

**Aiga Salmiņa**

# **Māla minerālu kompozītmateriāli kontrolētai polifenolu sorbcijai un to izmantošanas potenciāls ādas aizsarglīdzekļos**

*Clay Mineral Composite Materials for Controlled Sorption of Polyphenols and Their Potential for Use in Skin Protection Products*

## **Anotācija**

Pētījumā tika veikta polifenolu grupu interkalācija māla minerālu struktūrā un iegūtā organokompleksa fizikāli ķīmisko īpašību izpēte, lai konstatētu, kā inovatīvus un videi draudzīgus materiālus iespējams izmantot biomedicīnā. Pētījumam izvēlēti rūpnieciski ražoti māla minerāli un smektīta tipa Latvijas un Lietuvas dabiskie mālieži, kas apstrādāti ar polifenolu savienojumiem no lielogu dzērveņu (*Vaccinium macrocarpon*) izspaidām, plūškoka (*Sambucus nigra*), melnaugļu aronijām (*Aronia melanocarpa* L.) un vīnogām (*Vitis vinifera*). Polifenolu sorbcija uz māla minerāla pētīta pie dažādiem parametriem – sorbenta iesvara, sorbāta koncentrācijas, pH, kā arī tika raksturota sorbcijas kinētikas un temperatūras ietekme. Iegūto kompozītmateriālu īpašības raksturotas, izmantojot Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektroskopiju un rentgenstaru difraktometriju. Kompozītmateriāla pielietojums tika izvērtēts, balstoties uz UV caurlaidības testiem. Pētījumā iegūtie sorbcijas rezultāti un iegūtā kompozītmateriāla raksturojums apstiprināja veiksmīgu antociānu sorbciju māla minerāla struktūrā. Augstākā sorbcijas kapacitāte sasniegta, izmantojot aroniju antociānus pie sorbenta iesvara 0,05, vides pH 2–3, 24 °C temperatūrā.

**Atslēgvārdi:** māla minerāli, polifenoli, UV filtri, aktīvo vielu sorbcija, UV starojuma caurlaidība.

## **Ievads**

Pēdējo desmit gadu laikā ir konstatēts straujš pieaugums saslimstībai ar ādas vēzi, kas ir viens no biežākajiem audzējiem vispārējā populācijā,

līdz ar to tā ir uzskatāma par aktuālu sabiedrības veselības problēmu. Aptuveni 80–90% gadījumu saslimstība ar ādas vēzi ir tieši asociēta ar UV starojuma izraisītiem šūnu bojājumiem. Reaģējot uz šo problēmu, dermatologi un starptautiskās veselības aizsardzības institūcijas aktualizē UV aizsargfiltru saturošu krēmu, serumu un citu formu aizsarglīdzekļu izmantošanu ikdienas ādas kopšanas rutīnā, tādējādi pasargājot ādu no bojājumiem. Tomēr pēdējā laika pētījumi rada bažas par drošību, kas saistīta ar UV filtriem, to izmantošanu sauļošanās līdzekļu un citu kosmētisko produktu sastāvā. Ķīmiskie UV aizsargfiltri iekļūst ādā, kur tie absorbē saules starus gluži kā sūklis, filtri nereti saistās ar augstu alerģijas risku un tendenci ģenerēt brīvos radikāļus. Atsevišķi ķīmiskie filtri var negatīvi ietekmēt endokrīno sistēmu, izjaucot hormonu līdzsvaru un pat iespaidojot auglību. Aktuāla ir arī vides problemātika – masveida produkcija un ķīmisko UV filtru izmantošana ir izraisījusi ūdens piesārņojumu, kas tiek minēts kā viens no galvenajiem iemesliem koraļļu rifu izbalēšanai [Gilbert et al. 2013: 208–219; Egambaram et al. 2020: 779–797; Huang et al. 2021].

Pamatojoties uz iepriekš apskatītajām ādas aizsarglīdzekļu problēmām, ir jāmeklē jaunas iespējas, kā aizvietot sintētiskos UV filtrus ar jauniem dabiskas izcelsmes savienojumiem un izveidot gan dabai, gan cilvēkam drošāku produktu. Māls Latvijā ir plaši pieejams, dabīgs un videi draudzīgs materiāls, ko pielieto vairākās tautsaimniecības nozarēs. Medicīna ir viena no nozarēm, kur māla minerālus tradicionāli izmanto kā pretiekaisuma un antibakteriālu līdzekli [Stinkule & Stinkulis 2013; Carretero & Pozo 2010: 171–181]. Polifenoli ir augu sekundārie metabolīti, kas sastopami augļos, ogās un dārzeņos, piešķirot tiem raksturīgo krāsu, garšu un aromātu. Polifenoli ir piesaistījuši zinātnieku uzmanību, pateicoties to farmakoloģiskajām īpašībām un labvēlīgajai ietekmei uz cilvēka ādas novecošanos. Polifenoliem piemīt arī būtiska spēja aizsargāt pret kardiovaskulārām slimībām, ļaundabīgiem audzējiem, galvas smadzeņu slimībām, diabētu, aptaukošanos un urīnceļu infekcijām. Neskatoties uz bioloģisko aktivitāti, polifenolu izmantošanas iespējas ierobežo to nestabilitāte, ko izraisa dažādi ārējie faktori [Williamson 2017: 226–235; González et al. 2020: 129].

Māla minerālu struktūra un to unikālās fizikāli ķīmiskās īpašības nodrošina polifenolu noturību pret ārējiem vides faktoriem, kā arī aktīvo

savienojumu stabilitāti un biopieejamību ar efektīvāku farmakoloģisko aktivitāti un samazina aktīvo savienojumu izdalīšanās ātrumu, tādējādi nodrošinot kontrolētu to atbrīvošanos mērķšūnās [Ribeiro et al. 2018: 966–973; Shue et al. 2021: 109–322]. Mālus, kas izmantojami dažādu kosmētisko un medicīnisko produktu ražošanā kombinācijā ar polifenoliem, var veidot kā kompozītmateriālus ar uzlabotām īpašībām. **Pētījuma mērķis** ir izstrādāt māla minerālu kompozītmateriālus kontrolētai polifenolu sorbcijai, radot iespēju izmantot vietējo resursu pievienotās vērtības ādas aizsarglīdzekļos ar uzlabotām īpašībām. Iegūto kompozītmateriālu potenciāli var izmantot sauļošanās līdzekļos, izstrādājot produktu, kas paplašinās Latvijas dabas resursu ekspluatāciju jauno tehnoloģiju jomā un sniegs ieguldījumu viedās specializācijas stratēģijas (RIS3) attīstībā, ko apliecina inovatīvu, uz dabas resursiem balstītu produktu izstrāde bioekonomikā.

## 1. Literatūras apskats

### 1.1. Māli un māla minerāli

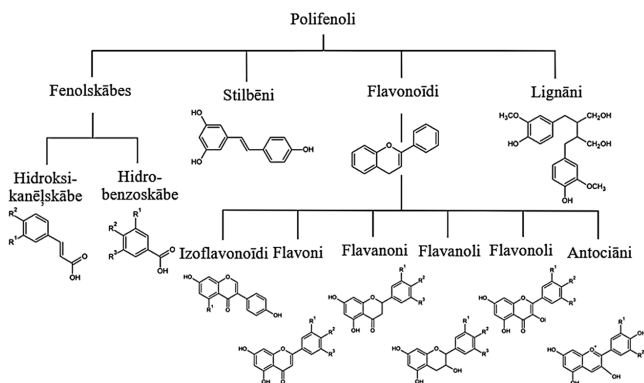
Māls ir viens no dabā visbiežāk sastopamajiem nogulumiežiem, tas ir dabīgs un videi draudzīgs materiāls, ko parasti izmanto keramikas, plastmasas, krāsu, papīra, gumijas, kosmētikas un medicīnas produktu ražošanā. Māls sastāv no dažāda veida un daudzuma sīkgraudainiem māla minerāliem, kas pieder pie lapu struktūrtipa filosilikātiem jeb alumosilikātu grupas. Piemaisījumu veidā mālu sastāvā var būt arī karbonāti, kvarcs, dzelzs, laukšpati, alumīnija un dzelzs oksīdi, hidroksīdi un organiski savienojumi – humīnskābes, humīni, fulvoskābes [Barton & Karathanasis 2002: 276–280; Bergaya & Lagaly 2006: 1–18; Thair & Olli 2008]. Māliem raksturīgas vairākas īpašības – tie spēj uzbriest ūdenī, tiem piemīt katjonu apmaiņas spēja, organisku un neorganisku vielu sorbcija, kā arī spēja saistīt ūdens molekulas un izšķīdinātas augu barības vielas. Ūdens vidē māli kļūst plastiski, savukārt pēc žāvēšanas un karstuma ietekmē tie iegūst akmens cietību. Viena no nozīmīgākajām māla minerālu īpašībām, kas ļauj tos izmantot medicīnas produktu ražošanā, ir to sorbcijas īpašības, kas apskatītas arī šajā pētījumā. Māla minerāli spēj interkalēt lielu daudzumu savienojumu starpslāņu telpā. Uz virsmas māla minerāli elektrostatiskā lādiņa rezultātā piesaista katjonus un anjonus, bet, māliem nonākot šķīdumā ar

citādu jonu sastāvu, tie spēj jonus apmainīt. Katjonu sorbcijas spēju raksturo katjonu apmaiņas kapacitāte, kas vislielākā ir montmorilonītam un vermikulītam, vismazākā – kaolinītam. Sorbcijas pētījumos visbiežāk izmanto smektīta tipa māla minerālus, jo tiem ir augsta sorbcijas kapacitāte, jonu apmaiņas spēja un stabilitāte. Atkarībā no piemaisījumiem māli un māla minerāli sastopami daudzveidīgās krāsās. Dzelzs oksīdi un oksihidroksīdi, kā gētīts, mālam piešķir dzeltenbrūnu nokrāsu, lepidokrokīts – oranžu, hematīts – sarkanu, savukārt magnetīts – tumši brūnu krāsu. Pelēku un zilganu nokrāsu mālam piešķir dzelzs (II) oksīda un dzelzs pirīta savienojumi. Pelēka līdz melna krāsa ir raksturīga māliem, kuru sastāvā ir augsta organisko vielu koncentrācija [Stucki 2006: 423–475; Thair & Olli 2008; Carretero & Pozo 2010: 171–181].

Māla minerālu uzbūves pamatelementi ir oktaedru un tetraedru tīkli, to savstarpējais izkārtojums minerālā ir atkarīgs no māla minerāla ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām. Tetraedru tīklus, atrodoties centrā, visbiežāk veido silīcija jons, retāk alumīnijs vai dzelzs jons, savukārt tīkla virsotnēs jeb stūros ir izvietoti četri skābekļa joni [Stinkule 2014]. Oktaedru uzbūves centrā ir alumīnijs jons, un to var aizstāt arī dzelzs vai magnijs jons. Virsotnēs izvietojas sešas hidroksilgrupas vai seši skābekļa joni. Ir divu veidu oktaedra sakārtojumi – 1) dioktaedriski, gibsīta struktūras tīkli, šajos sakārtojumos ar  $Al^{3+}$  vai  $Fe^{3+}$  katjoniem ir aizpildītas 2/3 no visām oktaedriskajām pozīcijām, un 2) trioktaedriski, kur brusīta struktūras tīklus visbiežāk veido  $Mg^{2+}$  joni, aizpildot visas trīs pozīcijas un rezultātā līdzsvarojošā struktūras kopējo lādiņu [Stinkule 2014]. Nodala trīs galvenos māla minerāla tipus – 2:1, 2:1:1 un 1:1 atkarībā no tetraedra un oktaedra tīkla savstarpējā izvietojuma. Konkrēto tipu noteicošais parametrs ir tetraedru un oktaedru tīklu skaits elementārslānī.

## 1.2. Polifenoli un to ietekme uz cilvēku veselību

Polifenoli ir augu sekundārie metabolīti, kas atrodami augļos, ogās, dārzeņos, pākšaugos, tējā un kakao, polifenoli nodrošina to raksturīgo garšu, krāsu un smaržu. Visbiežāk polifenolus iegūst no ogām, piemēram, mellenēm (*Vaccinium myrtillus* L.) un brūklenēm (*Vaccinium vitis-idaea* L.), jo šo ogu sastāvā ir izteikti augsts polifenolu saturs. Polifenolu galvenais uzdevums ir aizsargāt augus no agresīviem patogēniem, temperatūras



1. attēls. **Polifenolu klasifikācija** [Croft 2016: 120–124]

izmaiņām, mikrobu infekcijām, ultravioletā starojuma, uzturvielu trūkuma un piesaistīt apputeksnētājus. Polifenolu koncentrāciju augos ietekmē augļa gatavības stadija – gaišas krāsas augļiem, piemēram, mango, banāniem, dzeltenajām vīnogām, polifenolu koncentrācija vienmērīgi samazinās, augam nogatavojoties, savukārt tumšas krāsas augļiem polifenolu koncentrācija nogatavošanās gala stadijā ir visaugstākā. Polifenolu ķīmiskajai uzbūvei ir raksturīgs aromātiskais gredzens un vairākas hidroksilgrupas, pie kurām piesaistīti citi benzola gredzeni. Atkarībā no aromātisko gredzenu skaita savienojumos polifenolus iedala grupās, no kurām galvenās ir flavonoīdi, fenolskābes, stilbēni un lignāni (skat. 1. attēlu) [Manach et al. 2004: 727–747; Williamson 2017: 226–235; Di Lorenzo et al. 2021: 273].

Polifenoliem piemīt farmakoloģiskas īpašības un augsta antioksidatīvā aktivitāte. Polifenolus saturoša uztura un produktu lietošana var aizkavēt ļaundabīgo audzēju, diabēta, aptaukošanās, asinsvadu un urīnceļu infekciju un sirds sistēmu traucējumu rašanos. Polifenoli kā aktīvās vielas atrodami vairākos ārstniecības augos, nodrošinot plaša spektra enzīmu un šūnu receptoru darbību. Līdz ar to papildus antioksidatīvajām īpašībām polifenoliem ir vairākas citas specifiskas bioloģiskas īpašības, kas pašlaik vēl ir maz pētītas. Katrai polifenolu grupai ir citāda ietekme uz cilvēka veselību (skat. tabulu) [Ananga et al. 2014: 391–415; Cory et al. 2018: 87; Di Lorenzo et al. 2021: 273].

### Polifenolu ietekme uz cilvēka veselību

[Nile & Park 2014: 134-144; Cory et al. 2018: 87; Di Lorenzo et al. 2021: 273]

Slimības veids	Polifenolu grupas un to ietekme
Neurodeģeneratīvās slimības	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Kurkumīns</b> un <b>resveratrols</b> – var aizsargāt pret Alcheimera slimību un demenci, pateicoties to antioksidatīvajām un imūnmodulējošajām īpašībām.</li> <li>• <b>Kurkumīns, miricetīns, ginsenozijs</b> un <b>ginkgetīns</b> – izraisa neiroprotektīvo iedarbību pret neurodeģeneratīvajām slimībām, piemēram, Parkinsona slimību.</li> </ul>
Iekaisumi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Fenolu savienojumi</b> – var novērst sistēmisku un lokalizētu iekaisumu, samazināt oksidatīvo stresu un mazina citokīna lomu saaugumu veidošanā.</li> <li>• <b>Ellagīnskābe</b> – var izmantot kā pretiekaisuma un antibakteriālo līdzekli.</li> </ul>
Vēzis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Flavanoīdi</b>, piemēram, <b>antociāni, flavanoli, flavononi, flavanoni un izoflavonoīdi</b>, – var neitralizēt brīvos radikāļus un samazināt vēža risku.</li> <li>• <b>Galluskābe</b> – tai ir trīs reizes lielāka antioksidantu aktivitāte nekā E un C vitamīnam, skābe nomāc prostatas vēža šūnas.</li> <li>• <b>Polifenoli</b> – tiem ir pierādīta īpaši labvēlīga ietekme, ārstējot resnās zarnas, prostatas, ādas, krūts, dzemdes jeb endometrija vēzi.</li> </ul>
Kardiovaskulārās slimības	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Flavanoīdi</b> – pārtika, kas bagāta ar flavanoīdiem, uzlabo sirds kambaru veselību, samazina trombocītu aktivitāti, pazemina asinsspiedienu, kā arī uzlabo vispārējo asinsvadu veselību.</li> <li>• <b>Kvercetīns</b> – tas ir ne tikai spēcīgs antioksidants, bet tam piemīt bioloģiskas, farmakoloģiskas un ārstnieciskas īpašības, kas <i>in vitro</i> kavē cilvēka trombocītu agregāciju.</li> <li>• <b>Flavanoīdi</b> un <b>resveratrols</b> – palīdz regulēt holesterīna līmeni asinīs, samazinot sirds un asinsvadu slimību risku.</li> </ul>
2. tipa diabēts	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vairāki <b>polifenolu savienojumi</b>, īpaši antociāni – saistīti ar 2. tipa cukura diabēta profilaksi, glikozes regulēšanu, nodrošina labāku glikēmijas režīma kontroli un ķermeņa svaru.</li> </ul>
Aptaukošanās	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tādi <b>polifenoli</b> kā <b>katehīni, resveratrols</b> un <b>kurkumīns</b> – nodrošina enerģijas patēriņa pieaugumu, kā rezultātā ir vieglāk zaudēt svaru.</li> <li>• Ir pierādīts, ka vairākiem polifenoliem ir īpašības, kas saista olbaltumvielas, kuras mijiedarbojas ar gremošanas enzīmiem.</li> </ul>

Pēdējos gados veikti arvien jauni pētījumi, kuros apstiprinājusies polifenolu labvēlīgā ietekme uz cilvēka ādu. Polifenoli farmaceitiskos preparātos spēj ietekmēt klīniskās un histoloģiskās izmaiņas ādas epidermā un dermā. Polifenoli labvēlīgi ietekmē cilmes šūnām līdzīgu šūnu migrāciju – bazālo keratinocītu, asinsvadu uzlabošanas, melanīna saglabāšanos un epidermas biezuma izmaiņas. Līdz ar to potenciāli polifenolu ekstraktu varētu izmantot sauļošanās līdzekļos, līdz ar to papildus UV aizsardzībai nodrošinot arī pretnovecošanās un pretvēža iedarbību [Mena et al. 2014: 819–830; Chowdhury et al. 2021: 94–100].

### **1.3. Ultravioletā starojuma filtru negatīvā ietekme**

UV filtri kosmētikas produktu sastāvā tiek iekļauti, lai aizsargātu ādu no UV staru kaitīgās ietekmes, tie absorbē, atstaro vai izkliedē UV starus. UV filtrus izmanto sauļošanās aizsargkrēmu sastāvā, kā arī ikdienas kosmētikā – mitrinošajos dienas krēmos, matu kopšanas līdzekļos, lūpu krāsās u. c. UV filtri var būt ķīmiski (organiski jeb sintētiski) un dabīgi (neorganiski jeb minerālu savienojumi). Ķīmiskie filtri tiek pieskaitīti pie alergēniem, jo tiem raksturīgs paaugstināts alergijas risks ar tendenci ģenerēt brīvos radikāļus, tostarp pozitīva korelācija ar ādas šūnu bojājumiem un bioloģisko funkciju traucējumiem. Saules aizsarglīdzekļu sintētiskie savienojumi ir fotoalergēni, tie absorbē UV starojumu, veido fotonestabilus savienojumus, rezultātā izraisot fotoalergisku dermatītu. Saules aizsarglīdzekļus uzklāj uz lielas ādas virsmas, līdz ar to notiek pastāvīga un ievērojama ķīmisko UV filtru ievadīšana ādas dzīvotspējīgo šūnu slāņos. Ir noskaidrots, ka UV filtri spēj sasniegt asinsriti, tie izdalās mātes pienā un cilvēka urīnā [Schlumpf et al. 2008: 345–351; Gilbert et al. 2013: 208–219].

Dabīgie filtri neieklūst ādā, tie izveido aizsargkārtu, kas fiziski atstaro un izkliedē UV starojumu. Atšķirībā no ķīmiskajiem UV filtriem dabiskie UV filtri neizraisa ādas alergiskas reakcijas. Dabisko filtru mīnuss ir tāds, ka tie bieži pēc uzklāšanas atstāj baltus traipus uz ādas, kā rezultātā, neskatoties uz ķīmisko filtru blakusparādībām, cilvēki labāk izvēlas kosmētiku, kas satur sintētiskos filtrus. Dabiskie UV filtri ir dabīgie minerāli, cinka oksīds un titāna dioksīds. Titāna dioksīds ( $\text{TiO}_2$ ) tiek uzskatīts par labāko no neorganiskajiem filtriem, tas ir ļoti efektīvs, ar augstu refrakcijas indeksu un aizsargā gan no UVA, gan UVB starojuma, novēršot saules apdegumus

un citus dermatoloģiskus bojājumus. Māli un māla minerāli ir laba alternatīva ķīmiskajiem filtriem. Tādi māla minerāli kā bentonīts un kaolinīts jau šobrīd tiek iekļauti saules aizsargkrēmu sastāvā. Mālu minerālu daļiņām ir slāņveida struktūra un liela īpatnējā virsma, līdz ar to māla daļiņas spēj efektīvi noklāt konkrētu ādas zonu, gan adsorbējot, gan atstarojot UV starojumu. Dažādiem mālu minerāliem ir atšķirīga spēja aizturēt UV starojumu. Viszemākā UV aizsardzības spēja ir kaolinītam, savukārt visaugstākā – tādiem mālu minerāliem, kuru sastāvā ir illīta mālu minerāli. Dzelzs daudzums mālu minerālos arī ietekmē aizsardzības spēju, māla minerāli, kuros ir augstāks dzelzs saturs, uzrāda zemāku UV caurlaidību [Schlumpf et al. 2008: 345–351; Hoang-Minh et al. 2010: 349–357; Gilbert et al. 2013: 208–219].

Pēdējā gadsimta laikā, paplašinoties cilvēku apziņai par ādas bojājumiem, ko izraisa UV starojums, pieaugusi UV filtru izmantošana ne tikai sauļošanās līdzekļos, bet arī citos personīgās higiēnas līdzekļos. Masveida produkcija un ķīmisko UV aizsarglīdzekļu lietošana ir izraisījusi būtisku ūdens piesārņojumu, kā arī atstājusi negatīvu ietekmi uz nogulumiem, augsni, iekštelņu gaisu un dzīvajiem organismiem. Neseni pētījumi apliecina, ka UV filtri var bioakumulēties, ietekmēt dzīvnieku endokrīno sistēmu, oksidatīvo stresu un hormonālo aktivitāti, izraisīt uzvedības un fizioloģiskus traucējumus, koraļļu rifu izbalēšanu un jūras aļģu reproduktīvo inhibīciju [Mitchellmore et al. 2019: 398–410].

## 2. Materiāli un metodes

Laboratorijas apstākļos tika ekstrahēti antociāni no melnaugļu aroņiju ogām (*Aronia melanocarpa*), lielogu dzērveņu izspaidām (*Oxycoccus macrocarpus*) un melnā plūškoka (*Sambucus nigra*). No māla paraugiem tika izvēlēts analītiski tīrs SIGMA-ALDRICH *Chemistry Montmorillonite K10, Montmorillonite-Illite* māla minerāls *Friedland*, kaolinīts, references māli SWy-2, references māli IMt-2, Latvijas dabiskie mālieži (Liepas atradnes smektīta tipa gaiši pelēkie māli) un Lietuvas dabiskie mālieži (Saltišķu atradnes triasa māli).

Antociānu sorbcija uz konkrētā māla parauga tika pētīta atkarībā no antociānu masas koncentrācijas, sorbenta iesvara, māla minerāla veida, kinētikas un temperatūras.



*Sorbcijas pētījumi.* 100 mL burciņās tika iesvērti dažādi māla minerāla iesvari, tad aplieti ar iepriekš pagatavoto antociānu darba šķīdumu (50 mL). Burciņas ar paraugiem tika kratītas *Biosan Multi-functional Orbital Shaker* PSU-20i kratītājā dažādās temperatūrās, tad paraugi filtrēti ar filtrpapīru. Pēc filtrēšanas paraugiem tika noteikts sorbētais antociānu daudzums uz māla minerāla.

Pētījumā tika izmantotas divas analītiskās metodes – *Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektroskopija* (FTIS) un *rentgenstaru difraktometrija* (XRD). Veicot Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopisko analīzi, iegūts spektrs, kas satur informāciju par mērījuma viļņu garumu un parauga optisko caurlaidību. Analizējot paraugu spektru, var noteikt funkcionālo grupu klātbūtni paraugā. Konkrētu daudzumu parauga (0,001–0,003 g intervālā) sajauc kopā ar 0,18 g analītiski tīra kālija bromīda (99,999%). Paraugu ievieto rokas presē un saspiež līdz 1 mm biezai, caurspīdīgai tabletei, tad paraugu ievieto *Shimadzu IR Tracer-100* FTIS spektrometrā un veic infrasarkanā spektru mērījumu. Mērījumi tika veikti caurlaidības režīmā ar šādiem parametriem: viļņu skaitļa intervāls 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , izšķirtspēja 8  $\text{cm}^{-1}$ , skanējumu atkārtojumu skaits – 20 reizes. Iegūtie dati apstrādāti ar datorprogrammu *Lab Solutions IR*. Ar rentgenstaru difraktometriju mālu paraugiem tika noteikts māla minerālu sastāvs un procentuālais daudzums, kā arī smektīta minerālu starpslāņu telpas attāluma izmaiņas. XRD analīze tika veikta, izmantojot *Bruker D8 Advance* ar CuK $\alpha$  starojumu un impulsu skaitīšanas pozīciju jutīgo detektoru *Lynx Eye*. Rentgendifraktogrammas pulverizētiem mālu paraugiem uzņemtas no 3° līdz 55° 2 $\theta$  ar mērījuma soli 0,02°, soļa ilgumu 0,5 s. Uzņemto rentgendifraktogrammu apstrāde un kvantitatīvā analīze, kā arī fāžu identifikācija veikta, izmantojot datorprogrammu *EVA* un *Siroquant-3*.

*UV caurlaidības testi.* Tika pagatavotas suspensijas, izmantojot māla minerāla plūškoka antociānu kompozītmateriālu, kā arī divus komerciālos saules aizsargkrēmus ar SPF vērtību 30 un 50. Destilēts ūdens un glicerīns sajaukts masas attiecībā 50:50, iegūstot 50 m% (masas procenti) glicerīna/ūdens suspensijas. Glicerīna suspensiju veido no glicerīna/ūdens šķīdumiem, kur pievieno mālu frakcijas, kompozītmateriālu, saules aizsargkrēmu koncentrācijā 5 m%. Suspensiju UV starojuma caurlaidības testi tika veikti, balstoties uz Dušenkovas (2014) aprakstīto metodi. UV caurlaidību mēra

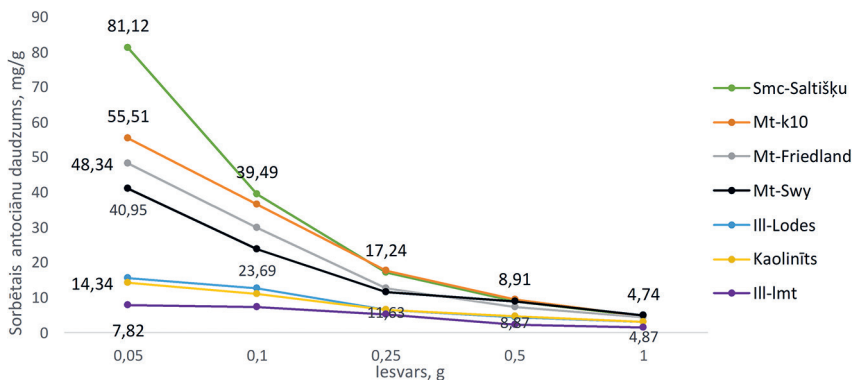
glicerīna suspensijām ar paraugu koncentrāciju 5m%. Katram paraugam veikti trīs paralēli mērījumi ar UV spektrofotometru 290–400 nm un izmantotas vidējās vērtības.

### 3. Rezultāti

#### 3.1. Polifenolu sorbcijas kapacitāti ietekmējošo faktoru izpēte

Antociānu sorbcijas efektivitāte atkarībā no sorbenta iesvara tika pētīta, izmantojot septiņus dažādus māla paraugus (Mt-K10, Mt-Friedland, kaolinīts, Mt-SWy, Ill-Imt, Ill-Lodes, Smc-Saltišķu) un kā sorbātu – plūškoka antociānus ar izejas šķīduma koncentrāciju 100 mg/L. Sorbcijas rezultāti parādīti 2. attēlā.

Pēc iegūtajiem datiem var secināt, ka augstākā sorbcijas kapacitāte jeb lielākais sorbētais antociānu daudzums ir sasniegts pie vismazākā iesvara – 0,05 g, un, palielinot māla minerāla iesvaru, sorbcijas kapacitāte pakāpeniski samazinās. Tā, piemēram, Smc-Saltišķu māliem pie iesvara 0,05 g sorbētais antociānu daudzums ir 81,12 mg/g, savukārt pie māla minerāla iesvara 1,0 g sorbētais antociānu daudzums ir 20 reizes mazāks – 4,74 mg/g. Līdz ar to var secināt, ka sorbcijas kapacitāte ir būtiski atkarīga no sorbenta daudzuma. Dažāda veida māla minerāla paraugiem sorbētais antociānu daudzums ir atšķirīgs. Visaugstākā sorbcijas kapacitāte



2. attēls. Plūškoka (*Sambucus nigra*) antociānu sorbcija atkarībā no māla minerāla veida un iesvara (antociānu izejas šķīduma koncentrācija 100 mg/L, istabas temperatūra, sorbcijas laiks 24 h, pH 3,5)

tika sasniegta Smc-Saltišķu māliem – 81 mg/L, nedaudz zemāka Mt-K10 (55,1 mg/g) un Mt-Friedland māliem (48,34 mg/g). Ievērojami zemāka sorbcijas kapacitāte ir kaolinītam (14,34 mg/g) un Ill-Imt (7,82 mg/g). Augstā sorbcijas kapacitāte, izmantojot Smc-Saltišķu mālus, skaidrojama ar to, ka dabīgajiem polifenoliem ir laba kompleksu veidošanas spēja, īpaši Fe un Cu antociāni labi saistās ar metālu katjoniem, veidojot stabilu kompleksu [Esparza et al. 2004: 215–224].

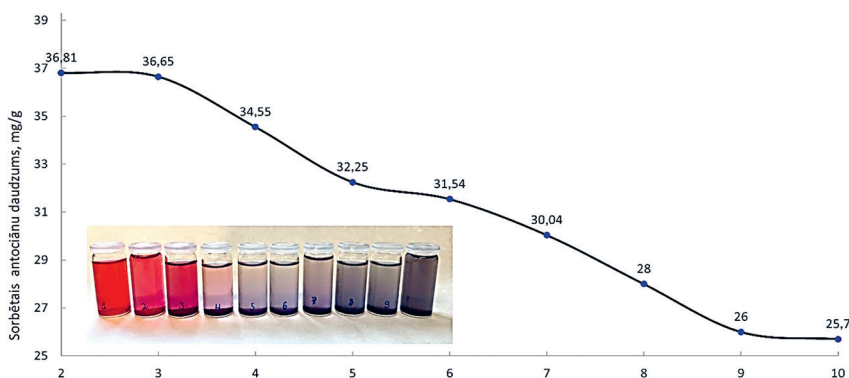
*Antociānu sorbcija atkarībā no sorbāta koncentrācijas.* Sorbcijas efektivitāte atkarībā no sorbāta koncentrācijas izejas šķīdumā tika pētīta, izmantojot 0,1 g neapstrādātu Mt-K10 un vīnogu (*Vitis vinifera*), lieloģu dzērveņu, melnaugļu aroniju un melnā plūškoka antociānu koncentrācijas intervālā 10–500 mg/L. Pēc iegūtajiem sorbcijas datiem tika noskaidrots, ka, palielinot antociānu koncentrāciju izejas šķīdumā, attiecīgi pieaug sorbcijas kapacitāte. Tā, piemēram, dzērvenēm sorbētais antociānu daudzums – no 3,9 mg/g (pie šķīduma izejas koncentrācijas 10 mg/L) pieauga līdz 70,92 mg/g (pie šķīduma izejas koncentrācijas 500 mg/L). Savstarpēji apskatot visu ogu sorbcijas kapacitāti, tika secināts, ka melnaugļu aroniju un melnā plūškoka antociāni ir visefektīvākie sorbāti, savukārt viszemākā sorbcijas kapacitāte novērota vīnogu antociāniem. Šādus rezultātus var skaidrot ar to, ka vīnogu antociānu sorbcijai tika izmantots rūpnieciski ražots ekstrakts, kura sastāvā papildus var būt piemaisījumi, kas traucē sorbcijas procesiem. Savukārt aroniju un melnā plūškoka antociāni tika ekstrahēti laboratorijas apstākļos, tādējādi iegūstot tīrākas ekstraktvielas.

*Sorbcijas pētījumi atkarībā no šķīduma temperatūras un laika.* Sorbcijas pētījumiem atkarībā no temperatūras un laika tika izvēlēti plūškoka antociāni un māla minerāls Mt-K10, jo tam ir augstas sorbcijas spējas. Temperatūra ir viens no faktoriem, kas var ietekmēt sorbcijas kapacitāti. Temperatūras ietekme uz plūškoka antociānu sorbcijas procesu pētīta trijās dažādās temperatūrās: +2 °C (275 K), +24 °C (283 K) un +30 °C (303 K). Paraugu kontakta laiks: 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90 min., 2, 4, 6, 8, 16, 21, 24 stundas. Pētījumā iegūtie dati rāda, ka plūškoka antociānu sorbcijas kapacitāte ir augstāka pie +24 °C (283 K) nekā +2 °C (275 K). Savukārt, palielinot temperatūru līdz +30 °C (303 K), sorbcijas kapacitāte samazinās, – tas varētu būt skaidrojams ar to, ka antociāni ir nestabili un var viegli sabrukt paaugstinātā temperatūrā, skābā vidē vai skābekļa iedarbībā.

Veiktajā pētījumā netika novērotas krāsas antociānu koncentrācijas izmaiņas temperatūras ietekmē, tādējādi var secināt, ka māla minerālu klātbūtne labvēlīgi ietekmē antociānu noturību pret apkārtējās vides ietekmi.

Plūškoka antociānu sorbcijas rezultāti atkarībā no šķīduma pH redzami 3. attēlā. Visaugstākā plūškoka antociānu sorbcijas kapacitāte sasniegta skābā vidē pie pH vērtībām 1–3, kad dominējošā antociānu forma ir pozitīvi lādēta (AH<sup>+</sup>). Paaugstinot pH vērtību, sorbētais antociānu daudzums pakāpeniski samazinās, jo katjons zaudē protonu, tiek hidratēts un pārvēršas par pseidobāzi vai karbinolu. Augstāka sorbcijas kapacitāte vērojama pie zemākām pH vērtībām, jo māla minerāls pats ir negatīvi lādēts, līdz ar to visefektīvāk antociānus sorbēs tad, kad tie ir pozitīvi lādēti. Skābā vidē pie zemākām pH vērtībām antociāni ir flavīlija jona formā, kas ir visstabilākā antociānu forma. Videi kļūstot bāziskākai un paaugstinot pH vērtības, flavīlija jonu daudzums būtiski samazinās, kā rezultātā antociāni kļūst negatīvi lādēti un nestabili, notiek to degradēšanās.

Papildus tika apskatītas plūškoka antociānu šķīduma krāsas izmaiņas vides pH ietekmē. pH ir viens no galvenajiem faktoriem, kas ietekmē antociānu krāsas izmaiņas. Tika novērots, ka māla minerālā stabilizēti plūškoka antociāni reaģē gan uz skābu, gan bāzisku vidi, līdzīgi kā neapstrādāti antociāni. pH 1–3 vidē plūškoka antociānu šķīduma krāsa ir koši sarkana,



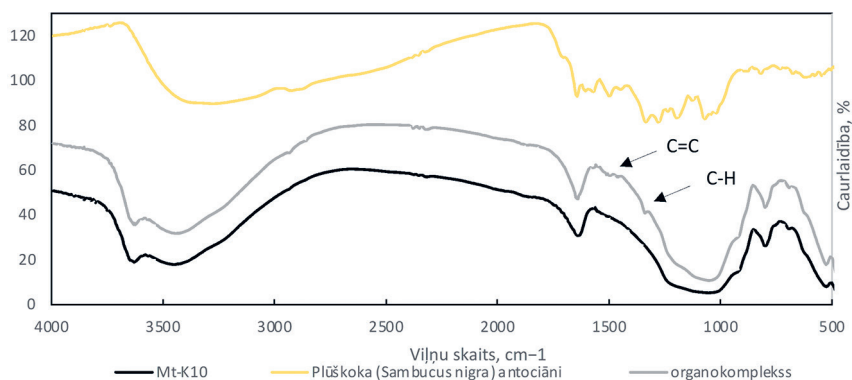
3. attēls. (A) Plūškoka (*Sambucus nigra*) antociānu sorbcija atkarībā no šķīduma pH (antociānu šķīduma sākuma koncentrācija 25 mg/L, māla minerāla iesvars 0,1 g, istabas temperatūra, sorbcijas ilgums 24h). (B) Plūškoka (*Sambucus nigra*) antociānu krāsas izmaiņas vides pH ietekmē

ko ietekmē augsts flavilija jonu daudzums. Ja pH vērtība ir 4, krāsas intensitāte samazinās, jo, paaugstinoties vides pH, sarūk flavilija katjona un hinoidālās bāzes daudzums jeb reakcija sasniedz līdzsvaru. Pie pH 5 krāsas tonis kļūst violets, savukārt pie pH 7–11 novērota izteikti zila krāsa [Brat et al. 2008: 71–86; Junga et al. 2020: 109–474].

### 3.2. Mālu minerālu un polifenolu kompozītmateriālu raksturojums

*Mālu minerālu-antociānu organokompleksu funkcionālo grupu raksturojums.* Izmantojot Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrometriju, spektri tika uzņemti māla minerālu paraugam Mt-K10 pirms un pēc modificēšanas ar plūškoka antociānu savienojumiem (skat. 4. attēlu).

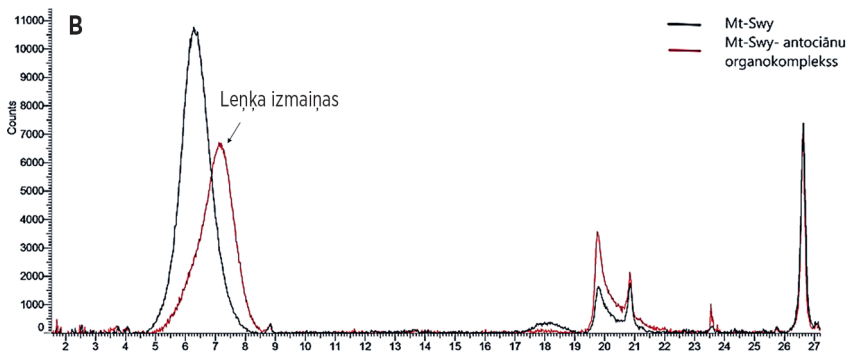
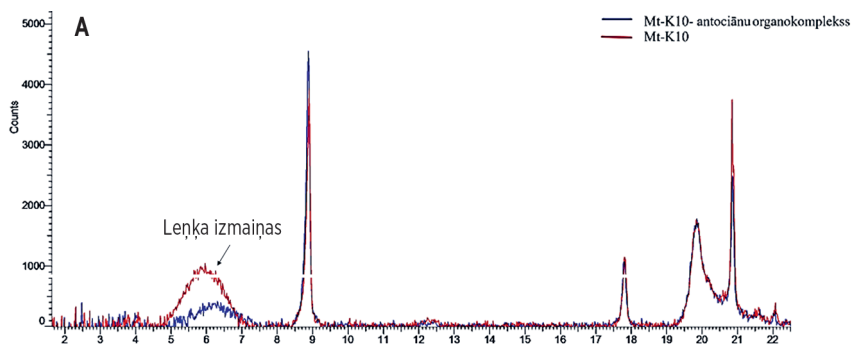
Neapstrādātam māla minerālam novērojams gaismas absorbcijas maksimums pie 3630  $\text{cm}^{-1}$ , šāda pazīme raksturīga illīta un smektīta māla minerālu grupām, kur notiek OH izstiepšanās Al-OH un Si-OH starp tetraedriskām un oktaedriskām struktūrām. Savukārt signāli pie 1040  $\text{cm}^{-1}$  un 920  $\text{cm}^{-1}$  norāda uz Si-O un Al-O saišu saliekšanos. Platais izliekums pie 344  $\text{cm}^{-1}$  ir saistīts ar ūdens asimetrisko un simetrisko H-O-H vibrāciju pārklāšanos [Ribeiro et al. 2018: 966–973]. Plūškoka antociāniem novērojamas hidroksilgrupas, alkānu grupas un aromātiskās grupas. Pie 3100–3400  $\text{cm}^{-1}$  notiek OH izstiepšanās, kas saistīta ar to, ka materiāls satur hidroksilgrupas. Savukārt pie 2930–2900  $\text{cm}^{-1}$  maksimums ir saistīts ar asimetriskās un simetriskās C-H alifātiskās saites stiepšanos metilgrupā



4. attēls. FTIS spektru salīdzinājums plūškoka (*Sambucus nigra*) antociāniem mālu-antociānu kompozītmateriālam un neapstrādātiem Mt-K10

(CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), vāji saites maksimumi pie 1770 cm<sup>-1</sup> attiecināmi uz flavonoīdu gredzena savienojumu, maksimumi pie 1330–1000 cm<sup>-1</sup> ir fenolu gredzenu C-O, C-C un O-H deformācija, un pie 675–870 cm<sup>-1</sup> novērojamas C-H aromātiskās saites izmaiņas [Wang 2019: 13268–13276; Zhang et al. 2019: 306–312]. Mt-K10-plūškoka antociānu kompozītmateriālam vērojamas izmaiņas atsevišķu funkcionālo grupu signālu intensitātē, kas norāda uz pārmaiņām molekulu struktūrā, kuras radušās pēc mijiedarbības ar antociāniem; pie 1200–1000 cm<sup>-1</sup> vērojams absorbcijas maksimums, kas saistīts ar C-H gredzena vibrācijām, savukārt maksimums pie 1530–1600 cm<sup>-1</sup> liecina par C=C saites stiepi un tiek attiecināts uz antociāna-metālu kompleksiem. Saskaņā ar Bušveicu maksimums pie 1530 cm<sup>-1</sup> veidojas metālu jonu klātbūtnē helātu veidošanās dēļ un antociānu aromātiskā B gredzena blakus OH grupas ir ligandi. Tika secināts, ka uz Mt-K10 mālu minerālā ir veiksmīgi interkalēti plūškoka antociānu savienojumi. Iegūtie rezultāti saskan ar citu autoru veiktajiem pētījumiem par montmorilonīta, antociānu un to kompozītmateriāla funkcionālo grupu izmaiņām [Ribeiro et al. 2018; Wang 2019], kur montmorilonīta māla minerāli tika pārklāti ar zīdkoka (*Morus alba*) ogu antociāniem un apelsīnu un acerolas sulu.

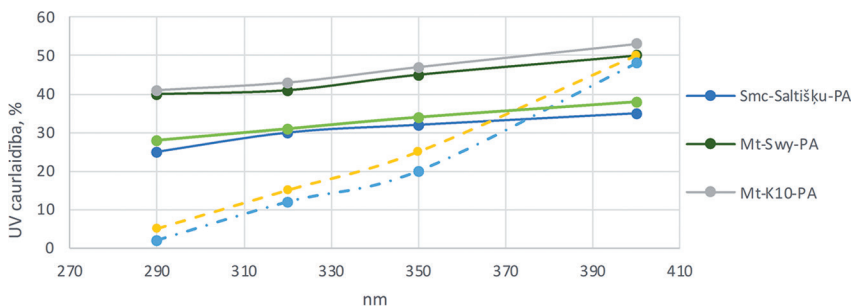
Mālu-antociānu kompozītmateriāla minerālais raksturojums. Neapstrādātu un apstrādātu mālu mineraloģiskais sastāvs tika noteikts ar rentgendifrakcijas metodi. Tika apskatīti astoņi dažādi paraugi – Mt-K10, Mt-*Friedland*, Mt-SWy, Smc-Saltišķu mālu minerāli un māli, kas modificēti ar plūškoka antociāniem (skat. 5. attēlu). Analizētajos profilos ir identificēts montmorilonīta māla minerāls, kvarcs, vizlu grupas minerāls muskovīts, karbonātu klases minerāls dolomīts. Izvērtējot neapstrādātu mālu minerālu profilus, ir vērojams palielinājums starpslāņu telpā. Reflekss mainījies pozīciju pie tās vietas, kas raksturo smektītu māla minerālu. Reflekss mainās uz mazāka leņķa pusi, kas attiecīgi norāda uz starpslāņu telpas attāluma paplešanos: jo mazāks leņķis, jo lielāks starpplakņu attālums. Līdzīgi rezultāti par antociānu interkalāciju montmorilonīta māla minerālā tika iegūti Kohno un Ogavas [Ogawa et al. 2017] pētījumā. Tika noskaidrots, ka starpslāņu telpa, kas izveidojas, atbilst antociānu molekulārajam biežumam un ka sorbētie antociāni māla slāņiem piesaistās paralēli ar flavilija skeletu. Pētījumā novērota sakarība, ka izplešanās leņķis māla minerālam ir atkarīgs no sorbētā antociānu daudzuma [Ogawa et al. 2017: 561–565].



5. attēls. (A) Mt-K10 un Mt-K10 plūškoka (*Sambucus nigra*) antociānu kompozītmateriāla rentgendifraktogramma. (B) Mt-Swy un Mt-Swy plūškoka (*Sambucus nigra*) antociānu kompozītmateriāla rentgendifraktogramma

### 3.3. Māla minerālu–polifenolu kompozītu pielietojums

*UV starojuma caurlaidības testi.* UV starojuma caurlaidība tiek mērīta 290–400 nm intervālā, kas izvēlēts pēc UV starojuma iedalījuma. To sadala trīs reģionos: UV-C (200–280 nm), UV-B (280–320 nm) un UV-A (320–400 nm). Grafikā ir attēloti mālu UV caurlaidības rezultāti ar punktiem 290 nm (UV-B rajona sākums), 320 nm (UV-B rajona beigas un UV-A rajona sākums), 350 nm (UV-A rajons), 400 nm (UV-A rajona beigu vērtība) (skat. 6. attēlu).



6. attēls. **UV caurlaidība mālu-plūškoka antociānu kompozītmateriāliem ar koncentrāciju 5 m% un salīdzinājums ar komerciāliem saules aizsargkrēmiem**

Komerčiālajiem saules aizsargkrēmiem ir mazāka UV starojumu caurlaidība visā UV-B un UV-A sākuma intervālā, attiecīgi tiem ir lielākas SPF vērtības. No izvēlētajiem mālu antociānu kompozītmateriāliem mazākā UV caurlaidība novērojama Smc-Saltišķu-PA, to varētu saistīt ar augsto dzelzs saturu paraugā. Ir pierādīts, ka māla minerāli ar augstu dzelzs saturu ietekmē UV aizsardzības spēju, galvenokārt noteicošais ir hematīta ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) un mālu struktūrā esošais  $\text{Fe}^{3+}$  daudzums. Māla minerāli, kuros ir augstāks dzelzs saturs, uzrāda zemāku UV caurlaidību. Otrā mazākā UV caurlaidība vērojama Mt-*Friedland* māla minerālam. Viens no noteicošajiem faktoriem ir paraugā esošais māla minerālu sastāvs. Mt-*Friedland* māla paraugs sastāv no illīta, kam ir visaugstākā UV aizsardzības spēja salīdzinājumā ar pārējiem māla minerāliem [Hoang-Minh et al. 2010: 349–357]. Mālu-antociānu organokompleksam kopumā bija lielāka UV caurlaidība nekā komerciālajam saules aizsargkrēmam – no tā var secināt, ka māla minerālus potenciāli var izmantot UV aizsargkrēmos.

## Secinājumi

Montmorilonīta-antociānu kompozītmateriālu sintēzi ietekmē tādi faktori kā antociānu koncentrācija, māla minerāla veids un izmantotais māla minerāla daudzums. Augstāko sorbciju nodrošina aroniju ogu antociānu izmantošana, savukārt no māla paraugiem augstāko sorbcijas



efektivitāti uzrāda rūpnieciski ražotie montmorilonīta māli (Mt-K10) un no dabiskajiem – Saltišķu atradnes māli. Augstākā sorbcijas kapacitāte saņemta pie pH intervālā 2–3, optimālā temperatūra ir 24 °C.

XRD analīzes dati rāda, ka antociānu sorbcija, izmantojot Mt-K10 Mt-Swy māla minerālus, notiek starpslāņu telpā. FTIS analīze liecina par montmorilonīta, antociānu un to kompozītmateriāla funkcionālo grupu izmaiņām.

UV caurlaidības testi pierāda, ka mālu–antociānu kompozītmateriālus var potenciāli izmantot kā maztoksiskus UV filtru saules aizsargkrēmos. Dzelzs savienojumu klātbūtne uzlabo aizsardzību pret UV starojumu.

### **Izmantotie avoti un literatūra**

1. Ananga, A., Georgiev, V., & Tsoлова, V. (2014). Recent advances and uses of grape flavonoids as nutraceuticals. *Nutrients*, 391–415.
2. Barton, C. D., & Karathanasis, A. D. (2002). Clay minerals. In: *Encyclopedia of Soil Science*. CRC Press, pp. 276–280.
3. Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (eds.). *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, pp. 1–18.
4. Brat, P., Tourniaire, F., & Amiot-Carlin, M. J. (2008). Stability and Analysis of Phenolic Pigments. In: Socaciu, C. (ed.). *Food Colorants. Chemical and Functional Properties*. Boca Raton: CRC Press, pp. 71–86.
5. Carretero, M. I., & Pozo, M. (2010). Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries. Part II. Active ingredient. *Applied Clay Science*, 47, 171–181.
6. Chowdhury, A., Nosoudi, N., Karamched, S., Parasaram, V., & Vyavahare, N. (2021). Polyphenol treatments increase elastin and collagen deposition by human dermal fibroblasts: Implications to improve skin health. *Journal of Dermatological Science*, 102(2), 94–100.
7. Cory, H., Passarelli, S., Szeto, J., Tamez, M., & Mattei, J. (2018). The role of polyphenols in human health and food systems: A mini-review. *Frontiers in Nutrition*, 5, 87.
8. Croft, K. D. (2016). Dietary polyphenols: Antioxidants or not? *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 595, 120–124.
9. Di Lorenzo, C., Colombo, F., Biella, S., Stockley, C., & Restani, P. (2021). Polyphenols and human health: The role of bioavailability. *Nutrients*, 13, 273.

10. Dušenkova, I. (2014). *Latvijas mālu sagatavošanas tehnoloģijas izstrāde un īpašību pētījumi izmantošanai kosmētiskajos produktos*. Promocijas darba kopsavilkums. RTU: Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts.
11. Egambaram, O. P., Kesavan Pillai, S., & Ray, S. S. (2020). Materials Science Challenges in Skin UV Protection: A Review. *Photochemistry and Photobiology*, 96(4), 779–797.
12. Esparza, I., Salinas, I., Caballero, I., Santamaría, C., Calvo, I., García-Mina, J., & Fernández, J. (2004). Evolution of metal and polyphenol content over a 1-year period of vinification: Sample fractionation and correlation between metals and anthocyanins. *Analytica Chimica Acta*, 524(1), 215–224.
13. Gilbert, E., Pirot, F., Bertholle, V., Roussel, L., Falson, F., & Padois, K. (2013). Commonly used UV filter toxicity on biological functions: Review of last decade studies. *International Journal of Cosmetic Science*, 35(3), 208–219.
14. González, I., Morales, M., & Rojas, A. (2020). Polyphenols and AGEs/RAGE axis. Trends and challenges. *Food Research International*, 129, 108843.
15. Hoang-Minh, T., Le, T., Kasbohm, J., & Gieré, R. (2010). UV-protection characteristics of some clays. *Applied Clay Science*, 48(3), 349–357.
16. Huang, Y., Law, J., Lam, T., & Leung, K. (2021). Risks of organic UV filters: A review of environmental and human health concern studies. *The Science of the Total Environment*, 755(Pt 1), 142486.
17. Junga, Y. K., Jooa, K. S., Kima, Y. R., & Rhob, S. J. (2020). pH-dependent antioxidant stability of black rice anthocyanin complexed with cycloamylose. *Food Science and Technology*, 129, 109–474.
18. Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., & Jiménez, L. (2004). Polyphenols: Food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 79(5), 727–747.
19. Menaa, A., Menaa, F., & Tréton, J. (2014). Polyphenols against skin aging. *Polyphenols in Human Health and Disease*, 1, 819–830.
20. Mitchelmore, C., He, K., Gonsior, M., Hain, E., Heyes, A., Clark, C., & Blaney, L. (2019). Occurrence and distribution of UV-filters and other anthropogenic contaminants in coastal surface water, sediment, and coral tissue from Hawaii. *The Science of the Total Environment*, 670, 398–410.
21. Nile, S. H., & Park, S. W. (2014). Edible berries: Bioactive components and their effect on human health. *Nutrition*, 30(2), 134–144.

22. Kohno, Y., Kinoshita, R., Ikoma, S., Yoda, K., Shibata, M., Matsushima, R., Tomita, Y., Maeda, Y., & Kobayashi, K. (2009). Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 42(3), 519–523.
23. Kuršs, V., Stinkule, A. (1972). *Māli Latvijas zemes dzīlēs un rūpniecībā*. Rīga: Liesma.
24. Levine, A. (2021). Reducing the prevalence of chemical UV filters from sunscreen in aquatic environments: Regulatory, public awareness, and other considerations. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 17(5), 982–988.
25. Ogawa, M., Takee, R., Okabe, Y., & Seki, Y. (2017). Bio-geo hybrid pigment: Clay-anthocyanin complex which changes color depending on the atmosphere. *Dyes and Pigments*, 139, 561–565.
26. Ribeiro, H., Oliveira, A., Brito, E., Ribeiro, P., Souza Filho, M., & Azeredo, H. (2018). Stabilizing effect of montmorillonite on acerola juice anthocyanins. *Food Chemistry*, 245, 966–973.
27. Schlumpf, M., Kypke, K., Vokt, C., Birchler, M., Durrer, S., Faass, O., & Lichtensteigera, W. (2008). Endocrine active UV filters: Developmental toxicity and exposure through breast milk. *Chimia*, 62(5), 345–351.
28. Shue, L., Bin, M., Xiaowen, W., & Ai Qin, W. (2021). Recent researches on natural pigments stabilized by clay minerals: A review. *Dyes and Pigments*, 190, 109–322.
29. Stinkule, A. (2014). *Māli Latvijas zemes dzīlēs*. Rīga: RTU izdevniecība.
30. Stinkule, A., Stinkulis, Ģ. (2013). *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds.
31. Stucki, J. W. (2006). Properties and behavior of iron in clay minerals. In: *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, pp. 423–475.
32. Thair, A., & Olli, S. (2008). Clay and clay mineralogy. *Espoo: Geological Survey of Finland*, 95.
33. Wang, L. (2019). Ethylene-vinyl alcohol copolymer-montmorillonite multi-layer barrier film coated with mulberry anthocyanin for freshness monitoring. *Chemicals & Chemistry*, 1689, 13268–13276.
34. Williamson, G. (2017). The role of polyphenols in modern nutrition. *Nutrition Bulletin*, 42(3), 226–235.
35. Zhang, J., Zou, X., Zhai, X., Huang, X., Jiang, C., & Holmes, M. (2019). Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness. *Food Chemistry*, 272(C), 306–312.