, N., Yawata, Y., and Nomura, N. (2016). Environmental factors that shape biofilm formation. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 80, 7–12. doi: 10.1080/09168451.2015.1058701

Ugya Y.A., Chen H., Sheng Y., Odedisemi Ajibade F., Wang Q. A review of microalgae biofilm as an eco-friendly approach to bioplastics, promoting environmental sustainability. *Environmental Research*, Vol 236. 2023,116833. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116833>.

## Pateicības

Zinātniskā publikācija tapa projekta “Platform of Vocational Excellence Water – Scale up” ietvaros. Projekta numurs: 612632-EPP-1-NL-EPPKA2-SSA-P



## **Anotācija**

Šajā rakstā tiek apskatīta bioplēves - kompleksas mikroorganismu kopienas - struktūra un veidošanās. Ir aprakstīts veidošanās process, ko nosaka mikroorganismu šūnu piestiprināšanās pie virsmām un sekojoša šūnu proliferācija. Rakstā uzsvērtas gan bioplēves radītās problēmas un izicinājumi, piemēram, to loma antibiotiku rezistences un bioloģiskā piesārņojuma radīšanā, gan arī to pozitīvais devums, tostarp loma dabiskajās ekosistēmās, notekūdeņu attīrīšanā un bioremediācijā. Analizējot bioplēves divējādo ietekmi, šis darbs sniedz ieskatu gan par šķēršļiem, gan iespējām, ko tās rada vides un medicīnas kontekstā.

# A/S “OLAINFARM” PRODUKTU KVALITĀTES VADĪBAS SISTĒMAS NOVĒRTĒŠANA FENIBUT (AFV) UN NOOFEN (GZF) RAŽOŠANAS PIEMĒRĀ

*Anna Vasiļjeva*

Zinātniskā vadītāja: *Mg. sc. ing. Tatjana Reznika*

Rīgas Tehniskās universitātes Olaines Tehnoloģiju koledža

E-pasts: koledza@otk.lv

## Ievads

Akciju sabiedrība “Olainfarm” ir viens no lielākajiem uzņēmumiem Baltijas valstīs ar 50 gadu pieredzi medikamentu un ķīmiski farmaceutisko produktu ražošanā. Uzņēmumam ir ļoti liels produktu klāsts, un viens no vispārdotākajiem medikamentiem ir Noofen – uzņēmuma oriģinālprodukts, kurš ir reģistrēts 1998. gada 14. oktobrī. Noofen ir centrālās nervu sistēmas depresants ar anksiolītisku efektu, stresu mazinošu un miegu uzlabojošu iedarbību. Savukārt Fenibutu mēdz pieskaitīt pie nootropo līdzekļu grupas. Fenibutam ir nomierinoša un izziņas spējas uzlabojoša iedarbība. Tas mazina nemieru, trauksmainību, uzlabo miega kvalitāti, kā arī tam piedēvē eiforiskas un muskuļus atslābinošas īpašības.

Farmācijas nozare strauji attīstās un regulatīvās prasības kļūst arvien sarežģītākas. Farmācijas uzņēmumu darbības kvalitātes risku novērtēšana ir kļuvusi par centrālo aspektu šajā kontekstā. Strauji mainīgā tirgus vides un tehnoloģisko inovāciju dēļ, uzņēmumiem ir nepieciešams pielāgoties, izmantojot jaunākās metodes un tehnoloģijas risku identifikācijā, novērtēšanā un vadībā.

Šī pētījuma mērķis ir identificēt un novērtēt kvalitātes riskus izvēlētajam produktam – Noofen, lai stiprinātu A/S “Olainfarm” spēju nodrošināt kvalitatīvus un efektīvus farmaceutiskus produktus. Plaša izpratne par kvalitātes riskiem palīdzēs uzņēmumam izvairīties no negatīvām sekām, veicinot drošību, efektivitāti un uzņēmējdarbības ilgtspēju farmācijas nozarē.

Pētījuma uzdevums – apkopot informāciju par kvalitātes nodrošināšanas sistēmām, produktu kvalitātes risku vadības principiem un kvalitātes riska vadības metodēm, noteikt un

izvērtēt aktīvo farmaceitisko vielu (turpmāk tekstā – AFV) un gatavo zāļu formu (turpmāk tekstā – GZF) ražotnes riskus.

Uzņēmums strādā, ievērojot vairākus starptautiskus un valsts noteiktos standartus, lai nodrošinātu augstu kvalitāti, drošību un efektivitāti savos ražošanas un pārvaldības procesos. Vienlaikus ir arī noteikumi, kas regulē farmācijas nozares produktu drošību un efektivitāti. Galvenie standarti pēc kuriem strādā uzņēmums: LRP Labas ražošanas prakses standarti, Ph. Eur. Eiropas farmakopejas standarti, ICH vadlīnijas (starptautisks rīcības kodekss un standarti farmācijas nozarei) u.c. Kvalitātes sistēma nodrošina, ka visi procesi, sākot no izejvielu piegādes līdz gatavam produktam, ir veikti precīzi un tiek kontrolēti.

### **Teorētiskais pamatojums**

Kvalitātes nodrošināšanas sistēma aptver visus uzņēmuma ražotos un izplatītos produktus: GZF (t.sk. pētāmās un veterinārās zāles), aktīvās farmaceitiskās vielas, ķīmiskos produktus, uztura bagātinātājus. Atsevišķu kvalitātes nodrošināšanas sistēmas procesu/procedūru piemērošana var atšķirties atkarībā no produktu veida – balstoties uz risku novērtēšanas pieeju – un atbilstoši normatīvo aktu prasībām. Kvalitātes nodrošināšanas sistēmas pamatmērķis ir garantēt augstu un nepārprotamu farmaceitisko produktu kvalitāti, drošību un efektivitāti. Uzņēmums ražo medikamentus un ārstniecības līdzekļus, kuru lietošana tieši ietekmē pacientu veselību, tāpēc produkta kvalitāte un drošība ir būtiska. Farmaceitisko produktu ražošanas principi atbilst GxP kvalitātes standartiem.

GxP ir starptautiski atzīta sistēma medikamentu kvalitātes nodrošināšanai. Tā aptver visus zāļu dzīves cikla posmus, sākot no farmaceitiskās izstrādes, testēšanas, ražošanas, uzglabāšanas līdz lietošanai gala patērētājam, proti: preklīniskie (laboratorijas) pētījumi, kurus regulē LLP (labas laboratorijas prakses) noteikumi; klīniskie pētījumi, kurus regulē LKP (labas klīniskās prakses) noteikumi; ražošana, ko regulē LRP (labas ražošanas prakses) noteikumi; izplatīšanu, ko regulē LIP (labas izplatīšanas prakses) noteikumi u.c. (What Is GxP, 2024).

Kvalitātes sistēmas galvenie mērķi ir reglamentēt visas darbības, kas tieši vai netieši ietekmē produktu kvalitātes aspektus, kā arī reglamentēt šādu darbību kontroli, izpildes uzraudzību un reģistrēšanu. Farmaceitisko produktu kvalitātes risku vadības principi uzņēmumā atbilst ICH Q9 vadlīnijām “Kvalitātes riska vadība”. Novērtējumam jābalstās uz zinātniskām atziņām, piemēram, pētījumiem un datiem, ar mērķi – garantēt pacientu drošību. Jo augstāks ir riska līmenis, jo spēcīgākam jābūt kvalitātes risku vadības procesam. Piepūles,

procedūras un dokumentācijas līmeni jāsamēro ar risku. Situācijas, kas saistītas ar produkta pieejamību, arī ietekmē pacientu veselību (ICH guideline, 2023). Kvalitātes risku vadības procesa uzsākšanas etapi:

- problēmas/ riska definēšana;
- nepieciešamās informācijas apkopošana par iespējamo risku;
- par riska izvērtēšanu atbildīgās personas nozīmēšana;
- noteikt laiku, kurā ir jāpaveic riska pilna izvērtēšana.

Kad ir nedefinēta problēma vai risks, jāizvēlas atbilstoša riska vadības modelis (instruments) un jānosaka, kāda informācija nepieciešama riska izvērtēšanai. Viegļākai riska definēšanai ļoti noder atbildes uz trim pamatjautājumiem:

- 1) Kas tieši var notikt nepareizi?
- 2) Kāda ir varbūtība, ka tas notiks nepareizi?
- 3) Kādas tam var būt sekas?

Riska identificēšana ir sistemātiska informācijas izmantošana ar mērķi atklāt bīstamību, kura arī nosaka apskatāmā riska pastāvēšanu. Informācija var saturēt vēsturiskus datus, teorētisku datu analīzi un dažādus individuālu personu viedokļus. Šai posmā jārod atbilde uz jautājumu “Kas tieši var notikt nepareizi?” un jāizvērtē iespējamās sekas. Riska identificēšana ir kvalitātes riska vadības procesa pamatelements un nodrošina pamatu turpmākiem soļiem kvalitātes riska vadības procesā (Hamid et. al. 2013).

Riska analīze paredz identificētā riska bīstamības pakāpes izvērtēšanu. Ir jāveic šī nevēlamā notikuma iestāšanās varbūtības kvantitatīva vai kvalitatīva sasaiste ar tā seku bīstamības pakāpi.

Riska novērtējums nosaka identificētā riska atbilstības pakāpi riska pamatkritērijiem. Šie kritēriji ir jau augstāk minētie trīs pamatjautājumi. Riska izvērtēšanas procesa iznākums ir vai nu kvantitatīvs aprēķins, kas izteikts skaitļos vai kvalitatīvs riska apjoma apraksts. Kvalitatīvi risku definē kā “kritisku”, “augstu”, “vidēju”, “zemu”, detalizēti pamatojot izvēlēto (Hamid et. al. 2013). Pie potenciāliem riskiem var minēt dokumentāciju, personālu, tehnoloģisko procesu, iekārtas un palīgsistēmas (ūdens un gaisa sagatavošanas sistēmas), telpas, izejvielas un materiāli (kvalitāte, ražotāji/piegādātāji) utt.

Kvalitātes risku minimizēšana ir darbību kopums, ko veic, lai samazinātu risku rašanās iespējamību un seku smagumu. Pasākumiem jābūt proporcionāliem risku līmenim. Nav nepieciešams tērēt lielus resursus, lai mazinātu nenozīmīgus riskus. Kvalitātes risku

minimizācijas programma jāizstrādā tā, novērstu cēloni vai samazinātu risku līdz pieņemamam drošības līmenim, lai neizraisītu papildus riskus (Hamid et. al. 2013).

Uzņēmumā kvalitātes risku novērtēšanas metodes nosaka atbilstoši ICH Q9 vadlīnijām. Dažas no tām ir:

- Išikavas diagramma, ko dēvē arī par zivju kaula diagrammu, t.i., rīks, kas palīdz analizēt un identificēt problēmas cēloņus vai riskus ražošanas procesā. Šī diagramma dod priekšstatu par potenciālām problēmām un tiek izmantota, kā palīgmetode (EudraLex, 2011).
- Pirmējo bīstamību analīze (PHA – *Preliminary Hazard Analysis*) ir kvalitatīva metode, kuru izmanto risku analīzei, pamatojoties uz speciālistu pieredzi un zināšanām, lai identificētu un izvērtētu iespējamās kļūmes un riskntās situācijas (EudraLex, 2011).
- Neatbilstību veidu ietekmes analīze jeb neatbilstību veidu un kritiskuma analīze (FMEA, FMECA). Lai kvantitatīvi raksturotu jebkuras sistēmas, jomas, procesa, parametra, darbības u.c. ietekmi uz ražošanas produkta kvalitāti, ir ieteicams lietot FMEA un FMECA metodes, ar kurām kvalitātes risku vērtē pēc tā seku smaguma pakāpes, iestāšanās varbūtības (biežuma) un detektēšanas iespējām.

### **Praktiskais pētījums un tā rezultāti**

Pētījuma ietvaros Fenibuta (AFV) un Noofen (GZF) ražošanai tika izstrādāts risku novērtējums, izmantojot FMECA (*Failure Mode Effects and Criticality Analysis*) – neatbilstību veidu un kritiskumu analīzes metodi. Tas ir instruments, lai sistēmiski identificētu, analizētu un novērtētu potenciālos riskus gan produktu izstrādes un ražošanas procesā, gan to izmantošanas laikā. FMECA ietver vairākus posmus. Sistēmas/procesa identifikācija – noteikt sistēmu/procesu, kuram tiek veikta risku novērtēšana, sākot no AFV ražošanas, beidzot ar GZF izplatīšanu. Kritisko parametru identifikācija un klasifikācija – noteikt potenciālos kritiskos parametrus. Ietvert novirzes no tehnoloģiskā procesa parametriem, kvalitātes neatbilstības, cilvēkresursu kļūdas un/vai citas potenciālas problēmas. Ietekmes analīze – novērtēt, kā katrs identificētais risks ietekmē uz sistēmu/procesu. Ieskaitot potenciālo ietekmi uz produktu kvalitāti, pacientu drošību un citiem faktoriem. Kritiskuma noteikšana – noteikt kritiskos riskus, kuriem ir lielāka ietekme uz sistēmu/procesu. To var veikt, ņemot vērā risku iespējamo biežumu un nopietnību. Minimizācijas programmas izstrāde – izstrādāt pasākumus, lai novērstu/ vai mazinātu nepieļaujamus riskus. Posmā var ietvert izmaiņas ražošanas procesā, papildus

uzraudzību vai uzlabojumus kvalitātes nodrošināšanas sistēmā. Monitorings un uzraudzība – ieviest sistēmu, lai veiktu monitoringu un uzraudzītu ieviestos pasākumus, kā arī apkopot pārskatus un jaunas riska novērtēšanas pēc nepieciešamības.

Risku vērtēšanas kritēriji ar atšifrējumiem redzami 1. tabulā, savukārt risku novērtējumu (risku matricu) autore atspoguļo 2. tabulā.

1. tabula

**Risku vērtēšana**

<b>Seku ietekme (E – efekts) – vērtējums no 1 līdz 5</b>		
E – vērtējums	E –vērtējuma atšifrējums	Skaidrojums
1	Niecīgs	Nav konstatēta ietekme uz funkcionalitāti/kvalitāti
2	Nenožīmīgs	Ir niecīga vai neliela ietekme uz funkcionalitāti/kvalitāti
3	Būtisks	Ir būtiska ietekme
4	Kritisks	Var radīt nopietnus draudus funkcionalitātei/kvalitātei
5	Katastrofāls	Dramatiska ietekme
<b>Iestāšanās varbūtība (P – biežums) – vērtējums no 1 līdz 5</b>		
P – vērtējums	P – vērtējuma atšifrējums	Skaidrojums
1	Ļoti reti	Neatbilstība rodas < 0,010 % gadījumos
2	Reti	Neatbilstība rodas 0,010 % līdz 0,30 % gadījumos
3	Atkārtojas regulāri	Neatbilstība rodas 0,30% līdz 5,0 % gadījumos
4	Bieži	Neatbilstība rodas 5,0 % līdz 15,0 % gadījumos
5	Ļoti bieži	Neatbilstība 15 % gadījumos un biežāk
<b>Detektēšanas iespēja (D) – vērtējums no 1 līdz 5</b>		
D – vērtējums	D – vērtējuma atšifrējums	Skaidrojums
1	Viegli detektēt	> 99,7 % gadījumos var detektēt
2	Var detektēt	> 99 % gadījumos var detektēt
3	Ne vienmēr var detektēt	> 95 % gadījumos var detektēt
4	Grūti detektēt	> 90 % gadījumu var detektēt
5	Praktiski nevar detektēt	< 90 % gadījumos var detektēt

Risku novērtējums (risku matrica)

<b>E · P</b>	<b>D<sub>1</sub></b>	<b>D<sub>2</sub></b>	<b>D<sub>3</sub></b>	<b>D<sub>4</sub></b>	<b>D<sub>5</sub></b>
<b>1</b>	1	2	3	4	5
<b>2</b>	2	4	6	8	10
<b>3</b>	3	6	9	12	15
<b>4</b>	4	8	12	16	20
<b>5</b>	5	10	15	20	25
<b>6</b>	6	12	18	24	30
<b>7</b>	7	14	21	28	35
<b>8</b>	8	16	24	32	40
<b>9</b>	9	18	27	36	45
<b>10</b>	10	20	30	40	50
<b>11</b>	11	22	33	44	55
<b>12</b>	12	24	36	48	60
<b>13</b>	13	26	39	51	65
<b>14</b>	14	28	42	56	70
<b>15</b>	15	30	45	60	75
<b>16</b>	16	32	48	64	80
<b>17</b>	17	34	51	68	85
<b>18</b>	18	36	54	72	90
<b>19</b>	19	38	57	76	95
<b>20</b>	20	40	60	80	100
<b>21</b>	21	42	63	84	105
<b>22</b>	22	44	66	88	110
<b>23</b>	23	46	69	92	115
<b>24</b>	24	48	72	96	120
<b>25</b>	25	50	75	100	125

## Riska kategorija

Punkti MR	Secinājumi	Skaidrojums
Zemāk par 10	Zems risks	Blakusparādības ir paredzētas medikamentu lietošanas instrukcijā
11-40	Vidējs risks	Neliela ietekme, kas nerada bīstamību veselībai
41-70	Augsts risks	Būtiska ietekme uz funkcionalitāti, drošību un veselību
71 un augstāk	Kritisks (kategoriski nepieļaujams) risks	Darbspēju zudums, kritisks stāvoklis vai nāve

Novērtēšanai ieteicams izmantot vēsturiskus datus, līdzīgus procesus un produktus. Kopējo riska pakāpi MR nosaka pēc formulas  $MR = E \cdot P \cdot D$ , to lieto ražošanas procesa analīzei etapu un/vai kritisko parametru noteikšanai, iekārtu vai objektu novērtēšanai un validēšanas procesiem. Fenibuta (AFV) ražotnes risku novērtējums ir apskatāms 4. tabulā.

4. tabula

## Fenibuta (AFV) ražotnes risku novērtējums

Nr.	Risks	Cēlonis	Potenciālās sekas	E	P	D	Kopējā riska pakāpe $MR=ExPxD$	Komentāri
<b>R4</b>	Izejvielu sagatavošana: 1. svēršana, 2. sijāšana.	Izejvielu sajaukšana (mix-up), transportējot ražošanas zonā.	AFV neatbilstība kvalitātes specifikācijas prasībām, ietekmē GZF kvalitāti.	4	2	2	16	Var radīt nopietnus draudus funkcionalitātei/kvalitātei, dubultkontroles ieviešana.
<b>R5</b>	Ražošanas posms: attīrīšana ar ogli.	Novirze no tehnoloģisko parametru prasībām.	AFV neatbilstības kvalitātes specifikācijas prasībām	3	2	2	12	Būtiski ietekmē pacientu. CAPA – automatizācija (automātiska SAA

Nr.	Risks	Cēlonis	Potenciālās sekas	E	P	D	Kopējā riska pakāpe MR=ExPxD	Komentāri
		(temperatūra, laiks) iekārtas/sistēmas kļūmes dēļ.	(piemaisījumi), ietekmē GZF kvalitāti.					padeve reaktora apvalkā).
<b>R6</b>	Ražošanas posms: kristalizācija.	Novirze no tehnoloģisko parametru prasībām (temperatūra, laiks) iekārtas/sistēmas kļūmes dēļ.	AFV neatbilstības kvalitātes specifikācijas prasībām (kristālu neatbilstība), ietekmē GZF kvalitāti	3	3	2	18	Būtiski ietekmē pacientu. CAPA – automatizācija (automātiska SAA padeve reaktora apvalkā)
<b>R7</b>	Ražošanas posms: žāvēšana.	Ražošanas parametru (temperatūra, masas zudumi žāvējot) iekārtas/sistēmas kļūmes dēļ. Neefektīva žāvēšana.	AFV kvalitātes neatbilstība specifikācijas prasībām. AFV turpmākas apstrādes neiespējamība.	2	3	2	12	Būtiski ietekmē pacientu, risks var atkārtoties, nepieciešamas CAPA darbības – automatizācija (automātiska SAA padeve žāvētavas apvalkā).
<b>R13</b>	Iekārtu tīrīšana.	Neefektīva iekārtu tīrīšanas procedūra.	AFV kontaminācija ar tīrīšanas līdzekli vai citu substanci.	3	3	2	18	Būtiski ietekmē pacientu. CAPA – iekārtu tīrīšanas efektivitātes uzlabošanai nodrošināt ar CIP (clean-in-place)

Nr.	Risks	Cēlonis	Potenciālās sekas	E	P	D	Kopējā riska pakāpe MR=ExPxD	Komentāri
								automātisko iekārtu.
		Neefektīva tīro telpu tīrīšanas procedūra	AFV mikrobioloģiskais piesārņojums un kroskontaminācija.	3	2	2	12	Būtiski ietekmē pacientu. Tika izstrādāts tīrīšanas pamatojums, procedūra, tika paveikta tīrīšanas validācija. Pastiprināt mikrobioloģisko kontroli pēc iekārtu un telpu tīrīšanas.

Noofen (GZF) (250 mg un 500 mg kapsulas, 100 mg un 500 mg pulveris, 250 mg tabletes) ražotnes risku novērtējums ir apskatāms 5. tabulā.

5. tabula

#### Noofen (GZF) ražotnes risku novērtējums

Nr.	Risks	Cēlonis	Potenciālās sekas	E	P	D	Kopējā riska pakāpe MR=ExPxD	Komentāri	
<b>R20</b>	Izejvielu uzglabāšana noliktavā.	Novirzes no parametru (temperatūra, relatīvais mitrums) prasībām.	GZF stabilitātes pazemināšana, neatbilstība kvalitātes specifikācijas prasībām.		2	2	3	12	Paredzēt noliktavā automātisku monitoringa sistēmu, parametru novērošanai (temperatūra;

Nr.	Risks	Cēlonis	Potenciālas sekas	E	P	D	Kopēja riska pakāpe MR=ExPxD	Komentāri
								relatīvais mitrums).
R22	Piegāde ražošanas zonā.	Izejvielu sajaukšana (mix-up).	GZF neatbilst pēc sastāva.	5	2	2	20	Nodrošināt dubultkontoli .
		Drukātu iepakojuma materiālu sajaukšana (mix-up).	Produktu sajaukšana (mix-up).	5	2	2	20	Nodrošināt dubultkontoli .
R27	Iekārtu dīkstāve.	Nepareiza glabāšana starp kampaņām.	Iekārtu kontaminācija, kroskontaminācija.	3	2	3	18	Izstrādāt tīrīšanas validācijas pieeju iekārtu uzglabāšanas termiņus starp ražošanas kampaņas.
R33	Ražošanas plānošana.	Vienlaicīga dažādu produktu ražošana.	Kroskontaminācija, produktu/ izejvielu sajaukšana (mix-up).	5	2	2	20	CAPA – kodu ģenerēšanas tehniskais risinājums dubultkontroles nodrošināšanai (programma, skeneris).

Nr.	Risks	Cēlonis	Potenciālas sekas	E	P	D	Kopēja riska pakāpe MR=ExPxD	Komentāri
R34	Izejvielu sagatavošana.	Izejvielu sajaukšana (mix-up).	GZF nekorekts sastāvs un sērijas lielums.	5	2	2	20	Nodrošināt dubultkontrol i.
R44	GZF glabāšana noliktavā.	Glabāšanas apstākļi noliktavā neatbilst prasībām.	Ietekmē produkta stabilitāti.	2	3	2	12	Nodrošināt nolikavas telpas ar automātisku monitoringa sistēmu.

6. tabula

**Fenibuta (AFV) un Noofen (GZF) risku minimizācijas programma**

Risks	MR=ExPx D	Riska kategorija	Minimizācijas programma		
			Pasākums	Struktūrvienība	Izpildes termiņš
<b>R4. Izejvielu sagatavošana:</b> Izejvielu sajaukšana (mix-up), transportējot ražošanas zonā.	16	Vidējs	Dubultkontroles ieviešana (dokumentācijas aktualizēšana).	Ražošanas departaments; noliktava.	3 mēneši.
<b>R5. Ražošanas posms – attīrīšana ar ogli:</b> Atkāpe no tehnoloģisko parametru prasībām (temperatūra, laiks) iekārtas/sistēmas kļūmes dēļ.	12	Vidējs	Automatizācija – automātiskā siltuma/aukstuma aģenta padeve reaktora apvalkā.	Tehniskais departaments; ražošanas departaments.	1 gads.
<b>R6. Ražošanas posms – kristalizācija:</b>	18	Vidējs	Automatizācija – automātiskā siltuma/	Tehniskais departaments	1 gads.

Risks	MR=ExPxD	Riska kategorija	Minimizācijas programma		
			Pasākums	Struktūrvienība	Izpildes termiņš
Atkāpe no tehnoloģisko parametru prasībām (temperatūra, laiks) iekārtas/sistēmas kļūmes dēļ.			aukstuma aģenta padeve reaktora apvalkā.	s; ražošanas departaments.	
<b>R7. Ražošanas posms – žāvēšana:</b> Ražošanas parametru (temperatūra, masas zudumi žāvējot) iekārtas/sistēmas kļūmes dēļ. Neefektīva žāvēšana.	12	<b>Vidējs</b>	Automatizācija – automātiskā siltuma/aukstuma aģenta padeve žāvētavas apvalkā.	Tehniskais departaments; ražošanas departaments.	1 gads.
<b>R13. Iekārtu tīrīšana:</b> Neefektīva iekārtu tīrīšanas procedūra	18	<b>Vidējs</b>	Iekārtu tīrīšanas efektivitātes uzlabošanai nodrošināt ar CIP (clean-in-place) automātisko iekārtu. Iekārtu tīrīšanas validācijas aktualizēšana	Tehniskais departaments; ražošanas departaments; validācijas grupa	1 gads.
Neefektīva tīro telpu tīrīšanas procedūra	12	<b>Vidējs</b>	Pastiprināt mikrobioloģisko kontroli pēc iekārtu un telpu tīrīšanas. Aktualizēt iekārtu tīrīšanas validāciju	Mikrobioloģiskā laboratorija; ražošanas departaments;	6 mēneši (saskaņā ar ražošanas plānu).

Risks	MR=ExPx D	Riska kategorija	Minimizācijas programma		
			Pasākums	Struktūrvienība	Izpildes termiņš
				validācijas grupa	
<b>R20. Izejvielu uzglabāšana noliktavā:</b> Novirzes no parametru (temperatūra, relatīvais mitrums) prasībām	12	<b>Vidējs</b>	Ieviest noliktavā automātisku monitoringa sistēmu, parametru novērošanai (temperatūra; relatīvais mitrums). Veikt automātiskas monitoringa sistēmas kvalifikāciju.	Tehniskais departaments; noliktava; validācijas grupa	6 mēneši.
<b>R22. Piegāde ražošanas zonā:</b> Izejvielu sajaukšana (mix-up).	20	<b>Vidējs</b>	Nodrošināt dubultkontoli	Ražošanas departaments; noliktava.	3 mēneši.
Drukātu iepakojuma materiālu sajaukšana (mix-up).	20	<b>Vidējs</b>	Nodrošināt dubultkontoli.	Ražošanas departaments; noliktava.	3 mēneši.
<b>R27. Iekārtu dīkstāve:</b> Nepareiza glabāšana starp kampaņām.	18	<b>Vidējs</b>	Izstrādāt tīrīšanas validācijas pieeju iekārtu uzglabāšanas termiņus starp ražošanas kampaņas.	Validācijas grupa	1 gads (saskaņā ar ražošanas plānu).
<b>R33. Ražošanas plānošana:</b> Vienlaicīga dažādu produktu ražošana (mix-up).	20	<b>Vidējs</b>	Kodu ģenerēšanas tehniskais risinājums	Informācijas tehnoloģiju	1 gads (saskaņā ar

Risks	MR= ExpX D	Riska kategorija	Minimizācijas programma		
			Pasākums	Struktūrvie nība	Izpilde s termiņ š
			(programma, skeneris).	departament s; ražošanas departament s	ražošan as plānu).
<b>R34. Izejvielu sagatavošana:</b> Izejvielu sajaukšana (mix-up).	20	<b>Vidējs</b>	Nodrošināt dubultkontroli.	Noliktava; ražošanas departament s.	3 mēneši.
<b>R44. Glabāšana noliktavā:</b> Glabāšanas apstākļi noliktavā neatbilst prasībām.	12	<b>Vidējs</b>	Nodrošināt noliktavas telpas ar automātisku monitoringa sistēmu. Veikt automātiskas monitoringa sistēmas kvalifikāciju.	Tehniskais departament s; noliktava; validācijas grupa	6 mēneši

Fenibuta (AFV) un Noofen (GZF) risku novērtējuma rezultātā kopā tika identificēti 48 potenciālie riski, no tiem 18 riski attiecās uz Fenibuta (AFV) ražošanu: 12 zemās pakāpes un 5 vidējās pakāpes riski. 30 riski sasitāmi ar Noofen (GZF) ražošanu: 24 zemās pakāpes un 6 vidējās pakāpes riski. Rakstā autore atspoguļo tikai vidējās pakāpes riskus, kam arī ir izstrādāta minimizācijas programma. Pēc šīs programmas izpildes risku novērtējumu nepieciešams pārskatīt.

### Secinājumi un priekšlikumi

Pētnieciskā darba ietvaros izvirzītie uzdevumi ir izpildīti. Autoresprāt uzņēmuma kvalitātes vadības sistēmas darbojas efektīvi, ietverot procesu un procedūru novērtējumu, dokumentācijas pārvaldību, riska vadību un citus kvalitātes vadības elementus.

Uzņēmums sistemātiski strādā pie kvalitātes, darba un vides risku identificēšanas un kontroles, lai novērstu risku un negadījumu varbūtību, kas var ietekmēt produktu kvalitāti un drošību, pacientu un darbinieku dzīvi un veselību.

Pamatojoties uz autores veikto Fenibuta (AFV) un Noofen (GZF) risku novērtējumu, tika identificēti 48 potenciālie riski.

Vidējas pakāpes riskiem ir izstrādāta minimizācijas programma, lai novērstu/mazinātu negatīvo ietekmi, ko tie varētu radīt. Tas ir būtiski, lai uzņēmums saglabātu ilgtspējīgu darbību un sasniegt savus mērķus, minimizējot iespējamus zaudējumus, problēmas un novērstu negatīvu ietekmi uz pacientu dzīvi.

Pētījumā iegūtie secinājumi veido pamatu turpmākajiem soļiem, kas sekmētu uzņēmuma ilgtspējīgu attīstību un veiksmīgu konkurētspēju tirgū.

#### **Izmantotā literatūra**

1. Hamid, A., Long, M., Baseman, H., S. 2013. Risk Management Applications in Pharmaceutical and Biopharmaceutical Manufacturing. Hoboken: John Wiley & Sons, pp. 20–27.
2. EudraLex. 2011. The Rules Governing Medicinal Products in the European Union. EU Guidelines to Good Manufacturing Practice. Medicinal Products for Human and Veterinary Use. Part III. Quality Risk Management (ICH Q9), Vol. 5.
3. ICH guideline Q9 (R1) on quality risk management. Iegūts no: [https://health.ec.europa.eu/system/files/2023-10/mp\\_ich\\_q9guideline-ra\\_en.pdfv](https://health.ec.europa.eu/system/files/2023-10/mp_ich_q9guideline-ra_en.pdfv) [sk. 26.09.2023.].
4. What Is GxP? Iegūts no: <https://www.qualifyze.com/resources/blog/what-is-gxp/> [sk. 23.12.2023.].

# KLASISKI FERMENTĒTĀ KIMCHI “SPICY” UN REDĪSU KIMCHI “KRAUKŠĶĪGAIS DAIKONS” FIZIKĀLI-KĪMISKIE RĀDĪTĀJI UN TO IZMAIŅAS FERMENTĀCIJAS PROCESA LAIKĀ

## PHYSICO-CHEMICAL INDICATORS OF CLASSICALLY FERMENTED KIMCHI “SPICY” AND RADISH KIMCHI “CRISPY DAIKON” AND THEIR CHANGES DURING THE FERMENTATION PROCESS

Jeļena Pīsarjonoka

*Kimchi*, fermentācija, fizikāli-kīmiskie, mikrobioloģiskie rādītāji

### IEVADS

Mūsdienās patērētāji arvien vairāk izvēlas fermentētus produktus kā piedevas pie pamatēdiena, piešķirot tam patīkamu un izcilu garšu, tai pašā laikā daudzi patērētāji lieto fermentēto pārtiku, lai uzlabotu gremošanas sistēmas darbību un veselību kopumā. Plaši tiek iegādāta pašmāju uzņēmumu saražotā, fermentētā produkcija, bet veikalu plauktos ir arī ļoti daudz sastopama ārzemju produkcija, kā rezultātā tomēr daudzi izvēlas pirkt nevis Latvijā ražotus produktus, bet tādu pašu produkciju no cita ārzemju ražotāja. Viens no tādiem produktiem ir asi fermentētie kāposti, Dienvidkorejas tradicionālais ēdiens (uzkoda) – Kimchi.

Fermentētie produkti tiek iegūti pienskābās rūgšanas procesā, kā rezultātā produkts iegūst izteiktas sensorās īpašības, kuras rodas produktā esošo mikroorganismu darbības rezultātā. Kimchi ir tradicionāls ēdiens Āzijā, konkrētāk, Dienvidkorejā un Ziemeļkorejā, atšķiras tikai gatavošanas process, mainot izejvielas un to apstrādi, var iegūt dažādus Kimchi veidus. Tradicionālas izejvielas Kimchi ražošanas tehnoloģijā ir Napa (Ķīnas) kāposts un piedevas (čili pipars, zaļie lociņi, sīpolu sula, ķiploki un ingvers). Kimchi izceļas ar savu garšu kā skābu, saldu un asu. Kimchi var lietot ar dažādiem ēdieniem vai vienkārši kā uzkodu, bet produkts lielākoties ir ieteicams patērētājiem, kuri var uzturā lietot asus ēdienus. Korejiešu fermentētie pārtikas produkti efektīvi samazina sirds un asinsvadu un hronisku vielmaiņas slimību risku, piemēram, imūnsistēmas regulēšanu, atmiņas uzlabošanu, aptaukošanu, diabētu un augstu asinsspiedienu (Park et al., 2014). Līdz ar to var secināt, ka fermentētie ēdieni visā pasaulē ne tikai bagātina mūsu pusdienu galdu ar izcilu garšu, aromātu un uzturvērtību, bet arī fermentācijā iesaistītie mikroorganismi un to izdalītie metabolīti būtiski ietekmē cilvēka veselību. Kimchi ieguvumi veselībai un produkta kvalitātei ir atkarīgi no tā izejvielām, fermentācijas apstākļiem un fermentācijā iesaistītām pienskābes baktērijām.

### LITERATŪRAS APSKATS

Mūsdienās Latvijas tirgus arvien biežāk sāk paplašināties ar jaunu pārtikas produktu klāstu, uzņēmumi aktīvi ražo inovatīvus un specifiskus produktus, lai patērētājiem būtu lielāka interese par uzņēmuma produkciju, tādējādi piesaistot arī cittautu kultūras patērētājus. Fermentētos kāpostus *Kimchi* uz do to momentu piedāvā uzņēmumi SIA “Dimdiņi”, skat. 1.attēlu un SIA “Kale Latvia Organic”, skat. 2. attēlu.



1. att. Fermentēti dārzeņi “Kimchi”<sup>1</sup>



2. att. Fermentēti lapu kāpostu *Kimchi*<sup>2</sup>

2018. gadā Latvijas uzņēmums SIA “Dimdiņi” paziņoja par jauna produkta klāstu un šī ziņa uzreiz iekaroja daudzus patērētājus, kuriem garšo asi, pikanti un fermentēti produkti. Analizējot *Kimchi* ražošanu, tika konstatēts, ka tikai divi Latvijas uzņēmumi šobrīd aktīvi ražo un pārdod šāda veida produkciju, pārējais, kas sastopams Latvijas veikalu plauktos ir ievests no ārzemēm.

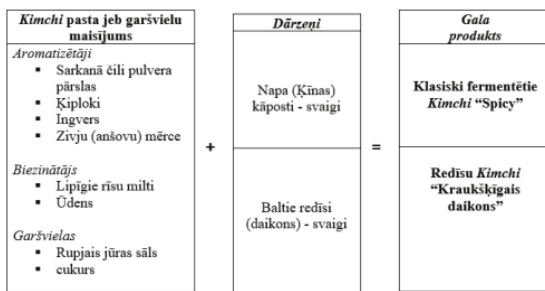
Rodas jautājums, kāpēc šāda veida produkts ir nepieciešams mūsu veikala plauktos, ar ko autores ražotais produkts būtu tik īpašs? Protams, ka viens no galvenajiem kritērijiem ir īpatnējā garša, bet vissvarīgākais ir tas, ka produkts ir bagāts ar vitamīniem, funkcionālām un bioloģiski aktīvām vielām, produkts arī ļoti labi ietekmē gremošanas sistēmu. Tā kā *Kimchi* ir gatavots uz sarkano piparu bāzes, līdz ar to var secināt, ka produktā ir sastopams C vitamīns lielākās devās nekā, piemēram, ābolos, mandarīnos utt. Kā arī asajos piparos ir E vitamīns, kurš paralēli novērš C vitamīna oksidēšanos, līdz ar to *Kimchi* ieteicams lietot vairāk ziemas periodā, kad šis vitamīns trūkst visvairāk. Pēdējo desmit gadu laikā *Kimchi* ir ieguvis globālu atzinību kā veselīgs, probiotisks produkts. Tas satur vērtīgu pienskābes baktēriju avotu, tam ir lieliska antioksidācijas un pretvēža iedarbība, kā arī tas palīdz novērst novecošanos.

Lai saražotu abu veidu *Kimchi* un izpētītu fizikāli-ķīmiskos un mikrobioloģiskos rādītājus autors izstrādāja receptūru, pamatojoties uz 1 kg galvenās izejvielas (Ķīnas kāpostu un daikona). Receptūras sastāvā neietilpst sāls daudzums, klasiski fermentētā *Kimchi* “Spicy” sastāvā, jo sāls tiek izmantots tikai kāpostu lapu ierīvēšanai, bet tai pašā laikā ņemts vērā rēķinot uzturvērtību.

Sastāvdaļas abu *Kimchi* ir gandrīz identiskas, tikai dažas izejvielas netiek pievienotas redīsu *Kimchi* gatavošanas laikā. *Kimchi* ražošanas procesā tiek izmantotas izejvielas, kuras veido pastu jeb garšvielu maisījumu, un pamatkomponenti: Ķīnas kāposts vai daikons, skat. *Kimchi* sastāva shēmu (3. att.).

<sup>1</sup> Kimchi fermentēti [tiešsaiste] [skatīts 10.10.2020]. Pieejams: <https://dimdini.lv/lv/produkcija/p18722/KIMCHI-fermenteti>

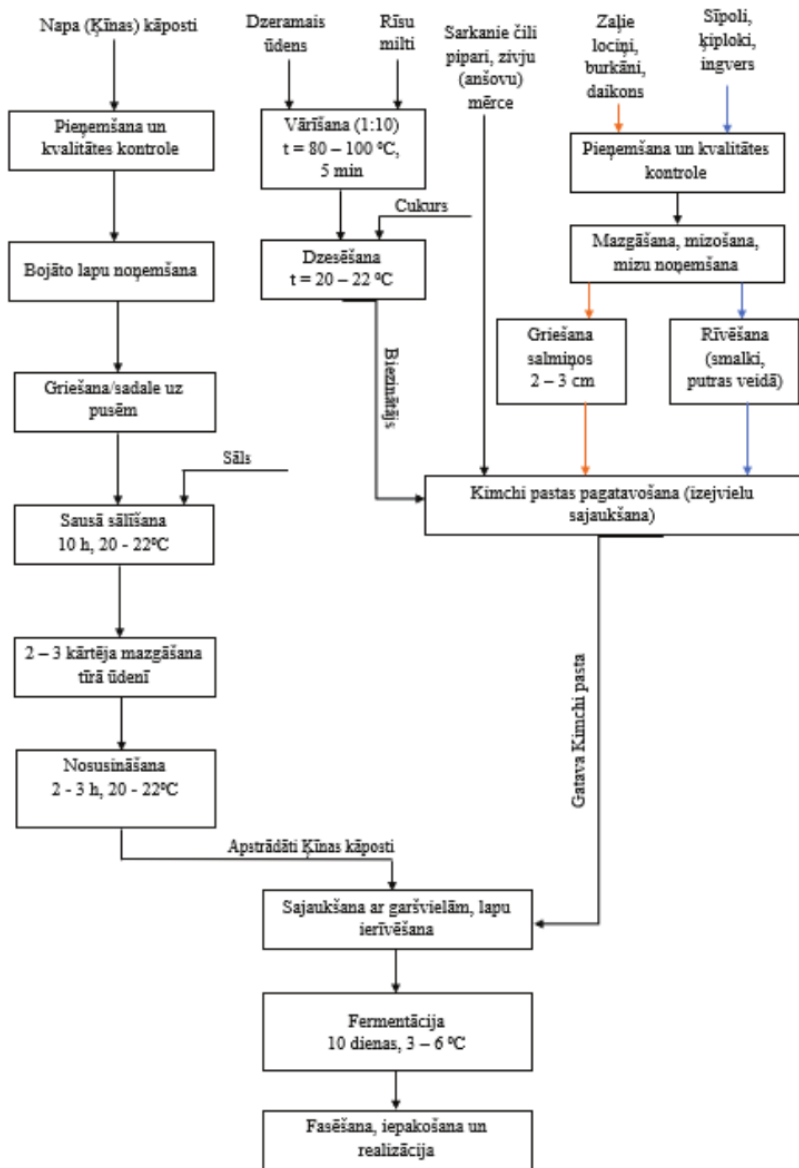
<sup>2</sup> Kimchi, Kale [tiešsaiste] [skatīts 02.01.2022]. Pieejams: <https://kale.lv/product-category/kimchi/>



3. att. *Kimchi* sastāvs

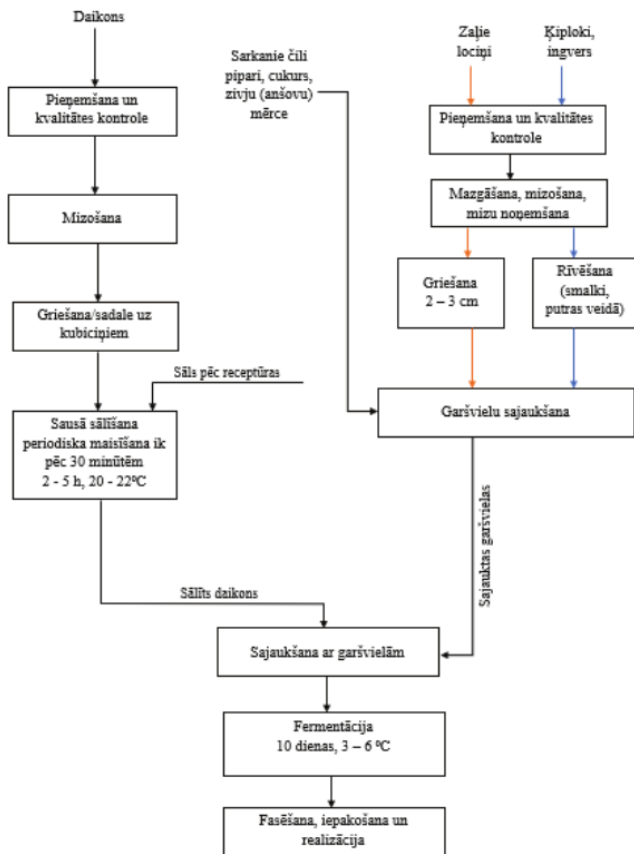
Papildus katram *Kimchi* veidam pie *Kimchi* pastas pievienos burkānus un daikonu, lai piešķirtu specifiskāku garšu.

Klasiski fermentēto *Kimchi* "Spicy" ražošanas procesi ietver sevī Ķīnas kāpostu pirmapstrādi, sagatavošanu, sāļšanu, garšvielu maisījuma (*Kimchi* pastas) pagatavošanu un fermentāciju. Visā ražošanas procesā tiek kontrolēti tehnoloģiskie parametri un kvalitātes rādītāji. Klasiski fermentēto *Kimchi* "Spicy" tehnoloģisko procesu plūsmas shēma ir atspoguļota 4. attēlā. Abu veidu *Kimchi* iespējams fermentēt divos dažādos veidos: 5 dienas 20 – 22 °C temperatūrā vai līdz 20 dienām < 5 °C temperatūrā, istabas temperatūras intervālā fermentācijas procesā var veidoties dažādu veidu baktērijas, tai skaitā patogēnās, bet, ja izmanto fermentāciju zemākās temperatūrās patogēno mikroorganismu skaits tiek minimizēts, tā iespējamība ir zemāka (*Journal of Food Protection Trends, 2020*). Līdz ar to par fermentācijas temperatūru tiek izvēlēts režīms no 3 – 6 °C temperatūra, lai nerastos nevēlams mikrobioloģiskais piesārņojums. Fermentācijas ilgums var atšķirties, jo jāseko līdzi skābuma izmaiņām, lai atbilstu pH līmenis, savādāk produkta garša un konsistence nebūs pietiekama.



4. att. Klasiski fermentētā *Kimchi* “Spicy” tehnoloģiskā procesa plūsmas shēma

Redīsu *Kimchi* “Kraukšķīgais daikons” pēc tehnoloģijas tiek iegūts līdzīgi kā 1.16. attēlā norādītajos procesos, tikai *Kimchi* pastas gatavošanā nav iekļauti rīsu milti, precīza tehnoloģiskā plūsmas shēma atspoguļota 5. attēlā.



5. att. Redīsu *Kimchi* “Kraukšķīgais daikons” tehnoloģiskā procesa plūsmas shēma

Vissvarīgākā kontrole ir fermentācijās procesā, lai nerastos masas pārkarsums un neattīstītos nelabvēlīgais mikrobioloģiskais piesārņojums. Fermentācijas procesu var veikt arī 2 mēnešus 3 - 6 °C temperatūrā, lai iegūtu dziļi fermentētu gala produktu.

## EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Eksperimentālās daļas mērķis bija saražot klasiski fermentēto *Kimchi* “Spicy” un redīsu *Kimchi* “Kraukšķīgais daikons”. Lai sasniegtu mērķi, tika izvirzīti šādi darba uzdevumi:

- pagatavot produktus pēc izstrādātās receptūras ar dažādiem sāļšanas un fermentācijas

nosacījumiem;

- refraktometriski noteikt sāļiem Napa kāpostiem sāls saturu;
- kontrolēt produktiem sāls saturu un pH fermentācijas laikā;
- veikt mikrobioloģisko kontroli fermentācijas laikā;
- noteikt gatavo produktu fizikāli-ķīmiskos rādītājus;
- veikt gatavo produktu sensoro novērtēšanu.

Saskaņā ar izstrādāto receptūru (skat. 1. tabulu), tika pagatavoti divu veidu klasiski fermentētā Kimchi “Spicy” ar dažādām sāļšanas metodēm – sausā sāļšana un sāļšana sāls šķīdumā, un redīsu Kimchi “Kraukšķīgais daikons”. Sākumā tika sagatavotas visas izejvielas, nomazgātas, nosvērtas un nomizotas.

1. tabula

### Klasiski fermentētā *Kimchi* “Spicy” receptūra

Izejvielas	Sausā sāļšana	Mitrā sāļšana
Ķīnas kāposti I šķira	2140 g	1625 g
Sīpoli	85 g	80 g
Burkāni	200 g	200 g
Zaļie lociņi	80 g	80 g
Daikons	200 g	200 g
Ķiploki	70 g	75 g
Ingvers	20 g	20 g
Sarkanie čili pipari (pārsļveida)	400 g	380 g
Cukurs	60 g	60 g
Rīsu milti	45 g	40 g
Zivju mērce	100 mL	100 mL

Sausā sāļšanā tika izmantoti 500 g sāls katras Ķīnas kāpostu lapas ierīvēšanai, un mitrai sāļšanai tika izmantots aptuveni 4 L attīrīts ūdens, kurā izšķīdināti 500 g sāls. Kopējais sāļšanas laiks bija 2 stundas, sāls vannā tika noteikts sāls saturs procentos ar rokas refraktometru.

Rīsu pastas pagatavošanai tika izmantoti 450 mL ūdens, kas tika uzvārīts un pievienoti rīsu milti un cukurs. Visu maisījumu uzvāra, līdz viss sabiezē un tad atdzesē līdz istabas temperatūrai, atdzesētai masai pievieno sagatavotās čili pārslas, sasmalcinātos ķiplokus, sīpolus, ingveru, sarīvētos burkānus, daikonu un sagrieztus zaļos lociņus un zivju mērci, visu kārtīgi samaisa, līdz iegūst viendabīgu *Kimchi* pastu, skat. 6. attēlu.



6. att. *Kimchi* pasta

Tā kā tika izmantoti divu dažādu veidu Ķīnas kāposti, tika izvēlēts veikt divas dažādas sāļšanas metodes, lai izvērtēto sensori iegūtos gala produktus, skat. 7.attēlu. Iegūtos gala produktus sadalīju dažādos iepakojumos uz dažādām fermentācijas metodēm (temperatūras nosacījumiem: istabas un ledusskapī pie 3,9 °C temperatūras), kontrolējot visā fermentācijas laikā pH un *Kimchi* sensoros rādītājus.



7. att. Ķīnas kāpostu mazgāšana un sāļšana

Sāļjuma koncentrācija tika kontrolēta ar rokas refraktometru, lai noteiktu kāda sāls masas daļa ir sāls vannā, skat. 5.4. attēlu, NaCl masas daļa sastādīja aptuveni 8.6 %. Pēc 2 stundu sāļšanas tika veikta kārtīga skalošana, lai atdalītu sāli, Ķīnas kāposti, kuriem tika veikta sausā sāļšana tika veikta 4 kārtīga mazgāšana, bet tie kas sāļjumā 3 kārtīga mazgāšana ar ūdeni.

Kārtīgi nomazgātus, izskatolotus kāpostus atstāju uz 1 stundu notecināt, lai atdalītu lieko ūdeni, skat. 8. attēlu.

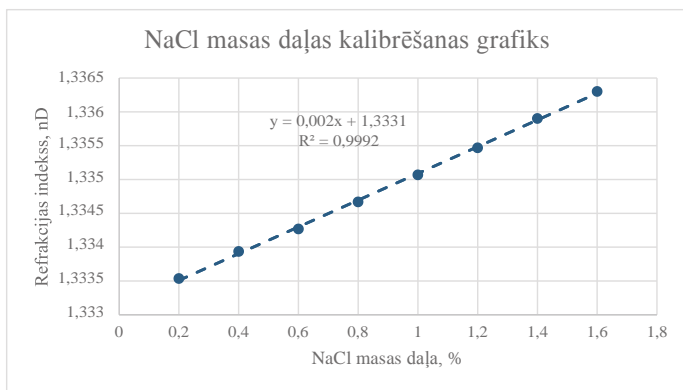


8. att. Ķīnas kāposti pēc sāļšanas un mazgāšanas

Vizuāli novērtējot Ķīnas kāpostus pēc katras sāļšanas, var secināt, ka sausā sāļšanā kāposti bija ļoti elastīgi un kārtīgi dehidratēti, bet pēc sāļjuma lapas nebija tik elastīgas, bet tai pašā laikā dehidratācija notika, bet ne tik izteikti kā pēc sausās sāļšanas. No katra sāļšanas veida tika paņemts paraugs, lai noteiktu cik palika sāls pēc skalošanas, sāls masas daļa tika noteikta ar rokas refraktometru un digitālo refraktometru, lai aprēķinātu sāls masas daļu pēc kalibrēšanas grafika, tika nosvērti 10 g parauga un atšķaidīti 20 g destilētā ūdeni, kārtīgi samaisīti un atstāti uz 20 minūtēm, lai sāls difundētu (izšķīstu) ūdeni un iegūtu pilnvērtīgus rezultātus.

Pēc testēšanas rezultātiem tika noteikts, ka pēc skalošanas sāls saturs ar rokas refraktometru sastādīja, Ķīnas kāpostiem pēc sausās sāļšanas, aptuveni 0.7 %, bet refrakcijas skaitlis/indeks (nD) 1.3345. Turpretī Ķīnas kāpostiem pēc sāļšanas sāls vannā (mitrā sāļšana) aptuveni 0.3 %, bet refrakcijas skaitlis/indeks 1.3337.

Nosakot sāls saturu ar rokas refraktometru iegūst diezgan neprecīzus rezultātus, aptuvenos, līdz ar to, lai precizētu sāls saturu Ķīnas kāpostos pēc katras sāļšanas metodes un skalošanas tika pagatavoti sāls šķīdumi ar dažādām koncentrācijām, no 0.2 līdz 1.6 %, lai aprēķinātu pēc refrakcijas skaitļiem, pamatojoties uz kalibrēšanas grafiku. Pamatojoties uz refrakcijas indeksa iznākumu pie atbilstošās NaCl šķīduma koncentrācijas tika konstruēts kalibrēšanas grafiks, lai pēc taisnes vienādojuma aprēķinātu sāls saturu testējamos paraugos.



9. att. NaCl šķīduma masas daļas koncentrācijas kalibrēšanas grafiks

Pēc taisnes vienādojuma  $y = 0.002x + 1.3331$  tika aprēķināts atlikušais sāls saturs Ķīnas kāpostos pēc sausās sāļšanas, pamatojoties uz refrakcijas indeksu – 1.3345, bet Ķīnas kāpostos pēc sāļšanas ūdens vannā, pamatojoties uz refrakcijas indeksu – 1.3337.

$$1.3345 = 0.002x + 1.3331, x = 0.7, \text{ tātad sāls saturs ir } 0,7 \text{ \%}.$$

$$1.3337 = 0.002x + 1.3331, x = 0.3, \text{ tātad sāls saturs ir } 0.3 \text{ \%}.$$

Kopsavilkumā var secināt, ka lielāks sāls saturs ir pēc sausās sāļšanas, jo sāls ļoti labi difundē Ķīnas kāpostu lapās, bet pēc sāļšanas sāls vannā, sāls saturs ir 0.4 % mazāks par sauso sāļšanu. Līdz ar to šis sāls saturs jāņem vērā, lai veiktu korektu *Kimchi* uzturvērtības aprēķinu, norādot atbilstošo, kopējo sāls saturu, kas jākontrolē gala produktā nepārsniedzot normatīvos atrunāto sāls saturu.

Pēc Ķīnas kāpostu sāļšanas un kārtīgas mazgāšanas, izmantojot pagatavoto *Kimchi* pastu, tika iesmērēta katra k eiktu nākamo iegūšanas /ražošanas etapu – fermentāciju, skat.10. attēlu.



10. att. Ķīn ošana fermentācija (ierīvēšana ar *Kimchi* pastu)

Katrs *Kimchi* veids, kurš atšķiras pēc sāļšanas veida, tika salikts četros dažādos traukos, lai veiktu dažāda veida fermentāciju, kā piemēram, atstāt uz 3 dienām sākumā istabas temperatūrā un tad pārlīkt ledusskapī 3.9 °C temperatūrā, bet otru porciju no katra veida uzreiz fermentēt ledusskapī 3.9 °C temperatūrā. Fermentācijas procesa laikā ik pēc 2 – 3 dienām tiek kontrolēts pH un sāls saturs, ņemts paraugs, kuru sagatavo pH un sāls satura izmaiņu testēšanai, skat. 11. attēlu. Skābuma dati (pH) un sāls saturs ir apkopotī 2. tabulā.



sālīšana), kuru sākumā noturēja 6 dienas istabas temperatūrā, sāls saturs ir apmēram 2 %, bet sāls saturs *Kimchi* (sāls vanna), kuru arī noturēja 6 dienas istabas temperatūrā ir apmēram 1.5 %, *Kimchi* (sāls vanna), kuru fermentēja visu laiku 3.9 °C temperatūrā ir apmēram 2.5 %, bet *Kimchi* (sausā sālīšana) ir apmēram 1.6 %. Lai iegūtu precīzāku sāls saturu, aprēķina pēc kalibrēšanas grafika vienādojuma, pamatojoties uz refrakcijas indeksa vidējiem rezultātiem.

Pēc taisnes vienādojuma  $y = 0.002x + 1.3331$  aprēķina katram *Kimchi* sāls saturu. *Kimchi* (sausā sālīšana) istabas temperatūrā:  $1.3365 = 0.002x + 1.3331$ , tātad sāls saturs ir 1.7%, *Kimchi* (sāls vannā) istabas temperatūrā:  $1.3352 = 0.002x + 1.3331$ , tātad sāls saturs ir 1.05 %, *Kimchi* (sausā sālīšana) ledusskapī 3.9 °C temperatūrā:  $1.3357 = 0.002x + 1.3331$ , sāls saturs ir 1.3 %, bet *Kimchi* (sāls vannā) ledusskapī 3.9 °C temperatūrā:  $1.3375 = 0.002x + 1.3331$ , tātad sāls saturs ir 2.2 %.

Fermentācijas procesa beigas ir 24. diena, kuras laikā tika veikta sāls satura noteikšana, pH noteikšana un titrējamo skābumu noteikšana.

Izvērtējot iegūtos datus pēc rokas refraktometra, tika izsecināts, ka sāls saturs paaugstinās, līdz ar to bija nepieciešams konstruēt atjaunotu NaCl kalibrēšanas grafiku, palielinot NaCl koncentrāciju, lai iegūtu precīzākus rezultātus. Pēc konstruētā grafika, ieguva taisnes vienādojumu  $y = 0.0017x + 1.333$ , pēc kura aprēķina katram *Kimchi* sāls saturu. *Kimchi* (sausā sālīšana) istabas temperatūrā:  $1.3377 = 0.0017x + 1.333$ , tātad sāls saturs ir 2.76 %, *Kimchi* (sāls vannā) istabas temperatūrā:  $1.3367 = 0.0017x + 1.333$ , tātad sāls saturs ir 2.18 %, *Kimchi* (sausā sālīšana) ledusskapī 3.9 °C temperatūrā:  $1.3387 = 0.0017x + 1.333$ , sāls saturs ir 3.35 %, bet *Kimchi* (sāls vannā) ledusskapī 3.9 °C temperatūrā:  $1.3384 = 0.0017x + 1.333$ , tātad sāls saturs ir 3.18 %.

Redīsu *Kimchi* “Kraukšķīgais daikons” visas izejvielas, tika nomazgātas, nomizotas un sagrieztas, pamatojoties uz 3. tabulā izstrādāto receptūru. Daikons tika sagriezts kubiciņos un sālīts ar 40 g sāls 30 minūtes. Pēc sālīšanas, no daikona masas tika noliets izdalītais ūdens un sajaukts ar garšvielām: sasmalcinātu ingveru, ķiplokiem, sagrieztiem lociņiem, čili pulveri, cukuru un zivju mērces. Pagatavotais *Kimchi* tika sapakots trauciņos, lai uzsāktu fermentāciju. Vienas porcijas fermentācija sākumā notika 2 dienas istabas temperatūrā (pēc tradicionālās *kaktugi* receptes) un tad ievietos ledū C temperatūrā tālākai fermentācijai. Otru *Kimchi* porciju ievietoja uzreiz ledusskapī tu fermentācijas procesā pH izmaiņas un sensorās īpašības.



12. a imchi “Kraukšķīgais daikons” sagatavošana fermentācijai

3. tabula

### Redīsu *Kimchi* “Kraukšķīgais daikons” receptūra

Izejvielas	Daudzums
Daikons	2000 g
Zaļie lociņi	100 g
Ķiploki	70 g
Ingvers	20 g
Sarkanie čili pipari (pārslveida)	70 g
Cukurs	60 g
Sāls	40 g
Zivju mērce	120 mL

Pirms fermentācijas sākuma tika paņemts paraugs uz pH un sāls satura noteikšanu, sāls saturu noteica ar rokas un digitālo refraktometru. Mērījumus veica 0 dienā un ik pēc 2 dienām, visi iegūtie dati (pH un sāls saturu) apkopoti 4. tabulā.

4. tabula

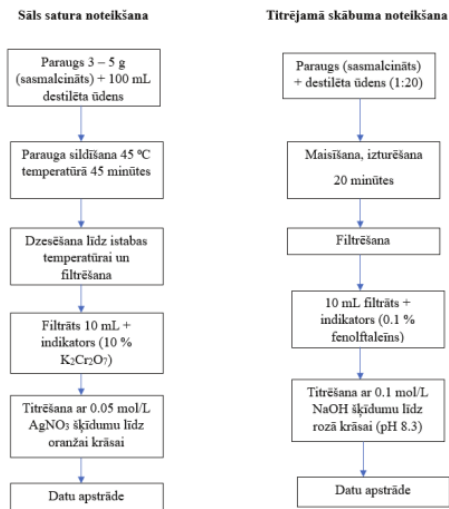
#### Redīsu Kimchi “Krauksšķīgais daikons” fermentācijas procesa kontrole

Fermentācijas veids, laiks	Sāls saturs, %	pH
<i>Redīsu Kimchi (fermentēti 2 dienas istabas temperatūrā)</i>		
0 diena (20 °C)	4.06	5.94
2 diena (20 °C)		5.28
4 diena (20 °C)		5.20
6 diena (20 °C)	2.17	5.11
8 diena (20 °C)		4.80
<i>Redīsu Kimchi (fermentēti ledusskapī 3.9 °C temperatūrā)</i>		
0 diena (3.9 °C)	4.06	5.94
2 diena (3.9 °C)		5.57
4 diena (3.9 °C)		5.46
6 diena (3.9 °C)	1.76	5.02
8 diena (3.9 °C)		4.96

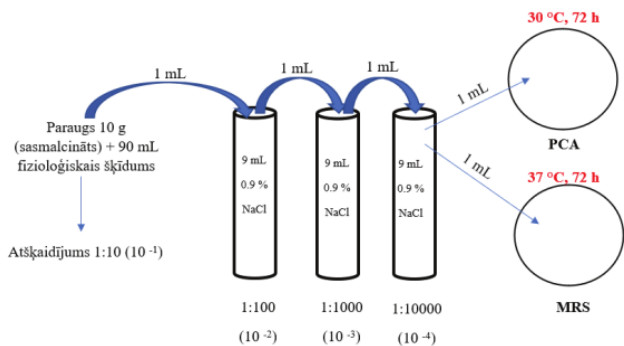
Pamatojoties uz teorijas datiem, zināms, ka redīsu *Kimchi* ideālākais pH līmenis ir 4.2 (Mheen, Tae Ick, 2003), līdz ar to būtu vēlams pagarināt fermentāciju procesu, vairāk par 8 dienām.

Fermentācijas procesa laikā sāls saturs bija paaugstināts, bet tad sāls saturs pakāpeniski samazinājās, izlīdzinājās.

Lai izvērtētu gatavo produktu kvalitātes rādītājus, to atbilstību, noslēdzošajā fermentācijas dienā tika veikta fizikāli-ķīmiskā testēšana (sāls saturs pēc Mora metodes un titrējamais skābums), skat. 13. attēlu, kā arī veikta mikrobioloģiskā testēšana (pienskābes baktēriju identificēšana un kopējo aerobo mikroorganismu skaita noteikšana), skat. 14. attēlu.



13. att. Fizikāli-ķīmiskā testēšanas procesa shēma



14. att. Mikrobioloģiskās testēšanas procesa shēma

5. tabula

Sāls saturs un titrējamā skābuma testēšanas datu apstrādes rezultāti *Kimchi* paraugos

Parauga nosaukums	Sāls saturs					Titrējamais skābums, %				
	masa, g	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>vid.</sub>	%	masa, g	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>vid.</sub>	%
<i>Kimchi</i> (sausā sāļošana) istabas temperatūrā	5.07	2.2	2.3	2.25	1.30	4.14	0.4	0.4	0.4	0.70
<i>Kimchi</i> (sausā sāļošana) ledusskapī 3,9 °C	5.09	2.5	2.5	2.5	1.43	4.16	0.4	0.3	0.35	0.61
<i>Kimchi</i> (sāls vannā) istabas temperatūrā	6.73	2.5	2.5	2.5	1.08	4.08	0.4	0.3	0.35	0.62
<i>Kimchi</i> (sāls vannā) ledusskapī 3,9 °C	5.31	2.5	2.5	2.5	1.37	4.34	0.4	0.4	0.4	0.66
Redīsu <i>Kimchi</i> (fermentēti 2 dienas istabas temperatūrā)	5.01	2.3	2.3	2.3	1.34	4.00	0.3	0.2	0.25	0.45

Redīsu <i>Kimchi</i> (fermentēti ledusskapī 3.9 °C temperatūrā)	5.00	2.5	2.5	2.5	1.37	4.00	0.2	0.3	0.25	0.45
--	------	-----	-----	-----	------	------	-----	-----	------	------

Sāls saturu (%) aprēķina pēc 1. formulas un titrējamo skābumu (%) aprēķina pēc 2. formulas.

$$X = \frac{0.00292 \cdot K \cdot V_{\text{titrētā}} \cdot 100}{V_{\text{pttpt}} \cdot m} \cdot 100, \quad (1)$$

kur: X – sāls saturs paraugā, %;  
0.00292 – NaCl daudzums gramos, kas ekvivalents 1 mL 0.05 mol/L AgNO<sub>3</sub> šķīdumam, g/mL;  
K – 0.05 mol/L AgNO<sub>3</sub> šķīduma titrs, K = 0.1;  
V<sub>titrants</sub> – titrēšanai izlietotais AgNO<sub>3</sub> šķīdums, mL;  
100 – iesvara atšķaidījums, mL;  
V<sub>paraugs</sub> – titrēšanai ņemtais izvilkuma daudzums, mL;  
m – parauga masa, g.

$$TT = \frac{c \cdot V_{\text{titrētā}} \cdot K \cdot V_0 \cdot 100}{m \cdot V_{\text{pttpt}}}, \quad (2)$$

kur: TA – titrējamais skābums, %;  
c – NaOH šķīduma koncentrācija, c = 0.1 mol/L;  
V<sub>titrants</sub> – titrēšanai izlietotais NaOH šķīdums, mL;  
K – pienskābes miliekvivalentais koeficients, K = 0.09;  
V<sub>0</sub> – kopējais parauga tilpums, mL;  
m – parauga masa, g;  
V<sub>paraugs</sub> – parauga tilpums uz titrēšanu, mL.

Izvērtējot 5. tabulas datus, var secināt, ka sāls saturs visos paraugos atbilst, pamatojoties uz kvalitātes rādītājiem, 0.9 – 2.25 %, kā arī titrējamais skābums visos paraugos nepārsniedz 1.5 %.

Kā jau tika minēts iepriekš, paralēli tika ņemti paraugi (kāpostu un redīsu *Kimchi*) uz mikrobioloģisko testēšanu, nosakot pienskābes baktērijas (MRS barotne) un mezofīli aerobo un fakultatīvi anaerobo mikroorganismu skaitu (MAFAM). Paraugus sagatavo atbilstoši mikrobioloģiskās testēšanas procedūrai, uzsējot uz MRS (*de Man, Rogosa, Sharpe agar*) un PCA (*plate Count agar*) barotnes un inkubēti, skat. 5.19. attēlu. Iegūtie mikrobioloģiskās testēšanas rezultāti atspoguļoti 6. tabulā.

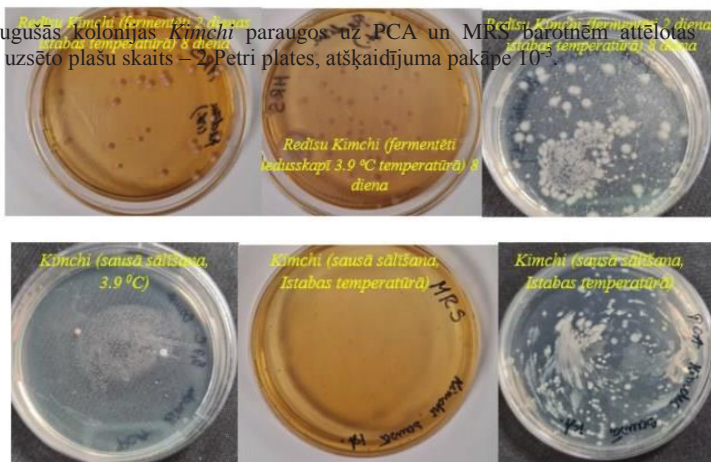
6. tabula

#### Mikrobioloģiskās testēšanas datu apstrādes rezultāti *Kimchi* paraugos

Parauga nosaukums	PCA (Plate Count agar)	MRS (de Man, Rogosa, Sharpe agar)
	Mezofīli aerobie un fakultatīvi anaerobie mikroorganismi	Pienskābes baktērijas
<i>Kimchi</i> (sausā sālīšana) istabas temperatūrā	0.07 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL	0.01 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL

<i>Kimchi</i> (sausā sāļšana) ledusskapī 3.9 ° C	0.03 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL	Nav konstatētas
<i>Kimchi</i> (sāls vannā) istabas temperatūrā	0.29 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL	0.17 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL
<i>Kimchi</i> (sāls vannā) ledusskapī 3.9 ° C		Nav konstatētas
Redīsu <i>Kimchi</i> (fermentēti 2 dienas istabas temperatūrā)	0.01 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL	0.5 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL
Redīsu <i>Kimchi</i> (fermentēti ledusskapī 3.9 ° C temperatūrā)	0.27 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL	Nav konstatētas
	0.05 □ 10 <sup>4</sup> KVV/1 mL	

Izaugušās kolonijas *Kimchi* paraugos uz PCA un MRS barotnēm attēlotas 15. attēlā. Kopējais uzsēto plašu skaits – 2 Petri plates, atšķaidījuma pakāpe 10<sup>-2</sup>.



15. att. Mikrobioloģiskās testēšanas rezultāti *Kimchi* paraugos

Izvērtējot mikrobioloģiskos testēšanas rezultātus, var secināt, ka kopējo mezofilu aeroobo un fakultatīvu anaerobo mikroorganismu skaits nepārsniedz 1 □ 10<sup>4</sup> KVV/ 1g. Mazākais mikroorganismu skaits ir ledusskapī fermentētiem *Kimchi* paraugiem, kā arī tajos praktiski nebija konstatētas pienskābes baktērijas.

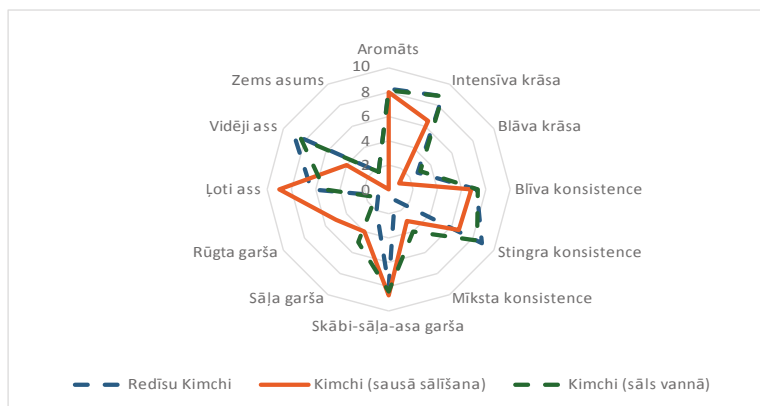
Pēc fermentācijas tika veikta sensorā novērtēšana, uz sensoro novērtēšanu tika izvēlēti divi paraugi: *Kimchi* (sāls vanna) un *Kimchi* (sausā sāļšana), kurus uzglabāja visā fermentācijas laikā 3.9 ° C temperatūrā un redīsu *Kimchi*, kuru sākumā fermentēja 2 dienas istabas temperatūrā un tad fermentēja 3.9 ° C temperatūrā. Sensoro īpašību noteikšanai tika izmantota 9 punktu hēdoniskā patikšanas skala pēc ISO 4121:2003, vērtēšanā piedalījās 25 respondenti, vecumā no 17 līdz 43. Sensorās testēšanas rezultāti apkopoti 7. tabulā.



**Kimchi hēdoniskās skalas rezultāti**

Hēdoniskā skala	Kimchi (sausā sāļšana) ledusskapī 3.9 <sup>0</sup> C	Kimchi (sāls vannā) ledusskapī 3.9 <sup>0</sup> C	Redīsu Kimchi
9 (ārkārtīgi patīk)	6	4	8
8 (ļoti patīk)	8	5	10
7 (vidēji patīk)	4	4	2
6 (mazliet patīk)	1	3	1
5 (ne patīk, ne nepatīk)	1	4	
4 (mazliet nepatīk)	2	3	2
3 (vidēji nepatīk)			
2 (ļoti nepatīk)			
1 (ārkārtīgi nepatīk)	1		

Kāpostu un redīsu *Kimchi* krāsas, garšas, konsistences un asuma sensoro īpašību kopsavilkums ir apkopots 16. attēlā, izmantojot radara diagrammu.



16. att. Kimchi sensorā novērtējuma radara diagramma

Izvērtējot sensorās testēšanas datus, var secināt, vērtētājiem visvairāk garšoja/patika redīsu *Kimchi* un klasiski fermentētais *Kimchi*, kuru fermentēja tikai 3.9<sup>0</sup> C temperatūrā.

Apkopojot sensorās testēšanas novērtējuma radara diagrammu, var secināt, ka redīsu *Kimchi* ir vidēji ass, ar stingru konsistenci un skābi-sāļi-asa garša, turpretim kāpostu *Kimchi* (sāls vannā) ir vidēji ass, stingras konsistences un intensīvas krāsas, skābi-sāļi-ass produkts. Klasiski fermentētais *Kimchi*, kuru ieguva ar sausās sāļšanas metodi, ir ļoti ass, ar skābi-sāļu-asu garšu un bļivi-stingru konsistenci.

**SECINĀJUMI**

1. *Kimchi* ir unikāls fermentēts pārtikas produkts ar zemu kaloritāti, veselīgs un piemērots cilvēkiem, kuri ievēro veselīgu dzīves veidu. Tas ir populārs ne tikai Āzijā, bet iegūst popularitāti arī Latvijas tirgū.

- Lai sarāzotu klasiski fermentēto *Kimchi* “Spicy” un redīsu *Kimchi* “Kraukšķīgais daikons”, kā galvenās sastāvdaļas jāizmanto Ķīnas kāposts un daikonu, aromatizētājus, garšvielas un biezinātāju, lai pagatavotu *Kimchi* pastu.
- Ražošanas procesā ļoti stingri jāseko līdzi izejvielu kvalitātei, lai nerastos fizikālais, ķīmiskais un mikrobioloģiskais piesārņojums, par kvalitāti ir atbildīgi uzņēmuma darbinieki un piegādātāji vai ražotāji.
- Izvērtējot *Kimchi* fizikāli-ķīmiskos un mikrobioloģiskos kvalitātes rādītājus, var secināt, ka sāls saturs, titrējamais skābums un mezofili aerobo un fakultatīvi anaerobo mikroorganismu skaits atbilst *Kimchi* kvalitātes rādītājiem.
- Sensorās testēšanas vērtētājiem garšo klasiski fermentētie *Kimchi* “Spicy”, kurus ieguva ar sausās sāļšanas metodi, fermentējot 3.9 °C temperatūrā un redīsu *Kimchi* “Kraukšķīgais daikons”.
- Pamatojoties uz sensorās testēšanas rezultātiem, praktiski ieguva ļoti asu, skābi-sāļi-asu, stingras konsistences un intensīvas krāsas klasiski fermentēto *Kimchi* ar sauso sāļšanas metodi, 3.9 °C temperatūrā; vidēji asu, stingras konsistences, asi-sāļi-skābu ar intensīvu krāsu redīsu *Kimchi* un vidēji asu, skābi-sāļi-asu, stingras konsistences klasiski fermentēto *Kimchi* ar mitro (sāls vannā) sāļšanas metodi, 3.9 °C temperatūrā.

## IZMANTOTĀ LITERĀTŪRA

- Change of Quality Characteristics of Commercial and Prepared Kimchi Depending on Fermentation. [tiešsaiste] (skatīts 10.03.2023). Pieejams: [https://www.researchgate.net/publication/318073971\\_Change\\_of\\_Quality\\_Characteristics\\_of\\_Commercial\\_and\\_Prepared\\_Kimchi\\_Depending\\_on\\_Fermentation](https://www.researchgate.net/publication/318073971_Change_of_Quality_Characteristics_of_Commercial_and_Prepared_Kimchi_Depending_on_Fermentation)
- Eiropas Parlamenta un Padomes Regula (EK) Nr. 852/2004 (2004. gada 29. aprīlis) par pārtikas produktu higiēnu. [tiešsaiste] (skatīts 25.04.2023.). Pieejams: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LV/TXT/?uri=celex:32004R0852>
- Eiropas Parlamenta un Padomes Regula (ES) Nr. 1169/2011 (2011. gada 25. oktobris) par pārtikas produktu informācijas sniegšanu patērētājiem. [tiešsaiste] (skatīts 25.04.2023.). Pieejams: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LV/TXT/?uri=CELEX%3A32011R1169>
- Galoburda R., Muižniece-Brasava S., Ķince T. (2012) *Pārtikas rūpniecības tehnoloģiskās iekārtas*. Rīga: VISC. 417 lpp.
- Hong S.P., Kim Y.H., Lee E.J., Ahn D.U. (2016) Effect of fermentation temperature on the Volatile composition of Kimchi. *Journal of Food Science*, Vol.81.
- Hye S. S., Tae W. W., Juseok K., Lee S. H., Joon Yong K., BeeK. Y., Hak-Jong C., Jin-Kyu R., Seong Woon R. (2020) Microbial niches in raw ingredients determine microbial community assembly during kimchi fermentation. *Food Chemistry*, Vol. 318, art. 126481
- Journal of Food Protection trends, Vol.40. No.4. [tiešsaiste] (skatīts 10.02.2023). Pieejams: [https://www.nxtbook.com/nxtbooks/trilix/fpt\\_20200708/index.php?startid=262#/p/Cover1](https://www.nxtbook.com/nxtbooks/trilix/fpt_20200708/index.php?startid=262#/p/Cover1)
- Jung, S.-J., Chae, S.-W., Shin, D.-H. (2022) Fermented Foods of Korea and Their Functionalities. *Fermentation*, Vol.8, art. 645.
- Lacto – fermentation. [tiešsaiste] (skatīts 01.02.2023). Pieejams: [https://www.brewhoundsupplies.com/uploads/4/0/3/9/40392591/lacto\\_fermentation\\_ebook.pdf](https://www.brewhoundsupplies.com/uploads/4/0/3/9/40392591/lacto_fermentation_ebook.pdf)
- Lee C.H., Ko Y.J. (2021) A new process on the basic formula of kimchi: derived kimchi from a combination of yangnyeom (kimchi sauce) and vegetables. *Journal of Ethnic Food*, Vol.8, p. 2 - 12
- Mheen T.I. (2003) Japanese Journal of Lactic Acid Bacteria. **In:** *Factors Affecting Kimchi fermentation*, Japanese, Vol.14., p.56 – 71.

12. Mo-Eun L., Ja-Young J., Jong-Hee L. Hae-Woong P., Hak-Jong Ch., Tae-Woon K. (2015) Starter Cultures for Kimchi Fermentation. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, Vol. 25, p. 559 - 568
13. Park K.Y., Jeong J.K., Lee Y.E., Daily J.W. (2014) Health Benefits of Kimchi (Korean Fermented Vegetables) as a Probiotic Food. *Journal of Medicinal Food*, Vol. 17 (1), p. 6 – 20
14. The Science and Culture of Kimchi. Easy Science Series Journey into Healthy Kimchi. World Institute of Kimchi [tiešsaiste] (skatīts 10.02.2023). Pieejams: <https://www.wikim.re.kr/upload/board/0012/14980301068240.pdf>
15. Quality characteristics of commercial Baechukimchi during long-term fermentation at refrigerated Temperatures [tiešsaiste] (skatīts 01.05.2023). Pieejams: <https://koreascience.kr/article/JAKO200709905797048.pdf>

**ARONIJU (*ARONIA MELANOCARPA*) UN PĪLĀDŽU (*SORBUS DOMESTICA*) SULU RAŽOŠANAS BLAKUSPRODUKTI BIOĻĢISKI VĒRTĪGU VIELU EKSTRAKTIEM**  
**ARONIA (*ARONIA MELANOCARPA*) AND ROWANBERRIES (*SORBUS DOMESTICA*) JUICE PRODUCTION BY-PRODUCTS FOR BIOLOGICALLY VALUABLE SUBSTANCE EXTRACTS**

Daiga Konrāde\*, Loreta Gabriela Šteina, Renāta Ļeontjeva

daiga.konrade@rtu.lv

*Atslēgas vārdi: blakusprodukti, ogas, pektīns, līpu balzāmi, sensorais vērtējums*

Melnās aronijas (*Aronia melanocarpa*) un pīlādži (*Sorbus domestica*) ir vērtīgs sulas, sidra, marmelādes un želejas ražošanas izejmateriāls, un šis process atstāj ievērojamu daudzumu blakusproduktu (BP) izspaidu veidā, kas veido līdz pat 80% no izejmateriāla (Colin-Henrion et al. 2009). Aronijas un pīlādži satur vērtīgus savienojumus, piemēram, ogļhidrātus, organiskās skābes, aminoskābes, minerālvielas, vitamīnus, aromātiskos savienojumus un polifenolus, karotīnus. Augļu ķīmiskais sastāvs ir atkarīgs no daudziem faktoriem, tostarp no klimatiskajiem apstākļiem, augsnes sastāva, ogu brieduma, ražas novākšanas metodēm un uzglabāšanas apstākļiem, un būtiski atšķiras no citiem augļiem ar lielāku polifenolu daudzumu. Blakusproduktiem, kas rodas pārstrādes rezultātā netiek pievērsta pietiekama uzmanība. Arvien vairāk tiek pievērsta uzmanība bioloģiski aktīvajiem savienojumiem, kurus satur dabas materiāli, ko izmanto pārtikas, kosmētikas un nepārtikas rūpniecībā kā antioksidantu avotus (Colin-Henrion et al. 2009). 1. tabulā attēlots aroniju, aroniju sulas un izspaidu ķīmiskais sastāvs.

1. tabula Aroniju, aroniju sulas un aroniju izspaidu ķīmiskais sastāvs

<b>Chemical composition</b>	<b>Aroniju ogas</b>	<b>Sula</b>	<b>Izspaidi</b>
Sausna %	15-31	11-17	45-50
pH	3.3-3.7		
Titrējamais skābums (g citronskābes 100g <sup>-1</sup> )	0.5-1	0.9-1	0.5-0.6
Kopējais cukurs	68-158	110-143	84
Glikoze	11-40	32-40	22
Fruktoze	14-42	30-39	24
Sorbitols	44-76	48-64	38
Kopējais fenolu saturs, mg 100 g <sup>-1</sup>	79	1.7-9.0	31-63
Šķiedrvielas, g 100 g <sup>-1</sup>	56	3	630-780
Mikroelementi, mg 100 g <sup>-1</sup>	4-6	5	14-39
Olbaltumvielas, g 100 g <sup>-1</sup>	7	2	49-241
Fat, g 100 g <sup>-1</sup>	1.4	<1	0.29-1.39

Kopējais fenolu saturs augļos ir saistīts ar fenolskābju un to atvasinājumu, flavonoīdu un citu savienojumu grupu saturu tajos. Aroniju vērtīgo savienojumu apkopojums attēlots 2. tabulā.

2.tabula Aroniju, aroniju sulas un aroniju uzturvielas

<b>Uzturviela, 100 g</b>	<b>Daudzums</b>
Enerģētiskā vērtība (kcal)	
Ogļhidrāti (kcal)	60
Olbaltumvielas (g)	0.7
Tauki (g)	0.14
<b>Mīnerālelementi (mg 100 g<sup>-1</sup>)</b>	
Na	2.6
Ca	32
K	218
Mg	16
Zn	0.2
Fe	0.9
<b>Vitamīni (μg 100g<sup>-1</sup>)</b>	
Thiamin (B1)	0.02
Riboflavin (B2)	0.02
Niacin	0.3
Phanthothenic acid	0.3
Ascorbic acid (C)	14
Tocopherols (E)	1.7
Folate (μg)	20
Phyllochinon (K)/μg	24

### **Diētiskās šķiedras**

Aronia melanocarpa ogu izspaidi satur vērtīgas šķiedrvielas, kuru saturs attēlots 3. Tabulā.

3.tabula Šķiedrvielu saturs aronijās

<b>Šķiedrvielas</b>	<b>g 100 g<sup>-1</sup></b>
Celluloze	35
Hemicelluloze	34
Lignins	24
Pektīns	8

Pektīnu izmanto pārtikā kā E440a (pektīnu) un E440b (amidētu pektīnu), kosmētikas un nepārtikas rūpniecībā kā biezinātāju un želejvielu, katjonus saistvielu. Pektīns ir komplekss, skābēm bagāts polisaharīds no augu šūnu sienām – daudzfunkcionāls un daudzpusīgs hidrocoloīds. Strukturāli pektīnu veido trīs galvenie reģioni: homogalakturonāns (HG), ramnogalakturonāns I (RG-I) un ramnogalakturonāns II (RG-II). HG reģions sastāv no α-(1,4)-saistītām D-galakturonskābes (GalA) vienībām, kuras var būt metilesterificētas pie C-6 karboksilgrupas vai acetilētas pie O-2

un/vai O-3, un īpašības ir šādas. svarīgi pektīna funkcionalitātei pārtikas un kosmētikas produktu dizainā. Pektīns ir heteropolisaharīds, kas ir daudz augu šūnu sienīnā un tiek iegūts galvenokārt no augļiem (citrusaugļiem un āboliem), tāpēc tā īpašības ir īpaši pakļautas izmaiņām, kas notiek nogatavošanās procesā. Pektīna īpašības ir atkarīgas no molekulu virknes struktūras, kas nosaka to savstarpējo mijiedarbību un ar apkārtējo vidi.

### **Aroniju un pīlādžu spiedpalieku ekstrakti**

Aroniju ekstrakts, kas iegūts no aronijas, arvien vairāk tiek izmantots kosmētikas līdzekļos, jo tajā ir daudz antioksidantu, vitamīnu un citu labvēlīgu savienojumu. Aronijas ir pazīstamas ar savu augsto polifenolu līmeni, īpaši antocianīnu, kas ir spēcīgi antioksidanti. Šie antioksidanti palīdz aizsargāt ādu no oksidatīvā stresa, ko izraisa brīvie radikāļi, kas var izraisīt priekšlaicīgu novecošanos, grumbu veidošanos un smalkās krunciņas. Aronijas ekstrakta pretiekaisuma iedarbība var palīdzēt samazināt ādas apsārtumu, pietūkumu un kairinājumu. Tas padara to noderīgu jutīgai ādai vai tādiem stāvokļiem kā pinnes, ekzēma vai rosacea. Aronijas ekstrakts var palīdzēt samazināt novecošanās pazīmes, veicinot kolagēna ražošanu un aizsargājot ādu no vides stresa faktoriem, piemēram, UV stariem un piesārņojuma. Tas var radīt tvirtāku, jauneklīgāku ādu. Ogas ir pildītas ar būtiskiem vitamīniem, piemēram, C vitamīnu un E vitamīnu, kas ir būtiski veselīgas ādas uzturēšanai. C vitamīns jo īpaši atbalsta ādas atjaunošanos un veicina kolagēna ražošanu. Aronijas ekstrakts satur vitamīnus un minerālvielas, kas palīdz mitrināt ādu. Tas atbalsta mitruma aizturi, saglabājot ādu maigu, gludu un elastīgu. Tas var palīdzēt izlīdzināt ādas toni, samazināt hiperpigmentāciju un padarīt sejas krāsu gaišāku, veicinot ādas šūnu atjaunošanos un atjaunošanos. Daži pētījumi liecina, ka aronijas ogās esošie antioksidanti var nodrošināt zināmu aizsardzību pret UV izraisītiem ādas bojājumiem, lai gan tiem nevajadzētu aizstāt sauļošanās līdzekli. Aronijas detoksikācijas efekts var palīdzēt noņemt neīrimumus no ādas, samazinot pūtīšu iespējamību un piešķirot ādai skaidrāku izskatu. Aronijas ekstrakta iekļaušana jūsu ādas kopšanas rutīnā var sniegt vairākas priekšrocības, jo īpaši, ja vēlaties aizsargāt ādu no vides kaitējuma, saglabāt jauneklīgu izskatu un iegūt līdzsvarotu, mirdzošu sejas krāsu.

Aronijas ogu ekstrakta un eļļas izmantošana ādas kopšanā var pastiprināt gan ekstrakta, gan eļļas priekšrocības, radot spēcīgu kombināciju ādas barošanai un aizsardzībai. Kombinējot aronijas ogu ekstraktu ar eļļu (piemēram, jojobas, argana vai mežrozīšu eļļu), var uzlabot antioksidanta īpašības. Eļļa palīdz nogādāt antioksidantus dziļāk ādā, nodrošinot efektīvāku aizsardzību pret brīvajiem radikāļiem un vides stresa faktoriem. Eļļas ir lieliski piemērotas mitruma fiksēšanai un ādas hidratācijas uzturēšanai. Sajaucot ar aronijas ekstraktu, eļļa var arī pārnest ekstrakta labvēlīgos savienojumus dziļāk ādas slāņos, veicinot ilgstošu mitrināšanu. Eļļa var palīdzēt stiprināt ādas dabisko barjeru, samazinot transepidermālo ūdens zudumu (TEWL) un saglabājot ādu elastīgāku. Aroniju barības vielas, ja tās tiek kombinētas ar eļļu, palīdz atjaunot un uzturēt ādas barjeru. Gan aronijas ekstraktam, gan dažām eļļām (piemēram, kumelīšu vai kliņģerīšu eļļai) piemīt pretiekaisuma īpašības. Šī kombinācija var palīdzēt nomierināt kairinātu ādu, samazināt apsārtumu un atbalstīt dzīšanu. Kombinācija var palīdzēt samazināt smalko līniju un grumbu parādīšanos, veicinot kolagēna ražošanu un uzlabojot ādas elastību. Eļļa nodrošina barošanu, savukārt aronijas ekstrakts cīnās ar oksidatīvo stresu, kas ir galvenais novecošanās veicinātājs. Aronijas ekstrakts ir pazīstams ar tā izgaismojošajām īpašībām, un, kombinējot ar eļļām, kas veicina šūnu atjaunošanos (piemēram, mežrozīšu eļļu), tas var palīdzēt izlīdzināt ādas toni, samazināt tumšos plankumus un uzlabot ādas dabisko mirdzumu. Kokosriekstu eļļa ir bagāta ar vidēja garuma ķēdes taukskābēm, piemēram, laurīnskābi, kokosriekstu eļļai piemīt pretmikrobu

Īpašības, padarot to labvēlīgu ādai ar noslieci uz pūstēm. Tas ir arī ļoti mitrinošs, palīdzot saglabāt ādu maigu un gludu. Vīnogu kauliņu eļļa ir viegla un nav komedogēna, bagāta ar linolskābi un E vitamīnu, kas palīdz līdzsvarot taukainu ādu, mazina iekaisumu un nodrošina antioksidantu aizsardzību. Antioksidantiem bagāto aroniju ogu apvienošana ar eļļām, kurām piemīt arī antioksidanta īpašības (īpaši vīnogu kauliņu eļļu), uzlabo maisījuma kopējo efektivitāti cīņā pret oksidatīvo stresu un kaitējumu videi. Kokosriekstu eļļa lieliski nosprosto mitrumu, bet vīnogu kauliņu eļļa mitrina, neatstājot taukainu atlikumu. Maisījums palīdz uzturēt ādas mitrināšanas līdzsvaru, padarot to piemērotu gan sausai, gan taukainai ādai. Ādas bojājumi tiek izraisīti dažādos veidos – caur vidi, neveselīgas pārtikas lietošanu, narkotikām, alkohola un barības vielu deficītu, saules starojuma iedarbību (Rasul et al., 2011). Pārmērīgas apstārošanas sekas ir grumbu veidošanās, ādas tvirtuma zudums, fototoksiskas un fotoalerģiskas reakcijas, paaugstināts dažādu ādas vēža formu attīstības risks (Arct & Mieloch, 2020). Tāpēc ir ļoti svarīgi novērst foto novecošanos un aizsargāt cilvēka ādu no saules apdegumiem un lietot mitrinātājus krēmu, toniku vai želeju veidā (Rasul et al., 2011). Krēmu sastāviem var piešķirt papildu vērtību, iekļaujot aktīvās sastāvdaļas ar īpašu kosmētisku vai dermatoloģisku iedarbību, ēteriskās eļļas, antioksidantus karotinoīdu veidā (Rodoplu et al., 2021). Piemēram, augu ekstrakti, augu eļļas un ēteriskās eļļas ir bagāti provitamīnu, pigmentu, pirazīna (Sabir et al., 2005), skvalēna (Idouraine, Kohlhepp & Weber, 1996), saponīnu, fitosterīnu, triterpenoīdu (Černiauskiene et al.) avoti. , 2014), fenola savienojumi, nepiesātinātās taukskābes (Sabir et al., 2005), flavonoīdi un proteīni (M. W. Akhtar, Iqbal & Nawazish, 1980). Luteīns,  $\alpha$ -karotīns un  $\beta$ -karotīns, violaksantīns, neoksantīns, zeaksantīns ir galvenie karotinoīdi dārzeņos, un tie ir pakļauti izomerizācijai un/vai oksidācijai to nepiesātinājuma dēļ (Murković et al., 2004).

### **Lūpu balzāmi ar aroniju un pīlādžu ekstraktiem**

Aroniju un pīlādžu ekstrakti tika pagatavoti, izmantojot organiski sertificētas izejvielas: vīnogu kauliņu eļļu, kokosriekstu eļļu, aroniju un pīlādžu izspaidus (SIA Līveni, 2021. gadā).

Lūpu balzāmu pagatavošanai (4. tabula) izmantoti: bišu vasks; kakao sviests (*La Saponaria*, L221879); šī sviests (*La Saponaria*, 221451 06-24); un aroniju un pīlādžu ekstrakti.

### **Ekstraktu pagatavošana**

Materiāli: 8x 150 ml vārglāzes; Folija; Stikla stienis; Metāla karote.

Metode: Nosver 50g eļļas un 5g spiedpaliekas (mitruma saturs 8 %); 1. Pīlādzis četrās glāzēs, no kurām: Divas ar kokosriekstu eļļu; Divas ar vīnogu kauliņu eļļu. 2. Aronija četrās glāzēs, no kurām; Divas ar kokosriekstu eļļu; Divas ar vīnogu kauliņu eļļu. Sildiet ūdeni elektriskajā sildītājā, līdz eļļa sasniedz 45-50 grādus; Liek ūdenī uz apmēram 1 stundu, saglabājot temperatūru; Katru vārglāzi ietiniet folijā un novietojiet tumšā vietā vismaz nedēļu. Vēlreiz karsē 45-50°C ~40-50min Filtrēšanai tiek izmantoti 70 mm papīra filtri Ekstrakts, kas izgatavots kokosriekstu eļļā, tiek filtrēts silta ūdens klātbūtnē, lai tas nemainītu stāvokli. Ietiniet folijā, atkal novietojiet uz nedēļu tumšā vietā. Lūpu balzāmu izgatavošana 13g – bišu vasks 9g – šī sviests 9g - kakao sviests 9g – vīnogu kauliņu eļļa/kokosriekstu eļļa Kopā - 40 gramī Nosver visas vielas un izkausē ūdens peldē, līdz viss izkusis. Lej mazākos traukos.

Lūpu balzāmu receptūras attēlotas 4. tabulā.

#### 4. tabula Lūpu balzāmu receptūras

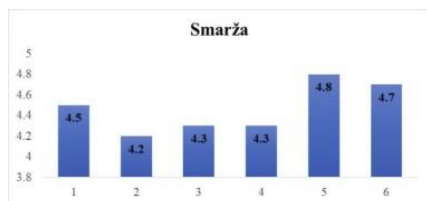
Sastāvs	C1.1*	C1.2**	C2.1***	C2.2***	C1	C2
Bišu vasks, g	9	9	9	9	9	9
Aroniju/ vīnogu kauliņu ekstr., mL	9	-	-	-	-	-
Aroniju/ kokosa ekstr., mL	-	9	-	-	-	-
Pīlādžu/ vīnogu kauliņu ekstr., mL	-	-	9	-	-	-
Pīlādžu/ kokosa ekstr., mL	-	-	-	9	-	-
Šī sviests, g	9	-	9	9	9	9
Vīnogu kauliņu eļļa oil, g	-	-	-	-	9	-
Kokosriekstu eļļa	-	-	-	-	-	9

C1.1\* - lūpu balzāms ar aroniju/ vīnogu kauliņu eļļas ekstraktu; C1.2\* lūpu balzāms ar aroniju/ kokosa eļļas ekstraktu; C2.1\*\* lūpu balzāms ar pīlādžu/ vīnogu kauliņu eļļas ekstraktu. C2.2\*\* - lūpu balzāms ar pīlādžu/ kokosa eļļas ekstraktu, C1 un C2 kontroles paraugi

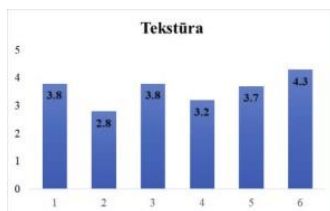
Lūpu balzāmiem tika veikta sensorā vērtēšana: Novērtējums veikts Pēc Hēdoniskās pēc skalas no 1-5 (1 - ļoti nepatīk, 2 - nepatīk, 3 - 50/50, 4 - patīk, 5-ļoti patīk) tādiem parametriem kā smarža, tekstūra, mitrināšana, barošana, noturība. Vērtēšanā tika iesaistīt 8 vērtētāji un rezultāti ir apkopoti attēlos 1., 2., 3.,4. Paraugus uzskata par pieņemamiem, ja sensorajā vērtējumā apkopojot rezultātus, tie ieguvuši vismaz 3 punktus.

#### Rezultāti

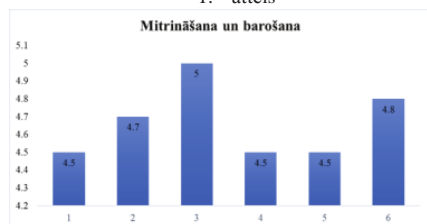
Paraugu sensorais vērtējums attēlots attēlos no 1. līdz 4.



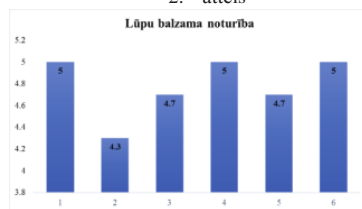
1. attēls



2. attēls



3. attēls



4. attēls

Ar cipariem 1-6 apzīmēti paraugi: 1 - C1.1; 2- C1.2; 3 - C2.1; 4. - C2.2. 5. - C2; 6 - C1

#### Secinājumi

1. Lūpu balzāmiem vērtējot smaržu, visaugstāk 4. 8 punktiem tika novērtēts paraugs ar kokosa eļļu bez pīlādžu/ aroniju ekstraktiem. Ar pievienotajiem ekstraktiem smarža vislabāk patika C1.1. – paraugs ar aroniju/ vīnogu kauliņu ekstraktu.

2. Tekstūra visalabāk patika kontroles paraugiem ar vīnogu kauliņu eļļu, kam sekoja paraugs (3.8) ar pīlādžu/ vīnogu kauliņu ekstraktu.
3. Mitrināšana bija visaugstāk novērtēta paraugam ar pīlādžu/ vīnogu kauliņu ekstraktu, kā arī ar aroniju/ kokosa ekstraktu.
4. Noturības vērtējumā starp paraugiem nebija būtisku atšķirību.

## Literatūra

1. Arct, J., & Mieloch. (2016).  $\beta$ -Carotene in Skin Care  $\beta$ -Karoten w Pielęgnacji Skóry. *Polish Journal of Cosmetology*, 2016, 19(3).
2. Berna, E., Kampuse, S., Dukalska, L., Murniece, I. (2011). The chemical and physical properties of sweet rowanberries in powder sugar. In FOODBALT 2011,-163-168.: <https://lufb.ltu.lv/conference/foodbalt/2011>.
3. Braniša, J., et al. (2014). Spectrophotometric determination of chlorophylls and carotenoids . An effect of sonication and sample processing: *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 2014, Vol.3. No.Special Issue 2 pp.61-64.
4. Černiauskiene, J., Kulaitiene, J., Danilcenko, H., Jariene, E., & Juknevičienė, E. (2014). Pumpkin fruit flour as a source for food enrichment in dietary fiber. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 42(1), 19-23.
5. Idouraine, Kohlhepp, & Weber. (1996). Nutrient Constituents from Eight Lines of Naked Seed Squash (*Cucurbita Pepo* L.). *J. Agric. Food Chem.* 44: 724.
6. Juknevičienė, Černiauskiene, K., & Juknevičienė. Oil pumpkins - Important source of antioxidants, *J. Food, Agric. Environ.*, vol. 11, pp. 156–158, 2013.
7. Kampuss, K., Kampuse, S., Berņa, E., Krūma, Z., Krasnova, I., & Drudze, I. (2009). Biochemical composition and antiradical activity of rowanberry (*Sorbus* L.) cultivars and hybrids with different *Rosaceae* L. cultivars. *Latvian Journal of Agronomy/Agronomija Vestis*, (12).
8. Konrade, D., Kļava, D., Grāmatiņa, I., Kampuse, S., & Kince, T. (2018, March). Crispbreads with carrot and pumpkin processing by-products. In *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. Natural, Exact, and Applied Sciences*. Vol. 72, No. 2, pp. 91-96.
9. Konrade, D., & Spalvins, K. 2022. Extraction of bioactives from pumpkin by-products and determination of their antioxidant activity. *Journal Research for Rural Development* 2022, 37: 106–14. DOI: 10.22616/rrd.28.2022.016
10. Rasul et al. (2011). Evaluation for antierythmic and depigmenting effects of a newly formulated emulsion containing basil extract, *J. Med. Plants*, vol. 5, pp. 6249–6253, Dec. 2011, doi: 10.5897/JMPR11.1200.
11. Rawson, A., Patras, A., Oomah, B. D., Campos-Vega, R., & Hossain, M. B. (2014). Antioxidant activity of phytochemicals and their method of analysis. *Advances in food science and nutrition*, 153-256.

Interneta resursi:

1. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8300639/>
2. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9696386/>
3. <https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/aronia-melanocarpa>

## Anotation

Konrāde D., Šteina L.G., Ļeontjeva R.,

ARONIA (ARONIA MELANOCARPA) AND ROWANBERRIES (SORBUS DOMESTICA) JUICE PRODUCTION BY-PRODUCTS FOR BIOLOGICALLY VALUABLE SUBSTANCE EXTRACTS

*Nowadays, different lip balms are available in the market, but most of them contain harmful synthetic chemicals and minerals, which can induce skin allergies and premature ageing of the skin. Usage of sunscreens and photoprotectors of natural origin and natural antioxidants can reduce skin damage caused by excessive sun exposure. The effectiveness of the use of  $\beta$ -carotene – vitamin's A precursor against excessive irradiation caused by oxidative stress cell damages has been proven of its very good antioxidative properties and leading to sooner regeneration of the skin after several environmental damages. Therefore, the aim of the study was to evaluate lip balms with Aronia and Rowanberry oil extracts and evaluate their sensory features as texture, smell, persistence, moisturizing.*

## **Anotācija**

*Konrāde D., Šteina L.G., Ļeontjeva R.,*

### **ARONIJU (ARONIA MELANOCARPA) UN PĪLĀDŽU (SORBUS DOMESTICA) SULAS RAŽOŠANAS BLAKUSPRODUKTI BILOĢISKI VĒRTĪGU VIELU EKSTRAKTIEM**

*Mūsdienās tirgū ir pieejami dažādi lūpu balzami, taču lielākā daļa no tiem satur kaitīgas sintētiskas ķīmiskas vielas un minerālvielas, kas var izraisīt ādas alerģiju un priekšlaicīgu ādas novecošanos. Dabiskas izcelsmes saules aizsargkrēmu un fotoprotektoru un dabisko antioksidantu lietošana var samazināt ādas bojājumus, ko izraisa pārmērīga saules iedarbība.  $\beta$ -karoīna – A vitamīna prekursora – lietošanas efektivitāte pret pārmērīgu apstarošanu, ko izraisa oksidatīvā stresa šūnu bojājumi, ir pierādīta ar tā ļoti labajām antioksidatīvajām īpašībām un veicina ātrāku ādas atjaunošanos pēc vairākiem vides bojājumiem. Tāpēc pētījuma mērķis bija novērtēt lūpu balzāmus ar aroniju un pīlādžu eļļas ekstraktiem un novērtēt to sensorās īpašības kā tekstūru, smaržu, noturību, mitrināšanu.*

-