

Izmantotā literatūra

1. Arjanoki F.G., Jabbari R., Morshedi A. (2012). Evaluation of drought stress on relative water content, chlorophyll content and mineral elements of wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, Vol. 4, p. 726 – 729.
2. Asgarzadeh H., Mosaddeghi M.R., Mahboubi A.A., *et al.* (2010). Soil water availability for plants as quantified by conventional available water, least limiting water range and integral water capacity. *Plant and Soil*, Vol. 335, No. 1 – 2, p. 229 – 244.
3. Brown L. (2008). *Applied principles of horticultural science*. Oxford: Burlington. 324 p.
4. Carter G.A. (1994). Ratios of leaf reflectance in narrow wavebands as indicators of plant stress. *International Journal of Remote Sensing*, Vol. 15, Issue 3, p. 697 – 703.
5. Carter G.A., Cibula W.G., Miller R.L. (1996). Narrow-band reflectance imagery compared with thermal imagery for early detection of plant stress. *Journal of Plant Physiology*, Vol. 148, Issue 5, p. 515 – 520.
6. Kahlon T.S., Chi M.C., Chapman M.H. (2008). Steam cooking significantly improves in vitro bile acid binding of collard greens, kale, mustard greens, broccoli, green bell pepper, and cabbage. *Nutrition Research*, Vol. 8, Issue 6, p. 351 – 357.
7. Lichtenthaler H.K., Buschmann C. (2001). *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. New Jersey: John Wiley and Sons. 606 p. [Tiešsaiste][skatīts 2013.g. 21. dec.]. Pieejams: <http://www.scribd.com/doc/106211069/Handboof-Food-Analytical-Chemistry-Vol2>

TITRIMETRISKO METOŽU SALĪDZINĀJUMS ASKORBĪNSKĀBES SATURĀ NOTEIKŠANAI DĀRZENOS THE COMPARISON OF TITRIMETRICAL METHODS FOR DETERMINATION OF ASCORBIC ACID IN VEGETABLES

Māra Dūma, Ina Alsīņa, Laila Dubova, Solvita Zeipiņa
Latvijas Lauksaimniecības universitāte
Mara.Duma@llu.lv

Abstract. *The aim of the research was to evaluate and compare the suitability of different volumetric methods for determination of ascorbic acid in onions and lettuce. The content of ascorbic acid was determined in three varieties of onions and lettuce using two titrimetric methods – titration with 2,6-dichloroindophenol in acidic solution or iodometrically. The obtained results show significant differences depending on a titrimetric method. The content of ascorbic acid was determined from 14.78 till 25.06 mg 100g⁻¹ in onions or on average 10.47 mg 100 g⁻¹ in lettuce using 2,6-dichloroindophenol as titrant. This method is not adaptable for coloured analyzing solutions. The results of the research show that the determined content of ascorbic acid in analyzed samples was by 1.5 to 2 times higher using the standard solution of iodine than the previous method. It allows to make the conclusion that by means of this titrimetric method not only the content of ascorbic acid but also the content of other organic acids was determined.*

Keywords: *ascorbic acid, titrimetric methods, vegetable.*

Ievads

C vitamīns (askorbīnskābe) ir cilvēka organismam nozīmīgs antioksidants. Šis ūdenī šķīstošais vitamīns ir iesaistīts daudzos bioloģiskos procesos. Tā bioloģiskā nozīme pamatojas uz spēju piedalīties fermentatīvās reakcijās dzīvajos organismos. Vielmaiņā C vitamīns piedalās oksidēšanās – reducēšanās procesos, hidroksilēšanas reakcijās, kas galvenokārt nepieciešamas saistaudu veidošanā, noradrenālīna un serotonīna sintēzē. C vitamīns veicina dzelzs uzsūkšanos, piedalās mikroelementa vara vielmaiņā, aizsargā šūnas no bojājumiem, ko rada brīvie radikāļi, toksīni un ārējās vides piesārņojums, ir tieši saistīts ar olbaltumvielu apmaiņu. C vitamīns, E vitamīns un karotīni ir dabiskie uzturā esošie antioksidanti, kas mazina skābekļa radikāļu toksisko ietekmi. Ilgstošs antioksidantu deficīts uzturā veicina audzēju un aterosklerozes attīstību. Vitamīna īpašības ir dabā sastopamajam askorbīnskābes L-izomēram. Ķīmiskās sintēzes rezultātā

veidojas arī D-izomērs, kuram tāpat piemīt antioksidanta īpašības, taču enzimatisko reakciju ko-faktora funkcijas tas nespēj pildīt, tādēļ D-askorbīnskābei nepiemīt visas C vitamīna īpašības (Davey *et al.*, 2000).

Tā kā cilvēka organisms nespēj sintezēt C vitamīnu, tad viss organisma funkcionālās darbības nodrošināšanai nepieciešamais šī vitamīna daudzums ir jāuzņem ar pārtiku. MK noteikumi Nr. 988 (2009. gada 1. septembris) nosaka, ka Latvijā cilvēkam ieteicamā C vitamīna dienas deva ir 80 mg, taču literatūrā atrodami dati liecina, ka tā var sasniegt 150 mg (Levine *et al.*, 1999). Ar C vitamīnu ir bagāti augļi, ogas un dārzeņi, īpaši daudz tā ir rožu augļos, upenēs, sarkanajos piparos, maz C vitamīna ir dzīvnieku valsts produktos. Latvijā audzētajās upenēs askorbīnskābes saturs ir robežās no 80 līdz 294 mg 100 g⁻¹, dzērvenēs – līdz 60 mg 100 g⁻¹, mellenēs – līdz 25 mg 100 g⁻¹, pīlādžos atkarībā no šķirnes – līdz 120 mg 100 g⁻¹ (Straumīte *et al.*, 2012).

C vitamīna satura noteikšanai tiek izmantotas dažādas modernas analītiskās metodes – šķidrums hromatogrāfija, kapilārā elektroforēze, spektrofotometrija, amperometrija, lietotas dažādas ierīces – sensori un biosensori, ampēmetriskie vai kulonometriskie detektoru (Arya *et al.*, 2000, Shaidarova *et al.*, 2006, Gazdik *et al.*, 2008.). Taču lielākā daļa šo moderno analītisko metožu un ierīču lietošana ir darbietilpīga, laikietilpīga, to veikšanai nepieciešama sarežģīta aparatūra un īpaši apmācīti cilvēki. Vienkāršākas, bet ne mazāk precīzas ir titrimetriskās metodes – C vitamīna noteikšana, titrējot ar 2,6-dihlorfenolindolfenolu (AOAC, 1990) vai arī lietojot jodometrijas metodi. Titrēšanu ar 2,6-dihlorfenolindolfenolu grūti izmantot, ja analizējams šķīdums ir krāsains. Tādos gadījumos kā titrimetrisko metodi izvēlas C vitamīna jodometrisku noteikšanu. Askorbīnskābe visstabilākā ir skābā vidē, bet viegli oksidējas bāziskā vai arī neitrālā vidē, tāpēc šī vitamīna titrimetriskā noteikšana tiek veikta skābā vidē, visbiežāk metafosforskābes klātbūtnē.

Pētījuma mērķis bija izvērtēt dažādu titrimetrisko metožu lietošanas iespējas C vitamīna satura noteikšanai Latvijā audzētos dažādu šķirņu sīpolos un salātos.

Materiāli un metodes

Darbā analizēti trīs šķirņu sīpoli ‘Alibaba’, ‘Exhibition’ un ‘Vento’, kas audzēti lauku izmēģinājumos 2013. gada vasarā, kā arī salāti ‘Grand Rapid’, kas audzēti Pūres dārzkopības izmēģinājumu stacijas plēves seguma siltumnīcās.

C vitamīna noteikšanai ar korķurbi (diametrs ir 1 cm) no sīpolu un salātu vidējiem paraugiem izspiež diskus, tos sasmalcina porcelāna pietā. 50 ml centrifūgas stobriņā iesver 2 ± 0.001 g sasmalcinātā parauga. Katram pievieno 50 ml 1% HCl un 5% H₃PO₄ maisījuma (v:v=1:1) un rūpīgi samaisa. Pēc 30 minūtēm šķīdumus filtrē caur papīra filtru Nr. 89. Vitamīna satura noteikšanai ar Mora pipeti atmēra 10 ml filtrāta, ko titrē ar 0.0005 molāru 2,6-dihlorfenolindolfenolu (1. titrants) līdz vāji sārtai krāsai vai arī ar 0.005 molāru joda šķīdumu (2. titrants) cietes klātbūtnē līdz šķīduma krāsas maiņai. C vitamīna satura (mg 100 g⁻¹) aprēķināšanai, titrējot ar 2, 6 dihlorfenolindofenolu, izmantots 1. vienādojums:

$$m = \frac{V_{titr} \times 0.044 \times V_{kop} \times 100}{V_{anal} \times m_{iesvars}}, \quad (1)$$

kur V_{titr} – titrēšanai izlietotais 2, 6 dihlorfenolindofenola tilpums, ml;
0.044 – askorbīnskābes daudzums, ko reducē 1 ml 0.0005 M 2, 6 dihlorfenolindofenola šķīdums, mg;
 V_{kop} – kopējais filtrāta tilpums, ml;
 V_{anal} – titrēšanai ņemtais analizējamā šķīduma tilpums, ml;
 $m_{iesvars}$ – parauga iesvars, g.

C vitamīna satura (mg 100 g⁻¹) aprēķināšanai, titrējot ar joda šķīdumu, izmantots 2. vienādojums:

$$m = \frac{C_{I_2} \times M_{askorb} \times V_{I_2} \times 500}{m_{iesvars}}, \quad (2)$$

kur C_{I_2} – joda molārā koncentrācija šķīdumā, mmol ml⁻¹;
 V_{I_2} – titrēšanai patērētais joda šķīduma tilpums, ml;

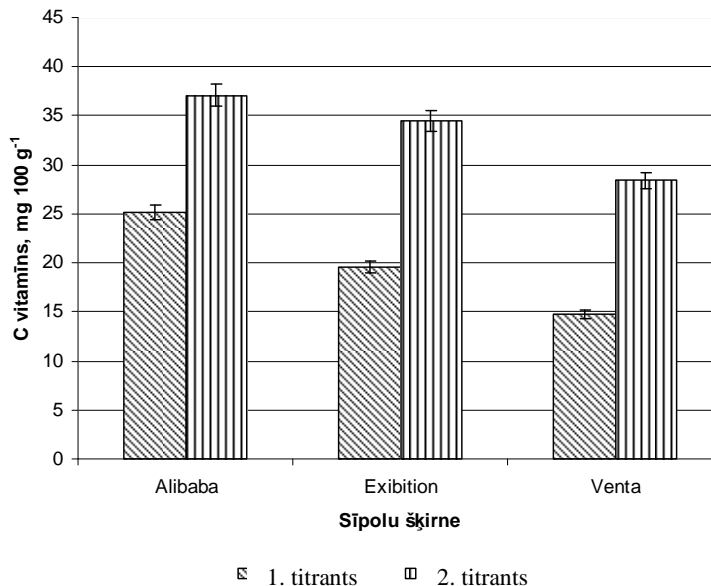
M_{askorb} – askorbīnskābes molmasa, mg mmol⁻¹;
 500 – lielums pārrēķināšanai uz 100 g;
 $m_{iesvars}$ – parauga iesvars, g.

Titrimetriskās analīzes veiktas trīs atkārtojumos. Datu matemātiskajai apstrādei izmantotas dispersijas un korelācijas analīzes.

Rezultāti un diskusijas

Dārzeni ir galvenais C vitamīna avots, no ikdienā lietotajiem dāržiem visvairāk askorbīnskābes sastopams kāpostos, paprikā un brokoļos (Belitz *et al.*, 2009). Pētījumā tika analizēti sīpoli, kas ir vieni no senākajiem sakņaugiem un tiek plaši izmantoti. To galvenā vērtība saistīta ar ēterisko eļļu un fitoncīdu saturu tajos. Taču sīpoli un īpaši sīpolloki ir vairāku vitamīnu un minerālvielu avots. Vitamīnu, tai skaitā C vitamīna, saturs ir atkarīgs un mainīgs atkarībā no šķirnes, kā arī no audzēšanas, novākšanas un uzglabāšanas apstākļiem.

Iegūtie rezultāti (1. attēls) liecina, ka C vitamīna saturs būtiski atšķiras ($p < 0.005$) dažādu šķirņu sīpolos. Viszemākais askorbīnskābes saturs tika noteikts sarkano sīpolu šķirnes ‘Vento’ sīpolos, šķirnes ‘Exhibition’ sīpolos tas ir par vidēji 30% augstāks, bet šķirnes ‘Alibaba’ sīpolos – par gandrīz 70% augstāks nekā sarkanajos sīpolos. Kā redzams 1. attēlā, iegūtie rezultāti būtiski atšķiras atkarībā no noteikšanai izvēlētajā titranta. Titrējot ar 2,6-dihlorfenolindofenolu (1. titrants), askorbīnskābes saturs tika noteikts robežās no 14.78 līdz 25.06 mg 100 g⁻¹ atkarībā no sīpolu šķirnes. Iegūtie rezultāti atbilst zinātniskajā literatūrā atrodamajiem rezultātiem (Belitz *et al.*, 2009). Šī noteikšanas metode pieder pie AOAC metodēm un tiek plaši pielietota askorbīnskābes noteikšanai augļos un dāržos. Taču metodes trūkums ir tas, ka to grūti izmantot tajos gadījumos, ja iegūtais analizējamais šķīdums ir krāsains. Tādos gadījumos parasti kā titrimetrisko metodi izvēlas C vitamīna jodometrisko noteikšanu, kurā darba šķīdums ir noteiktas koncentrācijas joda šķīdums. Titrēšana notiek indikatora cietes klātbūtnē un metode pamatojas uz to, ka askorbīnskābe reducē jodu par jodīdu, oksidējoties par dehidroaskorbīnskābi.



1. att. C vitamīna saturs sīpolos atkarībā no noteikšanas metodes.

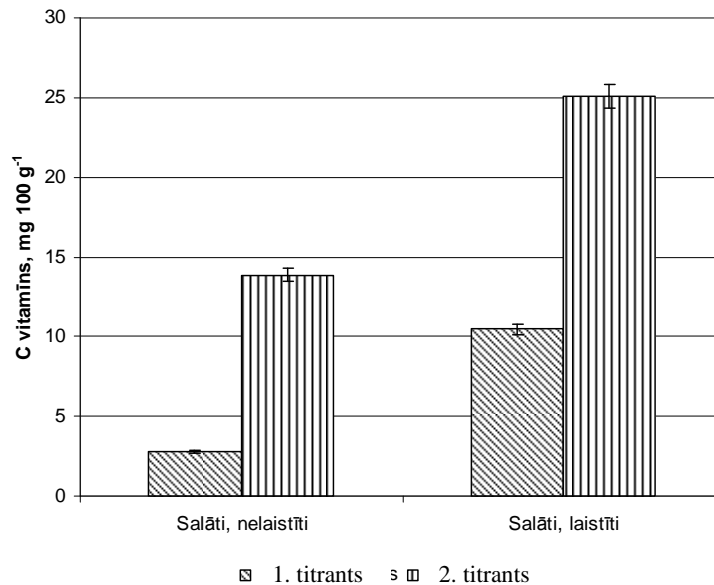
Fig. 1. The Content of Vitamin C in Onions Depending on Analytical Method.

Eksperimentāli iegūtie rezultāti (1.attēls), liecina, ka, titrējot ar joda šķīdumu (2. titrants), C vitamīna saturs sīpolos ir 1.5 līdz 1.9 reizes augstāks (atkarībā no šķirnes) salīdzinot ar rādītājiem iepriekš minētajā noteikšanas metodē. Tas ļauj secināt, ka, nosakot C vitamīna saturu jodometriski, kvantitatīvi tiek noteikta ne tikai askorbīnskābe, bet arī citi reducēties spējīgi savienojumi. Līdzīgus

Secinājumus var atrast arī zinātniskajā literatūrā (Arya *et al.*, 2000), tāpēc, analizējot rezultātus par C vitamīna saturu dažādos paraugos, vienmēr jānorāda, kāda titrēšanas metode ir izvēlēta un lietota.

Zinātniskajās publikācijās (Singh *et al.*, 2012) atrodams, ka C vitamīna saturs augļos un dārzeņos var mainīties atkarībā no dažādiem apkārtējās vides un stresa faktoriem, piemēram, gaismas intensitātes, temperatūras, mitruma apstākļiem, atmosfēras piesārņojuma u. c.

Pētījumā tika analizēti arī C vitamīna saturs salātos, kuri audzēti dažādos mitruma apstākļos.



2. att. C vitamīna saturs salātos atkarībā no noteikšanas metodes.

Fig. 1. The Content of Vitamin C in Lettuce Depending on Analytical Method.

Iegūtie rezultāti (2. attēls) rāda, ka C vitamīna saturs salātos būtiski atšķiras atkarībā no audzēšanas apstākļiem. Nepietiekama mitruma apstākļos C vitamīna saturs ir gandrīz četras reizes zemāks nekā salātos, kuri saņēmuši pietiekamu daudz mitruma. Arī šajos pētījumos tika pārbaudītas abas C vitamīna titrimetriskās noteikšanas metodes un secināts, ka jodometriskās titrēšanas (2. titrants) gadījumā iegūtie rezultāti ir vairākkārt lielāki, nekā titrējot ar 2,6-dihlorfenolindofenolu (1. titrants).

Secinājumi

C vitamīna (askorbīnskābes) satura kvantitatīvai noteikšanai sīpolos un salātos var izmantot dažādas titrimetriskās metodes. Titrējot ar 2,6-dihlorfenolindofenolu, iegūtie rezultāti saskan ar zinātniskajā literatūrā atrodamajiem. Jodometriskās titrēšanas rezultātā iegūtie rādītāji ir skaitliski līdz divām reizēm lielāki. Nosakot C vitamīna saturu augļos un dārzeņos, precīzi jānorāda lietotā titrimetriskā metode un titrants.

Izmantotā literatūra

1. AOAC (1990). *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. Fifteen edition. Arlington VA, Association of Official Analytical Chemists, p. 1058 – 1059.
2. Arya S.P., Mahajan M., Jain P. (2000). Non-spectrophotometric methods for the determination of vitamin C. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 417, p. 1 – 14.
3. Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P. (2009). *Food Chemistry*. Heidelberg: Springer – Verlag, 1070 p.
4. Davey M.W., Van Montagu M., Inze D., Sanmartin M., Kanellis A., Smirnoff N., Benzie I.J.J., Strain J.J., Favell D., Fletcher J. (2000). Plant L-ascorbic acid: chemistry,

- function, metabolism, bioavailability and effects of processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 80, p. 825 – 860.
- Gazdik Z., Zitka O., Petrlova J., Adam V., Zehnalek J., Horna A., Reznicek V., Beklova M., Kizek R. (2008). Determination of Vitamin C (Ascorbic Acid) Using High Performance Liquid Chromatography Coupled with Electrochemical Detection. *Sensors 2008*, Vol. 8(11), p. 7097 – 7112.
 - Levine M., Rumsey S.C., Daruwala R., Park J.B., Wang Y.H. (1999). Criteria and recommendations for vitamin C intake. *The Journal of the American Medical Association*, Vol. 281, p.1415 – 1423.
 - Shaidarova L.G., Gedmina A.V., Chelnokova I.A., Budnikov G.K. (2006). Electrocatalytic oxidation and flow-injection determination of ascorbic acid at a graphite electrode modified with a polyaniline film containing electrodeposited palladium. *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 61, p. 601 – 608.
 - Singh D.P., Beloy J., McInerney J.K., Day L. (2012). Impact of boron, calcium and genetic factors on vitamin C, carotenoids, phenolic acids, anthocyanins and antioxidant capacity of carrots. *Food Chemistry*, Vol. 132, p.1161 – 1170.
 - Straumīte E., Galoburda R., Krūma Z., Ciproviča I., Zagorska J. (2012). *Bioloģiski aktīvās vielas pārtikas produktos*. Jelgava, 28. – 65. lpp.

**SKUJU KOKU PREPARĀTU IETEKME UZ KĀPOSTU PATOĢĒNU
IZPLATĪBU GALVIŅKĀPOSTOS
INFLUENCE OF CONIFEROUS TREES BIOMASS EXTRACT ON THE SPREAD
OF GREY MOULD IN CABBAGES**

**Līga Lepse¹, Jānis Lepsis¹, Solvita Zeipiņa¹, Larisa Bite¹, Regīna Rancāne²,
Jūlija Volkova², Vija Rožukalne²**

¹ Pūres Dārzkopības pētījumu centrs, ² Latvijas Augu aizsardzības pētījumu centrs
liga.lepse@puresdis.lv

Abstract. *Worldwide interest in organic agriculture is rising simultaneously with the development of sustainable growing technologies with the limited use of chemical plant protection products. The decrease of environmental load is regulated also by the EC regulation No. 2092/91 where significant reducing of chemical plant protection products is envisaged. Plant protection products of plant origin (botanicals) are foreseen as alternative to chemical ones in the organic and integrated cropping systems. Unfortunately, the research done in this field is insufficient. There are some publications on the fungicide and insecticide activity of extracts from particular plants, int.al. coniferous trees. Grey mould (caused by Botrytis sp.) is one of the most destructive diseases of cabbage in particular meteorological conditions. Cool and moist summers promote development of grey mould in cabbage. Timely sprayings of plant protection products of plant origin can reduce damage caused by Botrytis and promote better cabbage storage ability during the winter. Field trials where spruce biomass extracts in ethanol were evaluated by the Pure Horticultural Research Centre and Latvian Plant Protection Research Centre were performed during three years period with the aim to find the most efficient preparation for limiting the spread of grey mould in cabbage. Extracts of biomass obtained from spruce and pine with different additives as emulsifiers, surfactants and preservatives were tested in different dosages and concentrations. The obtained results are disputable and do not give a clear evidence of effectiveness of one particular preparation. A tendency was observed that 1% spruce bark extract in ethanol had the most limiting influence on the Botrytis spread on cabbage.*

Keywords: *spruce, pine, Botrytis sp., Brassica oleracea var. capitata.*

Ievads

Pieaugot prasībām pārtikas kvalitātei un vides aizsardzībai, visā pasaulē attīstās bioloģiskā lauksaimniecība, tajā skaitā dārzkopība, kuras pamatprincipus nosaka ES regulas Nr. 2092/91