

# Upeņu ekstraktu ietekme uz augu eļļu oksidatīvo stabilitāti

Inese Mieriņa<sup>1</sup>, Alina Bondarevskā<sup>2</sup>,  
Māra Jure<sup>3</sup>, <sup>1-3</sup> Rīga Technical University

**Kopsavilkums.** Pētīta dažādas polaritātes šķīdinātāju (petrolētera, toluola, etilacetāta, acetona un etanola) upeņu sēklu, spiedpalieku un pumpuru ekstraktu ietekme uz rapšu, kaņepju un linu eļļas oksidatīvo stabilitāti; labākie rezultāti iegūti ar rapšu eļļu. Noteikts polifenolu saturs ekstraktos: visvairāk polifenolu satur pumpuru ekstrakti, sēklu ekstraktos to ir ļoti maz; polifenolus efektīvāk var ekstrahēt ar acetonu vai etanolu. Pagatavoti linu un kaņepju eļļu un to metilesteru upeņu materiālu ekstrakti; noskaidrots, ka upeņu piedevas paaugstina metilesteru oksidatīvo stabilitāti.

**Atslēgas vārdi:** upenes, augu eļļa, taukskābju metilesteri, oksidatīvā stabilitāte, antioksidantu aktivitāte.

## I. IEVADS

Cilvēka organisms nepiesātinātās taukskābes izmanto bioloģiski aktīvu vielu sintēzei, tās veido arī šūnu membrānas. Tās samazina risku saslimt ar dažādām slimībām, piemēram, koronārajām asinsvadu slimībām, 2.tipa cukura diabētu, arī nieru slimībām, reimatoīdo artrītu, čūlaino kolītu, Krona slimību, kā arī hroniskām obstruktīvām plaušu slimībām [1].

Diemžēl augu eļļās esošās nepiesātinātās taukskābes dažādu faktoru (temperatūras, gaismas, gaisa skābekļa u.c.) ietekmē ātri oksidējas. Turklāt oksidēšanās produkti - piemēram, no n-3 un n-6 nepiesātinātajām taukskābēm radušies E-4-hidroksiheks-2-ēnāls un E-4-hidroksi-non-2-ēnāls - ir cito- un genotoksiski [2]. Oksidēšanās procesi ietekmē ne tikai eļļas kvalitāti un uzturvērtību, bet arī tās garšu un smaržu.

Lai pasargātu augu eļļas no oksidēšanās, nereti tām pievieno dažādus sintētiskos fenola tipa antioksidantus – butilētu hidroksianizolu (BHA), butilētu hidroksitoluolu (BHT), propil-, oktil- vai dodeciligallātu. Minēto savienojumu lietošana pārtikā ir stingri ierobežota (gallātu un BHA atļautais piedevs daudzums ir 200 mg/kg, savukārt BHT gadījumā tikai 100 mg/kg); mazu bērnu un zīdaiņu pārtikā tie pat ir aizliegti [3]. Piemēram, Japānā BHA aizliedza lietot jau 1958. gadā; savukārt, ASV *McDonald's* ēstuvēs BHT pārtrauca izmantot 1986.gadā [4].

Iepriekš minēto problēmu risināšanai mūsdienās arvien aktuālāki kļūst dabas antioksidantu pētījumi. Nereti tiem bez antioksidantu īpašībām piemīt arī cita bioloģiskā aktivitāte. Piemēram, polifenoli pasargā no vēža, sirds un asinsvadu slimībām [5-7] un neirodeģeneratīviem traucējumiem (piemēram, Alzheimeras slimības un parkinsonisma) [8]. Līdzīgas īpašības uzrāda arī tokoferoli [9]. Eļļās šķīstošie antioksidanti karotīni uzrāda plaša spektra pretvēža iedarbību [10].

Literatūrā ir daudz informācijas par upeņu ogu antioksidantu īpašībām: antioksidantu aktivitāte galvenokārt raksturota ar DPPH [11, 12], linolskābes metilesteru [12, 13] vai cilvēka zema blīvuma lipoproteīnu [12] metodēm. Savukārt upeņu pumpuri, sēklas un spiedpaliekas kā potenciāli antioksidantu avoti ir relatīvi maz aprakstīti [14-23]. Šo upeņu materiālu ekstraktu ietekme uz polinepiesātināto augu eļļu oksidatīvo stabilitāti, cik mums zināms, līdz šim nav pētīta, izņemot divas publikācijas, kurās aprakstīta upeņu sēklu ekstraktu ietekme uz rapšu un sojas eļļu stabilitāti [24, 25].

## II. MATERIĀLI UN METODES

Rapšu, linu un kaņepju sēklas ieguvām no SIA *Iecavnieks*, bet liofili žāvētos upeņu pumpurus un spiedpaliekas – no Latvijas Valsts Augļkopības institūta.

Mitruma saturs upeņu pumpuriem bija 8.39-8.69%, spiedpaliekām - 10.26-10.39%. Liofilizētās spiedpaliekas samalām un sijājot sadalījām, iegūstot pētījumos izmantotās spiedpalieku mīkstās daļas (ko pamatā veidoja ogu miziņas) un sēklas.

Eksperimentos izmantojām auksti spiestu rapšu (RE), kaņepju (KE) vai linu (LE) eļļu, ko ieguvām ar *Taby press type 20* eļļas spiedi tieši pirms paātrinātas oksidēšanās eksperimentiem.

Visi absorbcijas mērījumi tika veikti, izmantojot *Camspec UV-Vis* spektrofotometru. IS spektri uzņemti ar *Perkin Elmer Spectrum BX* infrasarkanā spektrometru.

### A. Organisko šķīdinātāju upeņu pumpuru, spiedpalieku un sēklu ekstraktu pagatavošana

Sasmalcinātu upeņu materiālu (daļiņu izmērs <0.063 mm) un šķīdinātāju (etanolu, etilacetātu, acetonu, toluolu vai petrolēteri) attiecībā 1:5 (g:ml) maisījām 18 stundas istabas temperatūrā, tumsā; ekstraktu filtrējām un šķīdinātāju ietvaicējām (t<40°C).

### B. Augu eļļu un to metilesteru upeņu pumpuru, spiedpalieku un sēklu ekstraktu pagatavošana

Lai pagatavotu dažādas koncentrācijas ekstraktus, augu eļļai vai tās metilesteriem pievienojām nepieciešamo daudzumu upeņu materiāla un maisījām 20 stundas. Pēc tam maisījumu filtrējām caur cellītu. Iegūtos filtrātus uzreiz izmantojām oksidatīvās stabilitātes pētījumiem.

### C. Kaņepju un linu eļļas metilesteru (KEME un LEME) sintēze

Pie 450 g augu eļļas pievienojām 120 ml 3.75% KOH šķīduma metanolā, vārījām 1 stundu. Nodalījām taukskābju metilesteru slāni, kuru mazgājām ar 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> šķīdumu un destilētu ūdeni.

### D. Oksidatīvās stabilitātes pētījumi

Lai noteiktu pagatavoto organisko šķīdinātāju upeņu pumpuru, spiedpalieku un sēklu ekstraktu ietekmi uz augu eļļu oksidatīvo stabilitāti, augu eļļai pievienojām 0.02% lielu ekstrakta piedevu. Etanola un acetona ekstraktus iepriekš šķīdinājām dažos pilienos atbilstošā šķīdinātāja.

Visi paātrinātai oksidēšanai pakļaujamie augu eļļu un to metilesteru paraugi tika uzglabāti termostātā SNOL 67/350 40°C temperatūrā, tumsā, paraugus saņemot Petri traučos (attiecība eļļa:gaiss ir 1:2.5 (g:cm<sup>2</sup>)).

### E. Analīzes metodes

Peroksīdskaitļa vērtības noteicām pēc standarta ISO 3960 [26], skābes skaitli - prEN 14104 [27], joda skaitli - prEN 14111 [28], kopējo polifenolu saturu – pēc modificētas V.L.Singleton et al. [29] metodes.

## III. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

Tā kā upeņu ogas satur daudz antioksidantu un arī upeņu sēklas un pumpuri ir vērtīgi plaša spektra bioloģiski aktīvo vielu avoti, šajā pētījumā pievērsāmies Latvijas Valsts Augļkopības institūtā augu audzēšanā un pārtikas ražošanas procesā iegūstamo blakusproduktu – pumpuru, spiedpalieku un sēklu – potenciālo antioksidantu īpašību izvērtējumam. Mūsu pētījumu mērķis bija noskaidrot vai šie upeņu materiāli ir pielietojami augu eļļu oksidatīvās stabilitātes uzlabošanai.

Šajā nolūkā pagatavojām un augu eļļām pievienojām upeņu materiālu dažādas polaritātes organisko šķīdinātāju ekstraktus, kā arī par ekstrahentiem izmantojām stabilizējamās augu eļļas un to metilesterus.

### A. Upeņu materiālu raksturojums

Tā kā mūsu darba mērķis bija noskaidrot upeņu pumpuru (UP), kā arī spiedpalieku (USp) un sēklu (US) ekstraktu antioksidantu aktivitāti, pagatavojām šo augu materiālu petrolētera (PE), toluola (T), etanola (EtOH), etilacetāta (EtOAc) un acetona (Ac) ekstraktus (skat. 1.tabulu). Minētos šķīdinātājus izvēlējāmies, lai salīdzinātu nepolāru un polārāku šķīdinātāju ekstraktus, jo šo ekstraktu sastāvam vajadzētu būt atšķirīgam - līdz ar to stipri varētu atšķirties arī to uzrādītā antioksidantu aktivitāte. Ar dažādiem šķīdinātājiem ekstrahēto vielu daudzums mainījās plašās robežās: no 1.73% (USp/PE) līdz 43.30% (USp/EtOH). Spiedpalieku un pumpuru gadījumā augstākos ekstraktu iznākumus ieguvām ar etanolu, bet sēklu gadījumā – ar toluolu. Visvairāk lipofilo vielu saturēja upeņu sēklas; hidrofilo vielu tajās bija mazāk. Praktiski visos ekstraktos bija vielas, kas saturēja brīvās hidroksilgrupas, ko apstiprināja gan paraugu IS spektri, gan skābes skaitlis. Skābes skaitļa vērtības mainījās plašās robežās – no 5 līdz pat 205 mg KOH/g. Vismazākais skābes skaitlis raksturīgs upeņu sēklu ekstraktiem – vairumā ekstraktu (izņemums bija etilspirta ekstrakts) skābes skaitlis nepārsniedza 14 mg KOH/g.

Spriežot pēc ekstraktu skābes un joda skaitļiem, triju upeņu materiālu sastāvi ievērojami atšķirās: gan pumpuru, gan spiedpalieku ekstraktu skābes skaitlis bija ievērojami augstāks kā sēklu ekstraktiem, bet pēdējie saturēja vairāk nepiesātināto savienojumu; to daudz bija arī pumpuros. Tā kā potenciālie antioksidanti mūsu pagatavotajos ekstraktos visticamāk varēja

1. TABULA

ORGANISKO ŠĶĪDINĀTĀJU UPEŅU EKSTRAKTU RAKSTUROJUMS

| Nr.p.k. | Auga daļa           | Ekstrakts | Ekstrakta iznākums, %* | JS, g I <sub>2</sub> /100 g | SkSk, mg KOH/g | Polifenolu saturs, GAE/100 g |
|---------|---------------------|-----------|------------------------|-----------------------------|----------------|------------------------------|
| 1.      | Upeņu spiedpaliekas | USp/PE    | 1.73                   | 95.82                       | 50.00          | 0.01                         |
| 2.      |                     | USp/T     | 2.19                   | 109.86                      | 39.62          | 0.02                         |
| 3.      |                     | USp/EtOH  | 43.30                  | -                           | 186.90         | 1.99                         |
| 4.      |                     | USp/EtOAc | 3.27                   | 75.90                       | 128.98         | 0.11                         |
| 5.      |                     | USp/Ac    | 4.91                   | 8.20                        | 204.63         | 1.21                         |
| 6.      | Upeņu sēklas        | US/PE     | 11.54                  | 154.11                      | 14.13          | zīmes                        |
| 7.      |                     | US/T      | 19.68                  | 169.13                      | 5.68           | zīmes                        |
| 8.      |                     | US/EtOH   | 9.60                   | -                           | 71.71          | 0.07                         |
| 9.      |                     | US/EtOAc  | 15.13                  | 171.70                      | 7.64           | 0.05                         |
| 10.     |                     | US/Ac     | 12.90                  | 113.41                      | 6.03           | 0.23                         |
| 11.     | Upeņu pumpuri       | UP/PE     | 7.95                   | 162.50                      | 88.98          | 0.02                         |
| 12.     |                     | UP/T      | 14.92                  | 99.64                       | 66.51          | 0.31                         |
| 13.     |                     | UP/EtOH   | 16.70                  | -                           | 116.10         | 1.94                         |
| 14.     |                     | UP/EtOAc  | 11.92                  | 131.24                      | 100.59         | 0.89                         |
| 15.     |                     | UP/Ac     | 12.47                  | 141.06                      | 103.53         | 2.50                         |

\* - ekstrahēto vielu daudzums (no sausā upeņu materiāla); JS – joda skaitlis; SkSk – skābes skaitlis; GAE – galluskābes ekvivalenti (mg)

būt polifenoli, tad pēc modificētās V.L.Singleton *et al.* [29] metodes noteicām šo savienojumu daudzumu paraugos.

Kā jau varēja gaidīt, ar polifenoliem bagātākie bija upeņu pumpuru polāro šķīdinātāju ekstrakti. Pumpuru un spiedpalieku etanola ekstraktos polifenolu daudzums bija līdzīgs – vairāk kā 1.9 GAE/100 g ekstrakta, bet sēklu etanola ekstraktos to bija ievērojami mazāk (ap 0.07 GAE/100 g). Polifenoli ļoti labi ekstrahējās ar acetonu: pumpuru un sēklu ekstrakti pat saturēja vairāk polifenolu kā attiecīgie etilspirta ekstrakti.

Pumpuru etanola un acetona ekstraktos polifenolu saturs bija tuvs, turpretī sēklu acetona ekstrakts saturēja pat 3 reizes vairāk polifenolu kā etilspirta ekstrakts. Spiedpalieku gadījumā augstākais polifenolu saturs tomēr bija etanola ekstraktā.

Nepolārāko šķīdinātāju ekstraktos visu analizēto paraugu gadījumā polifenolu saturs bija zems: vismazāk polifenolu konstatējām upeņu sēklu petrolētera un toluola ekstraktos. Etilacetāta ekstraktos polifenolu saturs atkarībā no upeņu materiāla ievērojami atšķīrās.

Tā kā vairums polifenolu ir arī spēcīgi antioksidanti, varētu sagaidīt, ka ekstrakti ar augstu polifenolu saturu uzrādīs labāku antioksidantu aktivitāti kā ekstrakti, kuros polifenolu ir ievērojami mazāk.

#### B. Organisko šķīdinātāju ekstraktu ietekme uz augu eļļu oksidatīvo stabilitāti

Lai novērtētu pagatavoto upeņu ekstraktu antioksidantu aktivitāti, rapšu, kaņepju vai linu eļļai pievienojām 0.02 vai 0.2% ekstrakta piedevas. 0.02% lielu piedevas daudzumu lietojām, jo šāds piedevas lielums ir atļauts vairumam sintētisko antioksidantu; tādējādi noskaidrojām, vai lietojot tādu pašu upeņu materiāla ekstrakta daudzumu ir iespējams uzlabot augu eļļas oksidatīvo stabilitāti. Salīdzinājumam noteicām arī desmitkārt lielāka piedevas daudzuma ietekmi.

Antioksidantu aktivitātes (AA) raksturošanai lietojām modificētu Bandoniē *et al.* [30] metodi. Antioksidantu aktivitāte ir vienāda ar attiecību starp diviem laika periodiem, kuros peroksīdskaitlis (PS) eļļai ar un bez ekstrakta piedevas sasniedz 48 mekv. O<sub>2</sub>/kg (1):

$$AA = \frac{t_{PS=48(E+Ekstr)}}{t_{PS=48(E)}}, \quad (1)$$

kur

$t_{PS=48(E+Ekstr)}$  – laiks, kurā PS augu eļļai, kurai pievienots upeņu ekstrakts, sasniedz 48 mekv. O<sub>2</sub>/kg;

$t_{PS=48(E)}$  – laiks, kurā PS augu eļļai (bez ekstrakta piedevas) sasniedz 48 mekv. O<sub>2</sub>/kg.

48 mekv. O<sub>2</sub>/kg izvēlējamies kā peroksīdskaitļa robežvērtību, jo pieņemts uzskatīt, ka šajā brīdī eļļā oksidēšanās procesi norit tik lielos apmēros, ka tā vairs nav izmantojama pārtikā [31].

Lai izvērtētu pagatavoto ekstraktu eļļas šķīdumu oksidatīvo stabilitāti, paraugiem regulāri noteicām peroksīdskaitļa vērtības.

Novērojām, ka, pievienojot rapšu eļļai 0.2% lielu piedevu daudzumu, tās oksidatīvā stabilitāte neuzlabojās nevienā gadījumā, taču, pievienojot mazāku daudzumu piedevu (0.02%), tā nedaudz mainījās vai pat uzlabojās. Tā kā dabas antioksidantiem atkarībā no to koncentrācijas raksturīgs antioksidantu-prooksidantu efekts [24], oksidatīvās stabilitātes pasliktināšanos varētu skaidrot ar antioksidantu optimālās koncentrācijas pārsniegšanu, jo auksti spiestas eļļas satur arī savus antioksidantus. Augstāko antioksidantu aktivitāti uzrādīja polārāko šķīdinātāju ekstraktu piedevas, kas saturēja vairāk polifenolu. AA vislabāk izpaudās rapšu eļļas gadījumā: visaugstāko AA novērojām upeņu spiedpalieku acetona un, it īpaši, etilacetāta ekstraktiem; sēklu gadījumā efektīgāks bija etanola ekstrakts, bet upeņu pumpuru ekstrakti eļļu stabilitāti praktiski neuzlaboja (skat. 2.tabulu). Diemžēl, pievienojot pagatavotos upeņu ekstraktus kaņepju vai linu eļļai, nevienā no gadījumiem nenovērojām oksidatīvās stabilitātes uzlabošanu.

2. TABULA

0.02% UPEŅU EKSTRAKTU PIEDEVU IETEKME UZ AUGU EĻĻU OKSIDATĪVO STABILITĀTI

| Nr.p.k. | Ekstrakts | Ekstrakta AA |      |      |
|---------|-----------|--------------|------|------|
|         |           | RE           | KE   | LE   |
| 1.      | USp/PE    | 1.06         | 0.84 | 0.95 |
| 2.      | USp/T     | 1.06         | 0.77 | 0.77 |
| 3.      | USp/EtOH  | 1.14         | 0.67 | 0.74 |
| 4.      | USp/EtOAc | 1.31         | 0.90 | 0.80 |
| 5.      | USp/Ac    | 1.27         | 0.93 | 0.73 |
| 6.      | US/PE     | 1.05         | 0.91 | 0.79 |
| 7.      | US/T      | 1.00         | 0.99 | 0.79 |
| 8.      | US/EtOH   | 1.23         | 0.91 | 0.74 |
| 9.      | US/EtOAc  | 0.97         | 0.75 | 0.79 |
| 10.     | US/Ac     | 0.95         | 0.82 | 0.87 |
| 11.     | UP/PE     | 1.00         | 0.90 | 0.82 |
| 12.     | UP/T      | 1.02         | 0.81 | 0.79 |
| 13.     | UP/EtOH   | 1.00         | 0.78 | 0.90 |
| 14.     | UP/EtOAc  | 1.03         | 0.96 | 0.76 |
| 15.     | UP/Ac     | 1.05         | 0.88 | 0.76 |
| 16.     | USp/PE*   | 0.94         | -    | -    |
| 17.     | USp/T*    | 0.90         | -    | -    |
| 18.     | US/PE*    | 0.92         | -    | -    |
| 19.     | US/T*     | 0.95         | -    | -    |
| 20.     | UP/PE*    | 0.98         | -    | -    |
| 21.     | UP/T*     | 1.01         | -    | -    |

AA – antioksidantu aktivitāte; \* - piedevas daudzums 0.2%

Antioksidantu aktivitāti saskaņā ar [32] iespējams vērtēt arī pēc šādas skalas: ļoti zema, ja AA vērtība ir 1.0...1.5, zema – 1.5...2.0, vidēja – 2.0...2.5, augsta – 2.5...3.0; tikai tad, ja AA>3, to uzskata par ļoti augstu. Vērtējot pēc šādiem

kritērijiem, pētītās upeņu ekstraktu 0.02% piedevas augu eļļās uzrāda zemu antioksidantu aktivitāti.

### C. Augu eļļu ekstraktu oksidatīvā stabilitāte

Iepriekš pētīto organisko šķīdinātāju ekstraktiem ir dažī būtiski trūkumi – piedevu pagatavošana ir pietiekami laikietilpīga un lielākā daļa no šķīdinātājiem ir kaitīgi (vai pat toksiski), tādēļ šādu ekstraktu izmantošana pārtikā un arī kosmētikā varētu būt ierobežota vai pat nepieļaujama. Izņēmums ir etanola ekstrakti, taču to pievienošana eļļai ir problemātiska sliktās šķīdības dēļ.

Tāpēc nolēmām pagatavot arī pētāmo upeņu materiālu linu un kaņepju eļļu ekstraktus, jo augu eļļas uzskatāmas par ekoloģiskiem un ekonomiski izdevīgiem šķīdinātājiem. Svarīgi arī, ka augu eļļas atšķirībā no toluola, petrolētera, acetona vai etilacetāta ir vietējās izejvielas, kuru ieguve neprasa sarežģītu tehnoloģiju pielietojumu. Bez tam iegūtie ekstrakti bez papildus apstrādes ir izmantojami gan pārtikā, gan kosmētikā. Izvēlējamies gatavot linu un kaņepju eļļu ekstraktus, jo tām ir augstāka nepiesātinātība - joda skaitlis, attiecīgi, ir 190.66 un 173.89 g I<sub>2</sub>/100 g (rapšu eļļai joda skaitlis ir tikai 113.95 g I<sub>2</sub>/100 g). Linu eļļā dominējošā taukskābe ir linolēnskābe (36-50%) [33], rapšu – oleīnskābe (~58%) [34], bet kaņepju – linolskābe (50-70%) [35]. Oksidēšanās procesu relatīvie ātrumi oleīn-, linol- un linolēnskābei ir 1:12:25 [36]; tāpat linu eļļa oksidējas visstraujāk, tad seko kaņepju eļļa.

Linu eļļas gadījumā pētījām plašu koncentrāciju intervālu (no 0.1 līdz 5.0 g upeņu materiāla uz 100 g eļļas); kaņepju eļļas gadījumā apskatījām tikai trīs piedevu koncentrācijas (skat. 3.tabulu). Diemžēl nevienā gadījumā nenovērojām ne linu, ne kaņepju eļļas oksidatīvās stabilitātes uzlabošanos. Visliktākā situācija bija novērojama upeņu spiedpalieku linu eļļas ekstraktu gadījumos. Jāatzīmē, ka gan upeņu pumpuru, gan spiedpalieku gadījumā, pieaugot pievienotajam piedevas daudzumam, novērojams izteiktāks prooksidantu efekts – iespējams, mazāks piedevu daudzums uzrādītu labāku AA. Turpretī upeņu sēklu gadījumā piedevas daudzumu pat vēl vajadzētu palielināt, lai panāktu eļļas oksidatīvās stabilitātes uzlabošanos.

Līdz ar prooksidantu efektu (antioksidantu optimālās koncentrācijas pārsniegšanu) augu eļļas ekstrakta oksidatīvās stabilitātes pazemināšanos varētu izsaukt arī metāla daļiņu klātbūtne eļļā vai upeņu materiālā, kuras varētu rasties to saskarē ar metāla detaļām (eļļas spiedē, dzirnavās vai sietā).

Lai izvairītos no metāla daļiņu klātbūtnes eļļā, ekstraktus pagatavojām arī izmantojot attīrītu kaņepju eļļu (KE<sub>att.</sub>), kuru ieguvām mazgājot auksti spiesto eļļu ar 10% fosforskābes ūdens šķīdumu. Gandrīz visiem ar šādu eļļu iegūtajiem upeņu ekstraktiem AA nedaudz uzlabojās – tas varētu notikt, pateicoties samazinātajam metāla daļiņu un dabisko antioksidantu daudzumam attīrītajā kaņepju eļļā. Upeņu sēklu ekstraktiem pētītajā koncentrāciju diapazonā, pieaugot piedevas daudzumam, palielinājās AA – iespējams, vēl lielāka sēklu piedeva varētu uzlabot eļļas oksidatīvo stabilitāti. Eļļas attīrīšana ietekmēja USp ekstraktu prooksidantu efektu - tas samazinājās: acīmredzot upeņu spiedpalieku ekstraktu

gadījumā tika pārsniegta antioksidantu optimālā koncentrācija. Upeņu pumpuru attīrītās kaņepju eļļas ekstraktu AA visos gadījumos bija augstāka, salīdzinot ar neatīrītu eļļu, tomēr tā vienmēr bija mazāka par 1.

3. TABULA

UPEŅU PIEDEVU IETEKME UZ AUGU EĻĻU OKSIDATĪVO STABILITĀTI

| Nr.p.k. | Augu materiāls | Piedevas daudzums, g/100g eļļas | Ekstrakta AA |      |                      |
|---------|----------------|---------------------------------|--------------|------|----------------------|
|         |                |                                 | LE           | KE   | KE <sub>att.</sub> * |
| 1.      | USp            | 0.1                             | 0.85         | -    | -                    |
| 2.      |                | 0.25                            | 0.82         | -    | -                    |
| 3.      |                | 0.5                             | 0.83         | -    | -                    |
| 4.      |                | 1.0                             | 0.78         | 0.93 | 0.92                 |
| 5.      |                | 2.5                             | 0.63         | 0.80 | 0.85                 |
| 6.      |                | 5.0                             | 0.61         | 0.74 | 0.78                 |
| 7.      | US             | 0.1                             | 0.89         | -    | -                    |
| 8.      |                | 0.25                            | 0.90         | -    | -                    |
| 9.      |                | 0.5                             | 0.90         | -    | -                    |
| 10.     |                | 1.0                             | 0.95         | 0.87 | 0.90                 |
| 11.     |                | 2.5                             | 0.96         | 0.92 | 0.89                 |
| 12.     |                | 5.0                             | 0.98         | 0.97 | 1.00                 |
| 13.     | UP             | 0.1                             | 0.87         | -    | -                    |
| 14.     |                | 0.25                            | 0.87         | -    | -                    |
| 15.     |                | 0.5                             | 0.85         | -    | -                    |
| 16.     |                | 1.0                             | -            | 0.79 | 0.87                 |
| 17.     |                | 2.5                             | 0.78         | 0.90 | 0.94                 |
| 18.     |                | 5.0                             | 0.78         | 0.75 | 0.91                 |

\*KE<sub>att.</sub> - kaņepju eļļa mazgāta ar 10% fosforskābi

### D. Taukskābju metilesteru ekstraktu oksidatīvā stabilitāte

Tā kā linu un kaņepju eļļas metilesteru kinemātiskā viskozitāte (~3.8 mm<sup>2</sup>/s) ir ievērojami zemāka par attiecīgo rādītāju augu eļļām (~32 mm<sup>2</sup>/s), pieļāvām, ka taukskābju metilesteri varētu efektīvāk ekstrahēt antioksidantus no upeņu materiāliem.

Veicot ekstrakciju ar linu un kaņepju eļļu metilesteriem, iegūto paraugu oksidatīvā stabilitāte uzlabojās visos gadījumos (AA=1...1.34). Linu eļļas metilesteros visām piedevām bija novērojams prooksidantu efekts. Proti, pieaugot ar LEME ekstrahētā upeņu materiāla daudzumam, samazinājās ekstrakta antioksidantu aktivitāte, kas liecina, ka upeņu piedevas optimālais daudzums šajos gadījumos ir ap 1 g uz 100 g metilesteru (skat. 4.tabulu). Kaņepju eļļas metilesteru ekstraktu optimālās koncentrācijas atkarīgas no upeņu materiāla – visefektīvāk darbojas USp piedeva.

Atšķirībā no upeņu materiālu augu eļļu ekstraktiem, kuriem novērojām oksidatīvās stabilitātes pazemināšanos (neatkarīgi no tā, vai ekstrakcijai tika izmantota *extra-virgin* eļļa vai ar fosforskābes ūdens šķīdumu mazgāta eļļa), izmantojot ekstrahēšanai taukskābju metilesterus, to oksidatīvā stabilitāte uzlabojās. Taukskābju metilesteru sintēzes laikā, pateicoties apstrādei ar NaOH un H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> šķīdumiem, no eļļas tiek

aizvadīta lielākā daļa tajā esošo dabisko antioksidantu, līdz ar to izslēdzot vai vismaz samazinot ekstrahējamā materiāla un šķīdinātāja antioksidantu savstarpējo mijiedarbību.

4. TABULA

UPEŅU PIEDEVU IETEKME UZ TAUKSKĀBJU METILESTERU OKSIDATĪVO STABILITĀTI

| Nr.p.k. | Augu materiāls | Piedevas daudzums, g/100 g taukskābju metilesteru | Ekstrakta AA |      |
|---------|----------------|---------------------------------------------------|--------------|------|
|         |                |                                                   | LEME         | KEME |
| 1.      | USp            | 1.0                                               | 1.12         | 1.18 |
| 2.      |                | 2.5                                               | 1.11         | 1.07 |
| 3.      |                | 5.0                                               | 1.05         | 1.10 |
| 4.      | US             | 1.0                                               | 1.34         | 1.06 |
| 5.      |                | 2.5                                               | 1.13         | 1.14 |
| 6.      |                | 5.0                                               | 1.01         | 1.10 |
| 7.      | UP             | 1.0                                               | 1.30         | 1.05 |
| 8.      |                | 2.5                                               | 1.10         | 1.11 |
| 9.      |                | 5.0                                               | 1.03         | 1.13 |

#### SECINĀJUMI

1. Pirmo reizi pagatavoti upeņu pumpuru etilacetāta un toluola ekstrakti, kā arī upeņu pumpuru un sēklu kaņepju un linu eļļas ekstrakti.

2. Noskaidrots, ka no upeņu spiedpaliekām un pumpuriem lielāko ekstrakta daudzumu iespējams iegūt ar etanolu, bet no sēklām – ar toluolu. Spiedpalieku un pumpuru ekstraktiem raksturīgs augsts skābes skaitlis (it īpaši polārāko šķīdinātāju gadījumā), bet sēklu ekstraktiem - augsts joda skaitlis.

3. Konstatēts, ka visvairāk polifenolu ir upeņu pumpuru ekstraktos (izņēmums ir spiedpalieku etanola ekstrakts), bet, salīdzinot šķīdinātājus - etanola un acetona ekstraktos. Arī nepolāro šķīdinātāju pumpuru ekstraktos ir ievērojami vairāk polifenolu kā upeņu spiedpalieku un sēklu gadījumā. Zemākais polifenolu saturs ir upeņu sēklu ekstraktos.

4. Noskaidrota dažādu organisko šķīdinātāju (etanola, etilacetāta, acetona, petrolētera un toluola) upeņu pumpuru, spiedpalieku un sēklu ekstraktu ietekme uz rapšu, linu un kaņepju eļļu oksidatīvo stabilitāti. Labākie rezultāti iegūti ar rapšu eļļu, lietojot upeņu spiedpalieku etilacetāta un acetona ekstraktu piedevas (0.02%).

5. Atrasts, ka linu un kaņepju eļļas oksidatīvo stabilitāti nevar uzlabot, lietojot iepriekš minēto organisko šķīdinātāju ekstraktu 0.02% lielas piedevas.

6. Eksperimentāli noskaidrots, ka upeņu pumpuru, spiedpalieku un sēklu linu un kaņepju eļļas ekstrakti uzrāda prooksidantu īpašības; šo efektu var samazināt, augu eļļu iepriekš mazgājot ar fosforskābes šķīdumu.

7. Pirmo reizi pagatavoti upeņu pumpuru, spiedpalieku un sēklu linu un kaņepju eļļu metilesteru ekstrakti.

8. Noskaidrots, ka visi linu un kaņepju eļļu metilesteru upeņu ekstrakti uzrāda antioksidantu aktivitāti; linu eļļas metilesteru ekstraktiem ir izteikts prooksidanta efekts.

#### PATEICĪBA

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

#### LITERATŪRAS SARAKSTS

1. **Simopoulos, A. P.** Essential Fatty Acids in Health and Chronic Disease. *American Journal of Clinical Nutrition*, 1999, vol. 70, N 3, p. 560S-569S.
2. **Guillén, M. D., Ruiz, A.** Monitoring the Oxidation of Unsaturated Oils and Formation of Oxygenated Aldehydes by Proton NMR. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2005, vol. 107, p. 36-47.
3. **EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE No 95/2/EC of 20 February 1995 on food additives other than colours and sweeteners** [on-line] - [cited 06.05.2010]. Available from Internet <[http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/addit\\_flavor/flav11\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/addit_flavor/flav11_en.pdf)>.
4. **E320 – Butylated hydroxy-anisole (BHA)** [on-line] - [cited 17.05.2010]. Available from Internet: <<http://www.ukfoodguide.net/e320.htm>>.
5. **Scalbert, A., Johnson, I. T., Saltmarsh, M.** Polyphenols: Antioxidants and Beyond. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2005, vol. 81, N 1, p. 215S-217S.
6. **Manach, C., Mazur, A., Scalbert, A.** Polyphenols and Prevention of Cardiovascular Diseases. *Current Opinion in Lipidology*, 2005, vol. 16, N 1, p. 77-84.
7. **Arts, I. C., Hollman, P. C.** Polyphenols and Disease Risk in Epidemiologic Studies. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2005, vol. 81, N 1, p. 317S-325S.
8. **Weinreb, O., Mandel, S., Amit, T., et al.** Neurological Mechanisms of Green Tea Polyphenols in Alzheimer's and Parkinson's Diseases. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 2004, vol. 15, p. 506-516.
9. **Ju, J., Picinich, S. C., Yang, Z., et al.** Cancer-preventive Activities of Tocopherols and Tocotrienols. *Carcinogenesis*, 2010, vol. 31, N 4, p. 533-542.
10. **Mayne, S. T.** Beta-carotene, Carotenoids, and disease Prevention in Humans. *The FASEB Journal*, 1996, vol. 10, p. 690-701.
11. **Heinonen, M.** Antioxidant Activity and Antimicrobial effect of Berry Phenolics – a Finnish perspective. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2007, vol. 51, p. 684-691.
12. **Kähkönen, M. P., Heinämäki, J., Ollilainen, V., et al.** Berry Anthocyanins: Isolation, Identification and Antioxidant Activities. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2003, vol. 83, N 14, p. 1403-1411.
13. **Kähkönen M. P., Hopia, A. I., Heinonen, M.** Berry Phenolics and Their Antioxidant Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, vol. 49, N 8, p. 4076-4082.
14. **Tabart, J., Kevers, C., Sipel, A., et al.** Optimisation of Extraction of Phenolics and Antioxidants from Black Currant Leaves and Buds and of Stability during Storage. *Food Chemistry*, 2007, vol.105, N 3, p. 1268-1275.
15. **Dvaranauskaitė, A., Venskutonis, P. R., Raynaud, C., et al.** Characterization of Steam Volatiles in the Essential Oil of Black Currant Buds and the Antioxidant Properties of Different Bud Extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, vol. 56, N 9, p. 3279-3286.
16. **Bakowska-Barczak, A. M., Schieber, A., Kolodziejczyk, P.** Characterization of Canadian Black Currant (*Ribes nigrum* L.) Seed Oils and Residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, vol. 57, N 24, p.11528-11536.
17. **Lapornik, B., Prošek, M., Golc Wondra, A.** Comparison of Extracts Prepared from Plant by-Products using Different Solvents and Extraction Time. *Journal of Food Engineering*, 2005, vol. 71, N 2, p. 214-222.
18. **Helbig, D., Böhm, V., Wagner, A., et al.** Berry Seed Press Residues and their Valuable Ingredients with Special Regard to Black Currant Seed Press Residues. *Food Chemistry*, 2008, vol. 111, N 4, p. 1043-1049.
19. **Kapasakalidis, P. G., Rastall, R. A., Gordon, M. H.** Extraction of Polyphenols from Processed Black Currant (*Ribes nigrum* L.) Residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, vol. 54, p. 4016-4021.
20. **Lu, Y., Yeap Foo, L.** Polyphenolic Constituents of Blackcurrant Seed Residue. *Food Chemistry*, 2003, vol. 80, N 1, p. 71-76.

21. **Sójka, M., Król, B.** Composition of Industrial Seedless Black Currant Pomace. *European Food Research and Technology*, 2009, vol. 228, N 4, p. 597-605.
22. **Peschel, W., Dieckmann, W., Sonnenschein, M., et al.** High Antioxidant Potential of Pressing Residues from Evening Primrose in Comparison to other Oilseed Cakes and Plant Antioxidants. *Industrial Crops and Products*, 2007, vol. 25, N 1, p. 44-54.
23. **Sójka, M., Guyot, S., Kolodziejczyk, K., et al.** Composition and Properties of Purified Phenolics Preparations obtained from an Extract of Industrial Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Pomace. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 2009, ISAFRUIT Special Issue, p. 100-106.
24. **Samotyja, U., Malecka, M.** Effects of Blackcurrant Seeds and Rosemary Extracts on Oxidative Stability of Bulk and Emulsified Lipid Substrates. *Food Chemistry*, 2007, vol. 104, N 1, p. 317-323.
25. **Samotyja, U., Malecka, M.** Antioxidant Activity of Blackcurrant Seeds Extract and Rosemary Extracts in Soybean Oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010, vol. 112, N 12, p. 1331-1336.
26. *Animal and vegetable fats and oils – determination of peroxide value.* ISO 3960.
27. *Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of iodine value.* prEN 14111.
28. *Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of acid value.* prEN 14104.
29. **Singleton, V. L., Orthofer, R. M., Lamuela-Raventos, R. M.** Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent. *Methods in Enzymology*, 1999, vol. 299, p. 152-178.
30. **Bandoniene, D., Pukalskas, A., Venskutonis, P. R., et al.** Preliminary Screening of Antioxidant Activity of Some Plant Extracts in Rapeseed Oil. *Food Research International*, 2000, vol. 33, p. 785-791.
31. **Matiseks, R., Šnepels, F. M., Šteinere, G.** *Pārtikas analītiskā ķīmija.* Rīga : Latvijas Universitāte, 1998, 58. lpp.
32. **Ramamoorthy, P. K., Bono, A.** Antioxidant Activity, Total Phenolic and Flavonoid Content of *Morinda citrifolia* Fruit Extracts from Various Extraction Processes. *Journal of Engineering Science and Technology*, 2007, vol. 2, N 1, p. 70-80.
33. **Painter, E. P., Nesbitt, L. L.** Fat Acid Composition of Linseed Oil from Different Varieties of Flaxseed. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1943, vol. 20, N 10, p. 208-211.
34. **Ennouri, M., Evelyne, B., Laurence, M. et al.** Fatty Acid Composition and Rheological Behaviour of Prickly Pear Seed Oils. *Food Chemistry*, 2005, vol. 93, N 3, p. 431-437.
35. **Oomah, B. D., Busson, M., Godfrey, D. V. et al.** Characteristics of Hemp (*Cannabis sativa* L.) Seed Oil. *Food Chemistry*, 2002, vol. 76, N 1, p. 33-43.
36. *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology.* Edited by Akoh, C. C., Min, D. B. 3<sup>rd</sup> ed. London, New York : CRC Press, 2008, p. 928.

**I. Mierina** received her B. sc. and Mg. sc. in chemistry from Riga Technical University (Faculty of Material Science and Applied Chemistry) in 2007 and 2009, since 2009 she is a Ph. D. student.

Since the year 2009 she is a researcher at the Department of Chemical Technology of Biologically Active Compounds (Faculty of Material Science and Applied Chemistry); she was research assistant from 2005 till 2009 at the same department.

She is a member of European Federation for the Science and Technology of Lipids.

E-mail: [inesem@ktf.rtu.lv](mailto:inesem@ktf.rtu.lv)

**A. Bondarevskā** received her B. sc. in chemistry from Riga Technical University (Faculty of Material Science and Applied Chemistry) in 2010.

**M. Jure** received her Dr. chem. from Riga Technical University in 1990.

Currently she is the Vice-Dean of Faculty of Material Science and Applied Chemistry (since 1993), Professor (since 2001) and the Head of the Department of Chemical Technology of Biologically Active Compounds (since 2000).

She is a member of International Society of Heterocyclic Chemistry (since 1996) and American Chemical Society (since 1997). She is a corresponding member of Latvian Academy of Sciences (since 2005).

E-mail: [marajure@ktf.rtu.lv](mailto:marajure@ktf.rtu.lv)

#### **Inese Mierina, Alina Bondarevskā, Mara Jure. The Impact of Black Currant Extracts on the Oxidative Stability of Vegetable Oils**

The extracts of black currant pomace, seeds and buds have been prepared using different polarity solvents (ethanol, ethyl acetate, acetone, toluene and petroleum ether). The best yields of extracts were obtained with ethanol from pomace and buds, and with toluene - from seeds. Total phenol content, iodine and acid values of the above mentioned extracts were determined. The extracts of pomace and buds had highest acid values, but extracts of seeds – iodine values; extracts of buds contained many unsaturated compounds. It was found out that all extracts of black currant buds had the highest content of polyphenols (exception was ethanol extract of pomace). The best solvents for extraction of polyphenols appeared to be ethanol and acetone, as their black currant extracts contained more polyphenols. The impact of all the above mentioned extracts on the oxidative stability of rapeseed, linseed and hemp seed oils was studied. We found out that in case of rapeseed oil the highest antioxidant activity was reached with 0.02% additives of pomace ethyl acetate and acetone extracts. Unfortunately, this amount of additives did not improve oxidative stability of hempseed or linseed oil.

The linseed and hemp seed oils, as well as their methyl esters as environmentally friendly solvents were used for the extraction of black currant materials. The antioxidant activity had not been observed in case of both *extra-virgin* (cold-pressed) and degummed (washed with diluted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> before extraction) hemp-seed oil extracts of black currant, whereas the oxidative stability of fatty acid methyl esters increased when black currant extracts were added.

#### **Инесе Миерина, Алина Бондаревска, Мара Юре. Влияние экстрактов чёрной смородины на окислительную стабильность растительных масел**

Экстракцией растворителями разной полярности (этанолом, этилацетатом, ацетоном, толуолом и петролейным эфиром) получены экстракты семян, почек и жома плодов чёрной смородины. Наибольший выход экстрактов был получен этанолом из почек и жома плодов, толуолом - из семян. Определено общее содержание полифенолов, йодное и кислотное число вышеупомянутых экстрактов. Экстракты жома и почек имели наивысшие значения кислотного числа, а экстракты семян – йодного числа; экстракты почек содержали много ненасыщенных соединений. Установлено, что наибольшее количество полифенолов содержали экстракты почек чёрной смородины (исключая этанольный экстракт жома плодов). Лучшими растворителями для экстракции полифенолов оказались этанол и ацетон, поскольку их экстракты чёрной смородины содержали наивысшее количество полифенолов. Изучено влияние всех вышеупомянутых экстрактов на окислительную стабильность рапсового, льняного и конопляного масел. Выявлено, что лучшая окислительная стабильность рапсового масла была получена добавлением 0.02% этилацетатных и ацетоновых экстрактов жома плодов. К сожалению, этим количеством добавки не удалось увеличить окислительную стабильность конопляного и льняного масел. Льняное и конопляное масло, а также их метиловые эфиры были использованы в качестве экологически безопасных растворителей для экстракции частей чёрной смородины. Экстракты, полученные конопляным маслом первого отжатия (*extra-virgin*), а также очищенным маслом (перед экстракцией промытым раствором фосфорной кислоты) не проявили антиокислительную активность; однако добавки чёрной смородины увеличивают окислительную стабильность метиловых эфиров жирных кислот.