

Metālu pāreja no augu izejvielām ekstraktos

A. Korica, O. Polis, M. Daugavietis, LVMI „Silava”

Kopsavilkums. Darbā atspoguļoti pētījumu rezultāti par metālu pāreju no augu materiāla ekstraktos. Augu valsts izejviela – priedes (*Pinus sylvestris* L.) un egles (*Picea abies* (L.) Karst.) zālenis - tika ekstrahēts ar dažādas polaritātes šķīdinātājiem: ūdeni, etanolu un rūpniecisko šķīdinātāju „Nefrāze”. Pētījumi parādīja, ka polārie šķīdinātāji ekstrahē metālus no izejvielas vairāk nekā nepolārie. Tātad ar nepolāriem šķīdinātājiem iegūtie ekstrakti ir drošāki izmantošanai pārtikas piedevu u.c. produktu ražošanā.

Nozīmīgākie vārdi: skuju koku zālenis, metāli, ekstrakti, ekstrakcijas pakāpe.

•••

A. Korica, O. Polis, M. Daugavietis, LSFRI „Silava”. **Transfer of metals into the extracts of plant material.**

Abstract. Summarized are the research results of investigations about extraction of metals from tree foliage into extracts. Samples of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) foliage (needles and non-wooden twigs) were extracted with solvents of different polarity (water, ethanol and commercial non-polar solvent “Nefrāze”), and content of metals was determined both in tree foliage and in extracts. Extraction levels of metals were determined calculating amounts of metals (Zn, Cu, Ni, Cd, Co and Pb) in 1 tree foliage mass unit and in extractives obtained from this tree foliage mass unit. The data indicates that extraction levels of metals depended on the solvents' polarity and was higher for water, lesser for ethanol and lowest for the non-polar organic commercial solvent “Nefrāze”. Depending on the metal, water extracted 20-75% of the metals' content from tree foliage. The extracts obtained with ethanol and “Nefrāze” have a lower content of metals than those obtained by using water, and can be safely used even for tree foliage with high content of metals.

Key words: coniferous tree foliage, metals, extracts, extraction level.

•••

Корица А., Полис О., Даугавиетис М., ЛГИЛН «Силава». **Переход металлов из растительного сырья в экстракты.**

Резюме. Обобщены результаты исследований по установлению степени перехода металлов из древесной зелени сосны (*Pinus sylvestris* L.) и ели (*Picea abies* (L.) Karst.) в экстракты, пользуясь растворителями различной полярности. В исследуемой древесной зелени и в экстрактах определено содержание металлов. Установлено, что степень извлечения металлов из древесной зелени наивысшая у воды, меньше у этанола и самая низкая у промышленного органического неполярного растворителя «Nefrāze». Вода извлекает 20-75% металлов (в зависимости от вида металла).

Использование этанола и «Nefrāze» при получении экстрактов с низким содержанием металлов, даже из относительно загрязненной древесной зелени, безопасно.

Ключевые слова: хвойная древесная зелень, металлы, экстракты, степень извлечения.

Ievads

Minerālās barošanās procesā augos nonāk un dažādās augu daļās uzkrājas praktiski visi augsnē sastopamie elementi. Daļa no tiem, ko augu fizioloģijā sauc par biofilēm, ir nepieciešami augu normālai attīstībai. Citu elementu loma augu fizioloģisko procesu nodrošināšanā precīzi nav noskaidrota. Metāliem būtiska loma ir katalītiskajās reakcijās, kur tie stimulē fermentu aktivitāti un palielina reakciju ātrumu. Minerālvielas augu šūnās regulē un nodrošina pastāvīgu osmotisko spiedienu, uztur skābju-bāzu līdzsvaru, piedalās vielu apmaiņas reakcijās un metaboliskajos procesos. Metāli ir atrodamī visos šūnu organoīdos – ribosomās, kodolā, hloroplastos, mitohondrijos, kā arī citoplazmā un šūnarpvalkā (Ринькис и др., 1989).

Minerālvielu saturu augos nosaka minerālvielu daudzums augsnē, klimatiskie un mitruma apstākļi, augu sugas, atmosfēras piesārņojums u.c. faktori. Piesārņotās augsnēs augos vai to daļās kaitīgo vielu, piemēram, metālu daudzums, var sasniegt augstu koncentrāciju, un augi var kļūt nederīgi lietošanai uzturā vai pārstrādei. ASV Nacionālās akadēmijas dietoloģijas komisija ir rekomendējusi attiecīgu ikdienā ar pārtiku uzņemamo minerālvielu daudzumu – 1. tabula (Кукушкин, 1998). Metālu saturu uzturā lietojamajos augos un to pārstrādes produktos МК noteikumi tieši

neregulē. Regulēts tiek metālu daudzums pārtikas piedevās un pārtikas produktos, kur izmantotas pārtikas piedevas (МК Noteikumi, 2007), jo to palielināts daudzums uzturā var kaitēt veselībai. Ierobežojumi nav noteikti augu piesārņojumam, tos izmantojot kā izejvielu, piemēram, ekstraktu, eļļu, uzlējumu u.c. produktu ražošanai.

Ļoti maz ir informācijas par augos esošo minerālvielu pāreju ekstraktos, augus ekstrahējot ar organiskajiem šķīdinātājiem. Dažos ārstniecisko ūdens ekstraktu ieguves pētījumos ir arī ziņas par metālu pāreju ūdens ekstraktos (Кукушкин, 1998; Первышина и др., 2002). Dati par metālu pāreju citos, rūpnieciski izmantojamajos šķīdinātājos, literatūrā netika atrasti.

Pētījuma mērķis

Pētījuma mērķis ir noteikt metālu pārejas pakāpi skuju koku zaleņa ekstraktos, lietojot dažādas polaritātes šķīdinātājus.

Pētījuma objekts un metodika

Par pētījuma objektu izvēlēts egles (*Picea abies* (L.) Karst.) un priedes (*Pinus sylvestris* L.) zālenis (skuju un nepārkoksņējušies dzinumi), jo, to pārstrādājot, iegūstamas dažādas ekstraktvielas pārtikas, sadzīves ķīmijas, farmācijas un kosmētikas vajadzībām, un to ražošana Latvijā, kā arī citur pasaulē, ir apgūta rūpnieciski (Tree biomass utilisation, 2008; Ягодин, 1981).

1. tabula, Table 1

Cilvēka organismā dienā ar barību uzņemto ķīmisko elementu daudzums (Кукушкин, 1998)
Amount of chemical elements passing daily into the human body via food (after Kukushkin, 1998)

Ķīmiskais elements Chemical element	Daudzums diennaktī, mg Daily amount, mg	
	Pieaugušajiem / For adults	Bērniem / For children
K	2000 - 5500	530
Na	1100 - 3300	260
Ca	800 - 1200	420
Mg	300 - 400	60
Cl	3200	470
(PO ₄) ³⁻⁻	800 - 1200	210
(SO ₄) ²⁻⁻	10	-
Zn	15	5
Fe	10 - 15	7,0
Mn	2,0 - 5,0	1,3
Cu	1,5 - 3,0	1,0
Mo	0,075 - 0,250	0,06
Cr	0,05 - 0,2	0,04
Co	0,2	0,01
I	0,15	0,07
Se	0,05 - 0,07	-
F	1,5 - 4,0	0,6

2. tabula, Table 2

Lietoto šķīdinātāju raksturojums
Characteristics of the solvents used

Šķīdinātājs Solvent	Struktūras formula Structural formula	Viršanas temperatūra, °C Boiling temperature	Dipola moments (D) Dipole moment	Dielektriskā konstante Dielectric constant
Ūdens Water	H-OH	100	1,85	80,4
Etanols Ethanol	CH ₃ CH ₂ -OH	78	1,69	24,3
„Nefrāze” ~Commercial non-polar solvent „Nefrāze”	Oglūdeņražu maisījums Mixture of hydrocarbones	80 - 120	-	2,3

Pētījumam izvēlēti šķīdinātāji ar dažādu polaritāti, dielektrisko konstanti un vārišanās temperatūru, kas arī nosaka iegūto ekstraktvielu ķīmiskā sastāva kvalitatīvās un kvantitatīvās atšķirības. Kā šķīdinātāji lietoti ūdens, etanols (96%) un „Nefrāze” (organisks nepolārs šķīdinātājs), t.i. vielas, ko plaši izmanto dažādu pārtikas piedevu, ārstniecības vielu, uztura bagātinātāju u.c. produktu ieguvei no augu izcelsmes izejmateriāla un kas pārstāv gan izteikti polārus un nepolārus, gan vidējas polaritātes šķīdinātājus (2. tabula).

Koku zaleņa paraugi ievākti 2007. gada maijā pieaugušās priežu un egļu audzēs – no katras sugas pa 20-25 kg. Katras sugas koku zalenis tika sadalīts trīs daļās apstrādei ar augstākminētajiem 3 šķīdinātājiem. Katra daļa tika sasmalcināta Grindomix firmas dzirnaviņās GM200, rūpīgi samaisīta un no tās izdalīti 3 paraugi metālu satura noteikšanai izejvielā un 3 – ekstraktvielu ieguvei. Visiem paraugiem noteikts sausnas saturs, tos izžāvējot žāvējamā skapī 105°C temperatūrā, līdz nemainīgai masai. Metālu noteikšanai izejvielas paraugus (3 atkārtojumos) pārpelnoja firmas Nabertherm GmbH mufelī LV5/11/B170, apstrādāja ar slāpekļskābi un sālsskābi metālu pārvešanai šķīdumā (Ринькис и др., 1987). Metālu koncentrāciju šķīdumā noteica ar atomu absorbcijas spektrofotometru Perkin-Elmer 403 un saturu zalenī (mg/kg^{-1}) pārrēķināja uz sausnu.

Pārējos 3 paraugus ekstrahēja ar pētījumam izvēlētajiem šķīdinātājiem (ūdens, 96% etanols un „Nefrāze”) Soksleta aparātos 8 stundas (katram šķīdinātājam 3 atkārtojumos). Katras koku sugas zaleņa ekstraktus savietoja iepriekš nosvērtās

apaļkoltās, atdestilēja šķīdinātāju ar rotācijas ietvaicētāju, izžāvēja līdz nemainīgai masai 105°C temperatūrā, nosvēra un aprēķināja ekstraktvielu daudzumu. Ekstraktvielu paraugus pārpelnoja mufelī LV5/11/B170 un noteica metālu saturu tajos ar atomu absorbcijas spektrofotometru Perkin-Elmer 403; metālu daudzumu ekstraktvielās (mg/kg^{-1}) pārrēķināja uz sausnu.

Izskaitļojot cik daudz metālu satur viena koku zaleņa masas vienība un cik daudz metālu satur ekstraktvielas, kas iegūtas no šīs 1 zaleņa masas vienības ar izvēlēto šķīdinātāju, tika noteikta metālu pārejas pakāpe ekstraktos, % no to daudzuma izejvielā (3. tabula).

Rezultāti

Visvairāk metālu no priedes un egles zaleņa pāriet šķīdumā, ekstrahējot ar karstu ūdeni, kas norāda, ka eksperimentā noteiktie metāli – cinks, varš, niķelis, kadmijs, kobalts un svins – skujās pārsvarā atrodas ūdenī šķīstošu savienojumu veidā. Vismazāk ūdens ekstraktā pāriet kobalts – attiecīgi 21,57% eglei un 41,86% priedei no satura zalenī, jo kobalts augos atrodas ūdenī nešķīstošu savienojumu struktūrās (Riņķis, Ramane, 1989).

Daudz mazāk metālu no priežu un egļu zaleņa pāriet ekstraktos, par šķīdinātāju izmantojot 96% etanolu, kam polaritāte ir būtiski zemāka nekā ūdenim. Salīdzinājumā ar citiem metāliem nav izskaidrojuma lielajai svina pārejas pakāpei etanola ekstraktos (priedei 68,42% un eglei 38,46%). Svins tiek uzskatīts par ultramikroelementu, kura daudzums augos ir mazāks par 1 mg/kg^{-1} , un šī metāla

saistība ar augu organoīdiem vēl nav izpētīta (Riņķis, Ramane, 1989). Analizētajos skuju zaleņa paraugos Pb saturs svārstījās no 0,18 līdz 0,39 mg kg⁻¹.

Vismazāk metālu no koku zaleņa pāriet nepolārā šķīdinātāja „Nefrāze”

ekstraktos, kas norāda, ka metāli zalenī nav saistīti ar organiskajiem savienojumiem (lipīdiem).

Latvijas normatīvajos aktos nav noteiktas metālu daudzuma normas augu valsts izcelsmes izejvielās un produktos.

3. tabula, Table 3

Metālu pāreja ekstraktos
Passing of metals into the extracts

Metāls Metal	Šķīdinātājs Solvent								
	Ūdens Water			Etanols (96%) Ethabol			„Nefrāze” Commercial non-polar solvent „Nefrāze”		
	Saturš 1 kg izej- vielas, mg kg ⁻¹ sausnas Content in 1kg of raw ma- terial, mg kg ⁻¹ of dry matter	Saturš ekstraktvie- lās, kas iegūtas no 1 kg izejvielas Content of extracti- ves obtained from 1kg of raw material		Saturš 1 kg izej- vielas, mg kg ⁻¹ sausnas Content in 1kg of raw ma- terial, mg kg ⁻¹ of dry matter	Saturš ekstraktvie- lās, kas iegūtas no 1 kg izejvielas Content of extracti- ves obtained from 1kg of raw material		Saturš 1 kg izej- vielas, mg kg ⁻¹ sausnas Content in 1kg of raw ma- terial, mg kg ⁻¹ of dry matter	Saturš ekstraktvie- lās, kas iegūtas no 1 kg izejvielas Content of extracti- ves obtained from 1kg of raw material	
		mg kg ⁻¹ sausnas mg kg ⁻¹ of dry matter	%		mg kg ⁻¹ sausnas mg kg ⁻¹ of dry matter	%		mg kg ⁻¹ sausnas mg kg ⁻¹ of dry matter	%
Egle / Spruce									
Zn	3,04	2,28	75,00	5,73	0,10	1,75	2,83	0,01	0,35
Cu	0,29	0,21	72,41	0,82	0,09	10,98	1,13	0,01	0,88
Ni	0,26	0,19	73,08	0,19	0,01	5,26	0,34	0,00	0,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,51	0,11	21,57	0,50	0,07	14,00	0,64	0,00	0,00
Pb	0,38	0,19	50,00	0,39	0,15	38,46	0,18	0,04	22,22
Priede / Pine									
Zn	2,59	1,95	75,29	1,72	0,15	8,72	2,79	0,10	3,58
Cu	0,31	0,26	83,87	0,35	0,09	25,71	0,33	0,10	30,30
Ni	0,20	0,12	60,00	0,20	0,11	55,00	0,22	0,08	36,36
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,43	0,18	41,86	0,35	0,07	20,00	0,46	0,00	0,00
Pb	0,20	0,11	55,00	0,19	0,13	68,42	0,22	0,07	31,82

Par piesārņojuma līmeni var spriest pēc Ministru kabineta noteikumos noteiktajām normām pārtikai un dzeramajam ūdenim: $Cu \leq 1,1$ mg dienā; $Zn \leq 9,5$ mg dienā, Pb un $Cd \leq 0,5$ mg kg^{-1} gaļas (MK noteikumi, 2001; MK noteikumi, 2004; MK noteikumi, 2003). Ražojot augu valsts izcelsmes produktus un izstrādājot to lietošanas rekomendācijas, minētās normas ir jāņem vērā, nosakot pieļaujamo metālu saturu konkrētajā produktā. Ekstraktu iegūšanā no augu izejvielām vislielākais gala produkta piesārņojuma risks ar metāliem ir gadījumā, ja kā ekstrahentu lieto ūdeni, piemēram, gatavojot tējas, bet vismazākais – ja produkti iegūti ar nepolāriem šķīdinātājiem, piemēram, ražojot augu eļļas.

Secinājumi

1. Metālu pārejas pakāpi no augu valsts izejvielām ekstraktos nosaka šķīdinātāja polaritāte – jo šķīdinātājs ir polārāks, jo metālu ekstrakcijas pakāpe ir lielāka.
2. Augu valsts produktu piesārņojumu ar metāliem par 20-75% (atkarībā no metāla) var samazināt, augus ekstrahējot ar ūdeni.
3. Iegūstot etanola un „Nefrāzes” ekstraktus, minerālvielas tajos pāriet nelielos daudzumos. Pat no stipri piesārņotiem augiem tādējādi iegūstami ekstrakti, kas nav piesārņoti ar metāliem.

Literatūra

Riņķis G., Ramane H. (1989) Kā barojas augi. Rīga, Avots, 1989, 151 lpp.

Кукушкин Ю.Н. (1998) Химические элементы в организме человека. Соросовский образовательный журнал. 1998. №5. С.54-58.

MK noteikumi Nr. 158 “Noteikumi par obligātajām nekaitīguma prasībām pārtikas piedevām un pārtikai, kurā izmantotas pārtikas piedevas, kā arī prasības pārtikas piedevu marķējumam”. (“LV”, 37 (3613), 02.03.2007.) [spēkā ar 03.03.2007.] ar grozījumiem: 11.12.2007, Ministru kabineta noteikumi Nr.860 Grozījumi Ministru kabineta 2007. gada 27.februāra noteikumos Nr.158 “Noteikumi par obligātajām nekaitīguma prasībām pārtikas piedevām un pārtikai, kurā izmantotas pārtikas piedevas, kā arī prasības pārtikas piedevu marķējumam”.

Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Гордиенко Г.П., Агафонова Е.А., Губанова И.С., Гоголева О.В. (2002) К вопросу комплексного изучения березы повислой (*Betula pendula* Roth.), произрастающей в Красноярском крае. Химия растительного сырья. 2002. №3. С.17-20.

Tree biomass utilisation. Products: <http://www.biolat.lv/?go=Products> – Resurss aprakstīts 2008. gada 18. septembrī.

Ягодин В.И. (1981) Основы химии и технологии переработки древесной зелени, Ленинград, изд-во Ленингр. ун-та, 1981. 224 с.

Ринькис Г.Я., Рамане Х.К, Куницкая Т.А. (1987) Методы анализа почв и растений. Зинатне, Рига, 1987. 173 с.

МК noteikumi Nr. 144 no 2001. gada 27. marta "Obligātās nekaitīguma prasības diētiskajai pārtikai ar samazinātu enerģētisko vērtību un tās marķējumam". Latvijas Vēstnesis, 30.03.2001.

МК noteikumi Nr. 344 no 2004. gada 20. aprīļa "Noteikumi par pārtikas piesārņojumu un prasībām kodīgas ķīmiskās vielas saturošas pārtikas iepakojumam un marķējumam". Latvijas Vēstnesis, 28.04.2004.

МК noteikumi Nr. 235 no 2003. gada 29. aprīļa "Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma un kvalitātes prasības, monitoringa un kontroles kārtība". Latvijas Vēstnesis, 28.04.2004.