

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE  
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

MEŽSAIMNIECĪBAS ATKRITUMPRODUKTA - SKUJU EKSTRAKTVIELAS  
UN TO IZMANTOŠANAS POTENCIĀLS BIOEKONOMIKĀ

BAKALAURA DARBS

Autore: Linda Liene Millere  
Stud.apl. lm18047  
Darba vadītājs: Māris Kļaviņš,  
Prof. Dr. habil. chem

RĪGA 2021

## ANOTĀCIJA

Bakalaura darbā "Mežsaimniecības atkritumprodukta- skuju ekstraktvielas un to izmantošanas potenciāls bioekonomikā" ietvaros tika apstrādāti 30 paraugi no parasto priežu (*Pinus sylvestris L.*) un parasto egļu (*Picea abies*) skužām, ekstrahējot tos Soksletā dažādos šķīdinātājos, lai iegūtu ekstraktus, kurus turpmāk izmantoja bakalaura darba izstrādē.

Darba teorētiskajā daļā tika apkopota zinātniska literatūra par priežu un egļu skužām un ķīmisko sastāvu, tā izmantošanas iespējām Latvijas tirgū un izmantošanu potenciālu bioekonomikas attīstībai.

Pētījumā tika izmantota Folina-Šikoltē (Folin- Ciocalteu) un DPPH metode, lai noteiktu polifenolus un antiradikālo aktivitāti. Ekstraktu ķīmiskā sastāvu sīkākai analīzei izmantota GC-MS. Bakalaura darba rezultātu sadaļā noteikts optimālākais ekstrahents ekstraktvielu iegūšanā, raksturoti iegūtās ekstraktvielas un to salīdzinājums.

Bakalaura darbs sastāv no 45 lapaspusēm un satur 13 attēlus un 3 tabulas.

**Atslēgas vārdi:** *Pinus sylvestris L.*, *Picea abies*, biorafinēšana, ekstrakcija, polifenoli, hlorofils, antiradikālā aktivitāte

## ANNOTATION

In the bachelor's thesis "Extracts of forestry waste greenery and its potential application in bioeconomy" consisted of developing 30 samples of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and norway spruce (*Picea abies*), extracting them in soxhlet using different solvents. This was later used in the development of the bachelor's thesis.

The theoretic part of the work consists of scientific literature about pine and spruce needles and their the chemical composition, aswell its potential to be used for development of the bioeconomy.

The research used the Folin- Ciocalteu and DPPH method, to measure the activity of polyphenols and antiradicals. GC-MS was used to further analyze the chemical composition of the extracts.

The results of the bachelor's thesis determined the most optimal extractants for obtaining the extravagants. The obtained extravagants are listed with their descriptions and their comparisons.

The bachelor's thesis consists of 13 pages with 22 illustrations and 3 tables.

**Key words:** *Pinus sylvestris* L., *Picea abies*, biorefinery, extraction, polyphenols, chlorophyll, antiradical activity

## Saturs

IEVADS .....	5
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	6
1.1. Latvijas meži .....	6
1.1.1. Priedes raksturojums .....	6
1.1.2. Egles raksturojums .....	7
1.1. Mežizstrāde .....	7
1.3. Skuju ķīmiskais sastāvs .....	8
1.4. Bioekonomika .....	11
1.5. Biorafinēšana .....	13
1.6. Egles un priedes skuju pārstrādes iespējas un tirgū pieejamie produkti .....	14
1.6.1. Skuju ekstraktvielu izmantošana uztura bagātinātājos .....	14
1.6.2. Skuju ekstraktvielu izmantošana kosmētikā .....	16
1.6.3. Skuju ekstraktvielu izmantošana lauksaimniecībā .....	17
1.7. Parastās priedes un parastās egles ekstraktvielu iegūšana un izpētes metodes .....	19
1.7.1. Ekstrakcijas metodes .....	19
1.7.2. Ekstrakciju izpētes metodes .....	20
2. MATERIĀLI UN METODES .....	24
2.1. Skuju parauga ievākšana un apstrāde .....	24
2.2. Izmantotā aparatūra .....	24
2.3. Skuju ekstrakcija .....	24
2.4. Skuju ekstraktvielu sastāva izpētes metodes .....	25
2.4.1. Skuju ekstraktvielu summāro parametru analīzes metodes .....	25
2.4.2. Skuju hromatogrāfiskās analīzes metode .....	27
2.5. Datu apstrāde .....	27
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA .....	28
3.1. Ekstrakcijā izmantotā šķīdinātāja izvēle .....	28
3.2. Kopējo rādītāju salīdzinājums skuju ekstraktos .....	30
3.3. Ekstraktu ķīmiskā sastāvu analīze .....	33
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	36
PIELIKUMI .....	41

## IEVADS

Kopš 20. gs. sākuma Latvijas mežu platība ir dubultojies līdz 53% un paredz, ka tās platība turpinās pieaugt. Mežs vienmēr ir nodrošinājis cilvēku ar visu dzīvei nepieciešamo pārtiku, ārstniecības līdzekļiem, būvmateriāliem un siltumu. Vēstures gaitā meža loma cilvēka apgādē ar labumiem mainījies. Par primāro kļuvusi koksnes ieguve, bet pārējo produktu ieguve kļuvusi par meža blakusizmantošanu. Šobrīd Latvijā meža nozare ir viens no galvenajiem valsts ekonomikas attīstības pamatiem.

Latvijā visizplatītākie ir skujkoku meži, kurus veido gan priežu, gan egļu meži. No visām pasaulē zināmām priežu dzimtas sugām Latvijā savvaļā ir sastopamas tikai parastā priede (*Pinus sylvestris L.*) un parastā egle (*Picea abies*).

Tiek uzskatīts, ka galvenais meža nozares resurss ir koksne, bet tiek aizmirsts par meža nekoksnes produktu- zaleņi. Latvija ik gadu cirmās tiek atstāts tonnām neizmantotu mežizstrādes atlikumu, kas ir augstvērtīgs un ekoloģiski tīrs produkts. Šobrīd pārstrāde notiek ierobežotā daudzumā vai tā nenotiek vispār, kas rada ugunsdrošības riskus, kaitēkļu vairošanos un siltumnīcas efekta gāzu veidošanos no biomasas, kas palikusi satrūdēšanai.

Skujas satur vitamīnus, hlorofilu, brīvās aminoskābes, taukskābes, sterīnus, ieskaitot beta-sitosterīnu, cukurus, mikro- un makroelementus, kā arī citas bioloģiski aktīvas vielas, kas vajadzīgas cilvēku un dzīvnieku uzturam. Tāpēc brīvi pieejamā un lētā skujkoku zaleņa kā izejvielas resursa pieejamība cauru gadu un mūsdienu augstais pieprasījums pēc ekoloģiski tīrām bioloģiski aktīvām dabasvielām paver plašas iespējas attīstīt ekonomiski efektīvu bezatlikumu ražošanu lauku reģionos uz videi draudzīgu tehnoloģiju un ekoloģiski tīru meža izejvielu bāzes.

Latvijā no koku zaleņa, galvenokārt egles, ražo 10 produktus tirgum: hlorofila preparātus, ēteriskās eļļas, poliprenolus, dažādu ekstraktvielu maisījumus kosmētikas, farmācijas, augu aizsardzības.

**Bakalaura darba mērķis** ir izpētīt parastās priedes (*Pinus sylvestris L.*) un parastās egles (*Picea abies*) skuju ekstraktvielas un izvērtēt izmantošanas iespējas bioekonomikā.

### **Bakalaura darba uzdevumi:**

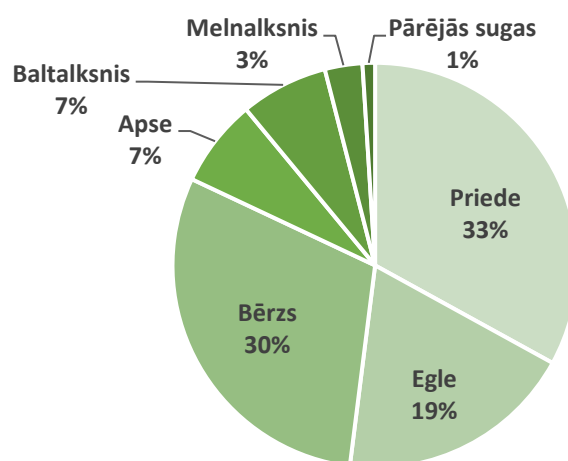
1. Apkopot zinātniskajā literatūrā un pētījumos publicēto informāciju par zaleņa izmantošanas iespējām bioekonomikā.
2. Veikt parastās priedes (*Pinus sylvestris L.*) un parastās egles (*Picea abies*) skuju ķīmisko sastāvu izpēti.
3. Laboratorijas apstākļos veikt zaleņa ekstrakciju.
4. Veikt iegūto materiālu izmantošanas iespēju izvērtējumu.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Latvijas meži

Latvija ir ceturrtā mežainākā valsts Eiropā pēc Somijas (77%), Zviedrijas (76%) un poSlovēnijas (63%). 53% no valsts teritorijas klāj meži. Pēc mežaudžu platību sadalījuma valdošās koka sugas visā valstī 2019. gadā bija priede (33%) un egle (19%) (Meža nozare skaitļos un faktos 2020). Visvairāk Latvijā ir izplatīti skujkoku meži, bet lapkoku un jaukto koku meži sastopami retāk.

Salīdzinot ar 1923. gadu, Latvijas mežainums ir dubultojies no 23% līdz 53%. Paredz, ka arī nākotnē palielināsies meža platība, jo notiek meža dabiskā izplešanās un tiek mākslīgi apmežotas neizmantojamās lauksaimniecības zemes (Meža nozare skaitļos un faktos 2020).



1.1. attēls. Mežaudžu platību sadalījums pēc valdošās koku sugas. Visā valstī, 2020

### 1.1.1. Priedes raksturojums

Priede (*Pinus*) pieder pie priežu dzimtas (*Pinaceae*) ģints. Latvijā savvaļā aug tikai parastā priede (*Pinus sylvestris* L.).

Parastā priede ir vidēja izmēra skuju koks. Vidēji sasniedz 23-27 m, spēj arī sasniegt vairāk kā 40 m un dzīvo 400 gadus un vairāk. Miza augšdaļā ir izteikti sarkanīgi oranžā krāsā, kamēr apakšējā daļa ir rievaini brūna līdz pelēkbrūna. Skujas garums ir no 4 līdz 8 cm un pa 2 uz īsvasām galā, kas pie koka paliek 2 līdz 3 gadus, atsevišķos gadījumos līdz pat 6 gadiem. Skujas ir pielāgotas tā, lai tiktu galā ar sausumu un aukstumu. (Kļaviņš S.a.).

Parastā priede ir visplašāk izplatītā skujkoku suga pasaulē ar dabisko izplatības diapazonu no Spānijas līdz Norvēģijai un no Skotijas līdz Sibīrijai. Dabiskie meži vai stādījumi ir sastopami gandrīz visās ES dalībvalstīs. (Wenjuan 2013).

Parasti aug saulainā vai daļēji saulainā vietā barības vielām nabadzīgās vietās. Izteikta sausuma tolerance un laba sala izturība, tās ir mazprasīgas attiecībā uz vietu un ūdens daudzumu, un var augt pat nabadzīgākajās smilšainās augsnēs, pat skābās augstienes purvu augsnēs (San-Miguel-Ayanz et al. 2016).

Parastā priede ir viena no komerciāli svarīgākajām sugām, īpaši Ziemeļvalstīs. Izmanto celtniecībā, mēbeļu, celulozes un papīra ražošanai.

### 1.1.2. Egles raksturojums

Parastā egle (*Picea abies*) ir skuju koks, kas var izaugt līdz 50-60 m un stumbru līdz 150 cm diametrā, sasniedzot 200-300 gadu vecumu. Vainags slaidis un konusveidīgs. Skujas tumši zaļas, 2 līdz 3 cm garas un izvietotas blīvi uz zara. Skuja pie koka paliek 5 līdz 7 gadus. Egles (*Picea*) ir ļoti ražīga koku suga, vidējais koka pieaugums ir 8 m<sup>3</sup>/gadā, bet ļoti labās audzēs tā var sasniegt 15 m<sup>3</sup>/gadā (Kļaviņš S.a.)

Parastā egle ir galvenā boreāla un subalpīna suga skujkoku mežos sākot no centrālās līdz Ziemeļu un Austrumeiropai līdz pat Urālu kalniem, kur sugas saplūst ar Sibīrijas egli (*Picea obovata*). Latvijā savvaļā aug tikai parastā egle (*Picea abies*). Egles var augt dažādos apstākļos. Izturīga ēnā, tas var izdzīvot gadu desmitiem zem slēgtas nojumes, ātri aug pēc 5-10 gadiem. Parastā egles dod priekšroku skābai augsnei, barojošām dziļām augsnēm ar pietiekamu mitruma daudzumu (San-Miguel-Ayanz et al. 2016).

Parastā egles ir viena no svarīgākajām skuju koku sugām Eiropā gan ekonomiski, gan no ekoloģiskā viedokļa. Īpaši Ziemeļeiropas valstīs galvenie produkti ir masīvkoks un papīrmalka. Izmanto arī kā galdniecības materiālu, mēbelēm un finierim. Ziemassvētkos cilvēki izvēlas egli kā svētku dekorāciju jau kopš 18. gadsimta.

## 1.2. Mežizstrāde

Latvijā mežizstrāde ir viens no galvenajiem ekonomikas balstiem, jo gandrīz katrā pagastā ir koksnes pārstrādes uzņēmums, kas nodrošina darba vietas iedzīvotājiem. Mežsaimniecības, kokapstrādes un mēbeļu ražošanas daļa iekšzemes kopproduktā 2018. gadā veidoja 5,1%, savukārt eksporta apjoms sasniedza 2,6 miljardus eiro jeb 21% no kopējā eksporta (Meža nozare skaitļos un faktos 2020).

Tiek uzskatīts, ka galvenais meža nozares resurss ir koksne, tomēr nevajag aizmirst par resursu plūsmu, kas paliek no mežizstrādēm pēc koku izciršanas. Paliekošais augstvērtīgais un ekoloģiski tīrais zālenis tiek izmantots nepilnīgi. No koka vainaga 30% līdz 50% veido koka lapotnes biomasas (skujas, pumpuri un jauni dzinumumi). Izmantojot mehanizētu koku biomasas

savākšanu, iespējams iegūt komerciālu koka zaleņa produktu masu, kas satur ne vairāk kā 20% organisko piemaisījumu (mizu, koksni un citus organiskos piemaisījumus- ķērpjus, sēklas).

Latvijā ik gadu cirsmās paliek no 300 000 līdz 400 000 t neizmantotu izejvielu ar augstu bioloģiski aktīvu vielu saturu koka zaleņa sastāvā. Piemēram, Aizkraules rajonam 2017. gadā apkopota informācija par mežizstrādes apjomiem galvenajās un atmežošanas cirtēs (izmantoti ir Valsts meža dienesta statistikas dati par koka ciršanu 2017. gadā) un teorētiski pieejamo atlikumu apjomu. Mežizstrādes kopējais apjoms bija 432 610 m<sup>3</sup>. Zālenis sastādīja no visa apjoma 6238 m<sup>3</sup>, neieskaitot zarus, galotnes, celmus un stumbra nelietderīgo daļu. (Blumberga et al. 2019).



1.2. attēls. Mežsaimniecības atkritumu biomasa

Pašlaik mežizstrādes atkritumprodukti tiek sakrauti kaudzēs un pamesti. Tas ir novedis pie izvērojamas pārprodukcijas biomasas uzkrāšanos novārtā atstātiem mežiem, kur to pārstrāde notiek ierobežotā daudzumā vai tā nenotiek vispār, kas rada ugunsdrošības riskus (McElroy 2018), kaitēkļu vairošanos un siltumnīcas efekta gāzu veidošanos no biomasas, kas palikusi satrūdēšanai (Blumberga et al. 2019).

### 1.3. Skuju ķīmiskais sastāvs

Skujkoku zālenis ir vērtīgs resurss, jo tam ir bagātīgs ķīmiskais sastāvs un izmantošanas iespējas visa gada garumā to padara par pievilcīgu izejvielu dažādu organisku savienojumu iegūšanai.

Skuju sastāvā ir noteiktas 15 aminoskābes: glutamīnskābe, glutamīns, arginīns, fenilalanīns, metionīns, prolīns, treonīns, izoleicīns, glicīns, tirozīns, asparagīnskābe, lizīns, alanīns, leicīns un  $\gamma$ -aminosviestskābe. (Raitio 2000).

Skujas ir bagātas ar vitamīniem. Skujās ir gan taukos, gan ūdenī šķīstošie vitamīni, īpaši daudz tās satur C (askorbīnskābe) vitamīnu (0,1 – 0,3 %) (Raal et al. 2018), arī B grupas vitamīnus, E (tokoferols), K (naftohinoni), A, F, P un karotīnu (Bukhanko 2020 E).

Skujkoku zalenis ir mikroelementiem bagāts: kāliju, kalciju, magniju, fosforu, mangānu, cinku, dzelzi, boru, alumīniju, niķeli, selēnu, hromu, jodu (Johansson 1995).

Skuju zaleņa sastāvā ir hlorofila atvasinājumi. Tas ir zaļais pigments, kas atrodas augu hloroplastos. Tiem ir svarīga nozīme fotosintēzē, tie uztver saules gaismas enerģiju, kas tiek pārvērsta ķīmiskajā enerģijā. Pētījumi liecina, ka hlorofiliem un citiem augu pigmentiem ir liela nozīme cilvēku organismā. Tiem piemīt pretmikrobu un pretiekaisumu īpašības, tie stimulē imūnu atbildi un brūču un apdegumu ārstēšanu. Hlorofili aizsargā DNS no kancerogēnu u.c. toksīnu bojājošas ietekmes (Sofronova et al. 2016).

Skujās bez citiem vērtīgām vielām ir arī karotinoīdi ( $\beta$ -karotīns, luteīns, neoksantīns, violaksantīns u.c.) (Ivanov et al. 2005; Sofronova et al. 2016). Karotinoīdi pieder pie bioloģiski aktīvi vielu grupas- terpenoīdiem. Pēc savas struktūras to pieskaita pie tetraterpēniem. Karotinoīdi ir pigmenti un darbojas kā hlorofils fotosintēzes procesā, aizsargā šūnas no fotooksidatīvās degradācijas. Cilvēka un dzīvnieku organisms tos nespēj sintezēt, tāpēc tos ir jāuzņem caur barību. Karotinoīdi pilda antioksidantu funkcijas, vienīgais un drošais A vitamīna dabīgais avots, uzlabo redzi, stiprina kaulus, zobus un nagus, sekmē asinsrites pareizu darbību (He et al. 2018).

Skuju ēterisko eļļu galvenie komponenti ir mono- un seskviterpēni ( $\alpha$ - un  $\beta$ -pinēns, kamfēns, mircēns, limonēns,  $\beta$ -fellandrēns,  $\alpha$ -terpinēns,  $\alpha$ -terpineols, terpinolēns, kariofilēns,  $\alpha$ -selinēns,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -murolēns,  $\delta$ -kadinēns, spatulenols,  $\delta$ -kadinols u.c.) (Kelkar 2006; Neis 2019).

Polifenolu savienojumi augos parasti vislielākās koncentrācijās ir zalenī, mizā un saknēs. To savienojumi ir vieni no nozīmīgākajiem augu ekstraktvielu savienojumiem, jo tiem piemīt daudzpusīga spēja aizsargāt augus. Ir pierādīts, ka iekļaujot tos uzturā, tie veicina veselības uzlabošanu, kā piemēram, palīdz cīņā pret dažādām slimībām, kā vēzi, insultu un daudzām citām. Tie ir visplašāk lietotie antioksidanti cilvēku uzturā (Bouras 2016). Polifenoli tiek iedalīti vairākās grupās balstoties uz aromātisko gredzenu skaitu savienojumā: flavonoīdos, stilbēnos, fenolskābēs tanīnos un lignānos.

Skujkoku skujās ir ļoti lielos daudzumos atrodas poliprenols un tas ir viens no bagātākajiem dabisko poliprenolu avotiem. Cilvēks prenos daļēji saņem ar uzturu, bet to lielākā daļa veidojas organismā. Poliprenoli atjauno olbaltumu – ogļhidrātu vielmaiņu, normalizē imūno funkciju, tiem piemīt pretčūlas efekts, aknu funkciju atjaunošanas, antioksidantu un pretaudzēju aktivitāte (Vanaga et al. 2020).

Fitosterīns augu izcelsmes sterīni ( $\beta$ -sitosterīns, kampesterīns, stigmasterīns) pēc struktūras ir līdzīgi holesterīnam. Fitosterīni veicina  $\beta$ -lipoproteīdu un holesterīna līmeņa normalizēšanos

asinīs. Fitosterīniem piemīt pretaterosklerotiska un pretvēža aktivitāte. Fitosterīnu pretaterosklerotiska aktivitāte ir saistīta ar to spēju samazināt holesterīna uzsūkšanos zarnu traktā, kas samazina holesterīna un zema blīvuma lipoproteīdu līmeni asinīs. Ar uzturu saņemtie fitosterīni samazina sirds asinsvadu slimību risku par 20 – 25 % (Fischer et al. 1991)

Skujas satur fosfo- un glikolipīdus, sterīnus un to ēsterus ar taukskābēm (oleīnskābi, linolēnskābi, linolskābi, palmitīnskābi), fenolsavienojumus: kanēļskābi, p-kumārskābi, p-hidroksifeniletanolu, gvajaciletanolu, havikolu, eigenolu, izoeigenolu, koniferilaldehīdu, pinosilvīna monometilēsteri, dimetoksirezveratrolu, ferūlskābi, dihidrokoniferilspirtu, pinorezinolu (Semenova et al. 2017).

Skujas aptver vasks. Svarīgu funkciju, kuru pilda vasks, it īpaši pirmajos gados, ir novērst ūdens zudumu no skujām. Vasks arī aizsargā skujas no ultravioletās gaismas formas, ko sauc par UV-B. Vaska struktūra palīdz atstarot no skujas virsmas UV-B (Kinnunen 2001).

Alkaloīdi ir milzīga dabiski sastopamu organisko savienojumu grupa, kas satur slāpekļa atomu vai atomus. Gaistošie piperidīna alkaloīdi, viena no lielākajām alkaloīdu klasēm, ir plaši izplatīti savienojumi, kas skujkoku sugās sastopami nelielā daudzumā, ieskaitot skujas (Virjamo 2013). Parastās priedes skujās un mizā kopējā alkaloīdu koncentrācija ir 25% vai mazāk nekā parastā eglē. Vēsturiski alkaloīdus izmantoja farmakoloģijā, ražojot zāles un indes. Kaut arī alkaloīdi ir mazāk nozīmīgi komponenti skujās, tomēr potenciālo aktivitāti var sasniegt ar ļoti zemām koncentrācijām, tāpēc lielā pieejamā biomasa paver iespējas koku rafinēšanas ķēdē (Virjamo et al. 2018).

Bioloģisko aktīvo vielu daudzums skujkoku zalenī ir atkarīgs no gadalaika, koka vecuma, apkārtējās vides klimatisko un ekoloģisko faktoru ietekmes ( Korica 2015; Polis 2009). Pētījumi liecina, ka labākais laiks, kad iegūt no skujkoku zaleņa maksimālo produkciju ir rudens-ziemas periods, lai gan normatīvās dokumentācijas prasībām atbilstošu produkciju var iegūt jebkurā gadalaikā. Produktu vidējais iznākums attiecīgi no egles un priedes zaleņa ziemas periodā ir (% no abs. sausa zaleņa): ēteriskās eļļas – 0,14 un 0,25; ūdenī šķīstošo vielu – 1,47 un 1,25; lipīdu – 6,95 un 8,25; nātrija hlorofilīna – 1,09 un 0,98; provitamīnu koncentrāta – 2,78 un 2,45. Egles zalenis satur vairāk poliprenolu (1,2 – 1,5 %), salīdzinot ar priedes zaleņi (0,6 – 0,8 %) un hlorofila (1,09 % eglei un 0,95 % priedei). Egles zaleņa pārstrādei priekšroka ir dodama tad, kad vairāk tiek pieprasīti hlorofila un provitamīnu koncentrāta pārstrādes produkti, kā arī ūdens ekstrakts, bet priedes zaleņa pārstrādei – kad ir pieprasīta skuju vitamīnu pasta un hlorofila karotīna pasta (skuju biežais ekstrakts) (Deberte 2010).

## 1.4. Bioekonomika

Bioekonomika ir tautsaimniecības nozare, kas pārdomāti un ilgtspējīgi izmanto bioresursus, lai ražotu pārtiku, lopbarību, enerģiju, preces un pakalpojumus. Bioekonomika iekļauj sevī bioresursu primāru ražošanu, to pārstrādi un bioresursos balstītus pakalpojumus.

Bioekonomika paliek īpaši aktuāla ar iedzīvotāju pieaugumu pasaulē. Palielinās pirktspēja un pieaug tā daļa, kuru ienākumi būs virs nabadzības sliekšņa, tāpēc pieprasījums pēc precēm būs augstāks. Pašlaik cilvēce ir sasniegusi momentu, kad resursu patēriņš ir pārsniedzis to, ko Zeme spēj dot (Urmetzer et al., 2020).

Uz doto brīdi lielu problēmu veido globālā atkarība no fosilajiem resursiem. Tie tiek ne tikai izmantoti enerģijas ražošanā un transportā, bet arī ķīmiskajā rūpniecībā, to skaitā tekstilrūpniecībā un apģērba ražošanā, sintētiskā kaučuka ražošanā, farmācijā un kosmētiskas ražošanā, būvniecībā un elektronikā. Bioresursu plašāka izmantošana mazinātu atkarību no fosilajiem resursiem un aizstātu to, kur citu risinājumu izmantošana ir problemātiska vai nav iespējama (Latvijas Bioekonomikas stratēģija 2016).

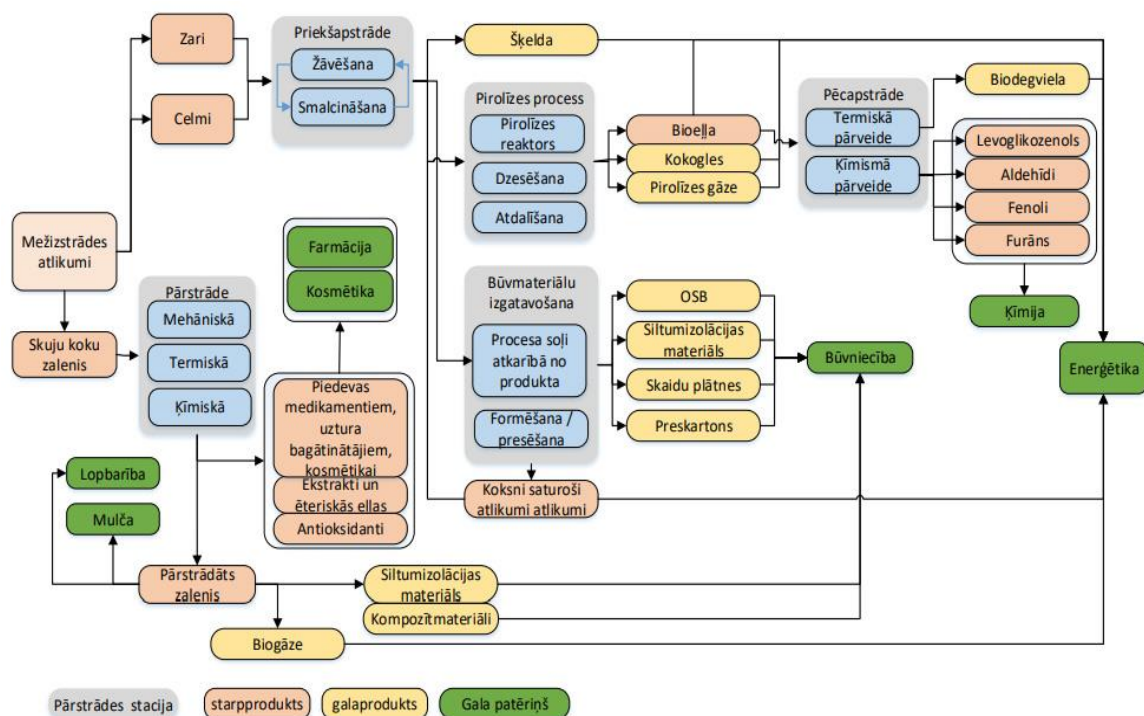
Valstis, kas apzinās bioekonomikas svarīgumu un atbalsta tās attīstību, izstrādā atbilstošas programmas, stratēģijas, rīcības plānus un citus politikas dokumentus. Liela daļa no šīm valstīm ir ES dalībvalstis. ES 2012. gadā tika izstrādāta bioekonomikas stratēģija “Inovācijas ilgtspējīgai izaugsmei: Eiropas bioekonomika” (European Commission 2012) un aktīvi tiek veicināta šī sektora attīstība (Latvijas Bioekonomikas stratēģija 2016). 2015. gadā tika apstiprināta ANO Ilgtspējīgas attīstības dienaskārtība 2030. gadam. Daļa no 17 ilgtspējīgas attīstības mērķiem ir cieši saistīti ar bioekonomikas attīstību.

Latvijā tradicionālo bioekonomikas nozari veido lauksaimniecība, mežsaimniecība, zivsaimniecība, pārtikas rūpniecības un kokrūpniecība. Ieguldījums ražošanas sektorā Latvijā 2015. gadā veidoja 54% no visu ražojošo nozaru pievienotās vērtības. Salīdzinot ar metālu un metālizstrādājumu ražošanu, kurš ir nākamais lielākais sektors, bija sešas reizes lielāks. Absolūtos skaitļos bioekonomikas tradicionālo nozaru pievienotā vērtība 2015. gadā bija 1,99 miljardi EUR (Latvijas Bioekonomikas stratēģija 2016). Papildus tradicionālajām bioekonomikas nozarēm arī daļu no ķīmiskajā rūpniecībā, tekstilrūpniecībā, farmācijas nozarē un būvniecībā saražotās pievienotās vērtības var attiecināt uz bioekonomiku.

Latvija, kura nav bagāta ar fosilajiem resursiem un to krājumi pasaulē nav neizsmeļami, īpaši būtu jāpievēršas bioekonomikas attīstībai valstī, jo tās spēcīgās tautsaimniecības nozares ir lauksaimniecība un mežsaimniecība

Bioekonomikā no mežiem tiek ņemts plašāks produktu un resursu attīstības iespēju klāsts salīdzinot ar parasto mežsaimniecību. Parastie meža produkti joprojām ir ļoti svarīgi ekonomikai,

tomēr izmantojot atkritumus, kas radušies parastās meža praksēs, bioekonomika maksimāli palielina biomasas izmantošanu un piešķir tai ekonomisko vērtību. Tas dod arī iespēju produkta dažādošanai tirgū.



1.3. attēls. Mežizstrādes atlikumu izmantošanas iespējas atbilstoši aprites ekonomikas un bioekonomikas principiem (Blumberga et al. 2019)

Iespējam bagāts nekoksnes izejvielu avots ir skujkoku zalenis. Latvijā darbojas pašlaik tikai viena zaleņa pārstrādes ražotne - SIA Vecventa, kur svaigu zaleņi iepērk pārstrādes vietā. Priedes zaleņa cena ir 130 EUR par tonnu un eglei – 100 EUR par tonnu. Uzņēmums gadā pārstrādā 500...600 t svaiga skujkoku zaleņa (Rozentāls 2019).

Pārstrādājot ekstraktus, no 1 tonnas zaleņa var iegūt produkciju 1000...1500 EUR vērtībā. Šobrīd AS Biolat ir izstrādāta normatīvā dokumentācija un ražošanas tehnoloģija vairāk nekā 10 zaleņa pārstrādes produktiem, t. sk. priedes ēteriskajām eļļām, gaisa atsvaidzināšanas un dezinfekcijas līdzekļiem, veselības dzērienam Ho-Fi, karamelēm Silvasept, poliprenoliem, augu augšanas stimulatoram Ausma, preparātam Silbiols (izejviela farmācijai un kosmētikai ar baktericīdām un pretvīrusu īpašībām) u. c. (Rozentāls 2019).

Latvijā pašlaik darbojas arī citas firmas, kas izmanto meža nekoksnes produktus ārstniecisku vielu, uztura bagātinātāju un medicīnas preparātu ražošanai, piemēram, SIA Silvanols u. c. (Rozentāls 2019).

## 1.5. Biorafinēšana

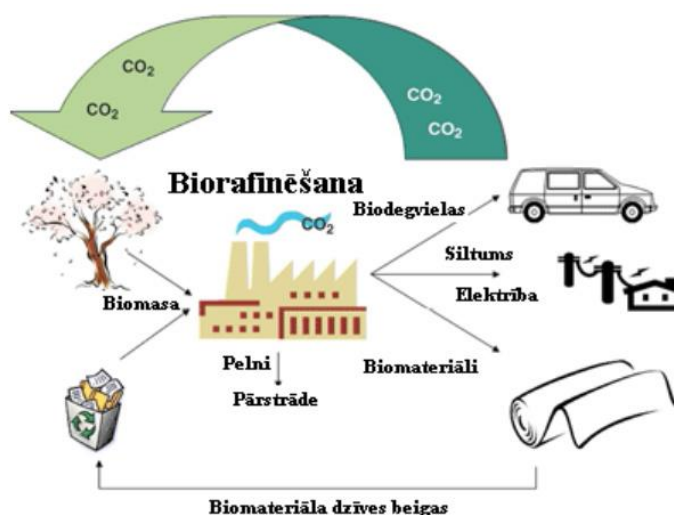
Biorafinēšana ir analogs mūsdienu naftas pārstrādes rūpnīcai, kas no naftas ražo vairākus degvielas veidus un produktus. Izgatavojot vairākus produktus, biorafinēšanas rūpnīca izmanto dažādus biomasas komponentus un to starpproduktus, tādējādi maksimāli palielinot vērtību, ko iegūst no biomasas izejvielām. Daudzsoļš ceļš uz priekšu ir integrētas biorafinēšanas rūpnīcas, kas ražo uz bioloģiskiem produktiem balstītus produktus, izmantojot uz vietas saražoto bioenerģiju un eksportējot tikai bioenerģijas pārpalikumu (Stichnothe 2016).

Biomasa ir bagātīgs atjaunojamā oglekļa avots. Tas ir potenciāli pārveidojams enerģijā, degvielā un ķīmiskajās vielās. To integrētā ražošana, izmantojot progresīvas tehnoloģiskās iespējas atdalīšanā un pārveidošanas procesā samazina oglekļa cikla ietekmi, kas nosaka biorafinēšanas koncepciju (Bajpai 2018). Termins "biorafinēšana" ir process, kurā biomasu sadala dažādās plūsmās, izmantojot pamatproduktu (iespējams, pēc apstrādes), lai aizstātu fosilas izcelsmes izejvielas (Hingsamer 2019; ).

Augu biomasai ir liels ķīmiskais sastāvs no kura iegūt produktus ir daudz grūtāk nekā no naftas, jo augu biomasas sastāvs nav viendabīgs un augu biomasas izejvielas ir ļoti atšķirīgas, piemēram, dažādas dabiskas izcelsmes izejvielas (koksne, skujas u.c.) vai to kādas pārstrādes procesa blakusprodukti tiek izmantoti. Lai no šīm izejvielām iegūtu materiālus, kurināmo un vērtīgus savienojumus, tos ir nepieciešams apstrādāt. Efektīvāku augu biomasas izmantošanu, kurai nevienmērīgs ķīmiskais sastāvs, ir atbilstošas un ilgtspējīgas biorafinēšanas koncepcijas izstrāde, lai sadalītu augu biomasas tās dominējošos komponentos un iegūtu pēc iespējas lielāku pievienoto vērtību visām frakcijām (Lauberts 2018).

Nav noslēpums, ka koksne ir vērtīgs resurss mežsaimniecības nozarē, tomēr atkritumu atlieku plašāka izmantošana ir nepieciešama, lai biorafinēšana kļūtu patiesi holistiska. Skujas no mežsaimniecības atkritumiem ir viens no piemēriem, kas pašlaik tiek maz izmantoti, lai gan tos potenciāli var izmantot daudzos rūpnieciskos nolūkos, tostarp hidrofobos pārklājumos (McElroy 2018).

Shematisks biorafinēšanas cikls ir parādīts 1.4. attēlā.



1.4. attēls. Biorafinēšanas cikla shematiskais attēlojums (Lauberts 2018)

## 1.6. Egles un priedes skuju pārstrādes iespējas un tirgū pieejamie produkti

Pieaugusī izpratne par augu ekstraktu piedāvāto labumu veselībai ir veicinājusi pieprasījumu patērētāju vidū no dabas vielu izstrādātiem produktiem. Skuju ekstraktam ir plaša pielietojuma joma dažādās nozarēs. Dabīgie augu ekstrakti sniedz neierobežotas unikālu produktu izstrādes iespējas pateicoties to ķīmisko sastāvu daudzveidībai. Šie ir daži no faktoriem, kas veicinās tuvākajā nākotnē pieprasījumu pēc augstas kvalitātes augu ekstraktiem.

Pašlaik tirgū visvairāk no skuju biomasas pārstrādē iegūtie produkti ir bioloģiski aktīvie ekstrakti, uztura bagātinātāji, kosmētiskie produkti, funkcionālā pārtika un dažādi veselības produkti. 2019. gadā augu ekstraktu tirgus pasaulē tika novērtēts ar 43,32 miljardiem USD un tiek prognozēts, ka līdz 2027. gadam tas sasniegs USD 66,81 miljardu, pieaugot par 6,0 % CAGR no 2020. līdz 2027. gadam (VMR 2021).

Ekstraktvielas no koku zaleņa ražošanas apstākļos iegūst Krievijā, Ķīnā, Latvijā, Austrālijā un citās valstīs. Latvijā no koku zaleņa, galvenokārt egles, ražo 10 produktus tirgum: hlorofila preparātus, ēteriskās eļļas, poliprenolus, dažādu ekstraktvielu maisījumus kosmētikas, farmācijas, augu aizsardzības un citām vajadzībām. Skuju koku zaleņa pārstrādei, salīdzinot ar citiem augu valsts materiāliem, ir priekšrocības, jo svaigas skuju iegūstamas jebkurā gadalaikā, un ražošanai nav sezonāls raksturs (Polis et al., 2009).

### 1.6.1. Skuju ekstraktvielu izmantošana uztura bagātinātājos

Skujkoki satur cilvēka izdzīvošanai un veselības nodrošināšanai nepieciešamās vielas. Priežu un egļu skuju ķīmiskajā sastāvā ir daudz bioloģiski aktīvo vielu, tām piemīt baktericīdas un pretvīrusu īpašības, kas ir noderīgas cilvēka veselībai, augiem un dzīvniekiem. Priežu un egļu

skujas tiek pārstrādātas ekstraktos un ekstraktvielu koncentrātos, no kuriem tiek gatavoti dažādi uztura bagātinātāji kapsulu, dzērienu, karameles un eļļas veidā.

No skuju ekstraktvielām iegūst nātrija hlorofilīnu, kas ir hlorofila atvasinājums. Pateicoties nātrija hlorofilīna un asins hēma līdzībai hlorofilīns organismā ļoti ātri normalizē hemoglobīna saturu asinīs un novērš ar tā trūkumu saistītās problēmas. Daudzi pētījumi ir pierādījuši, ka hlorofila atvasinājumi ir sekmīgi izmantojami mazasinības gadījumos, ķīmiskās un staru terapijas seku novēršanai un anēmijas gadījumos. Tiem ir dezodorējošas, organismu attīrošas, antimutagēnas un antikancerogēnas īpašības. Sekmējot skābekļa apmaiņas procesus organismā tie palielina labsajūtu un dod papildus enerģiju. Latvijā tiek ražots veselības dzēriens "Ho-Fi", kura sastāvā ir nātrija hlorofilīns dzēriena veidā. Dzēriens nodrošina organismam nepieciešamo hlorofila daudzumu jebkurā gadalaikā.

Poliprenoli ir dabā plaši sastopami polimēru tipa savienojumi. Poliprenoli ir lineāri lipīdu polimēri, kas sastāv no izoprenoīdu atlikumiem un ir dabā plaši izplatīti. Skujkoku skujas ir īpaši bagātas ar poliprenoliem (Zhang et al., 2015). Latvijā vietējais ražotājs A/S BioLat piegādā komerciālos poliprenolus, kas tiek ekstrahēti un attīrīti no *Picea abies* L. egļu skujām. Tiem piemīt ļoti plaša spektra farmakoloģiskā aktivitāte. Aknās poliprenoli metabolizējas par doliholiem. Izoprēnsipirtu fosfātiem ir labāka imūnmodulējoša un antibakteriāla iedarbība, savukārt, to amīniem ir labāka antitrombotiskā aktivitāte. Šī aktivitāte ir pietiekami liela, lai poliprenolus varētu lietot profilaktiski trombožu gadījumos. Visiem poliprenoliem ir audzēju inhibējošas īpašības. Poliprenoliem novērotas arī antivirālas īpašības, uzrādot aktivitāti gan C hepatīta, gan HIV vīrusa infekciju gadījumos. Poliprenoliem nepiemīt toksiski vai teratogēni efekti, tāpēc tos droši var lietot arī lielākās devās (vairākus desmitus gramu dienā). Dzīvniekos poliprenolu piesātinātā forma – doliholi kalpo kā šūnu membrānu stabilitāti nodrošinošie savienojumi un cukura ķēžu veidojošo faktoru palīgi (Muceniece et al., 2016). Krievijas uzņēmums SibEX ir izstrādājis produktu, kurš satur 95% tīru poliprenolu, ar nosaukumu *Ropren*. Tas uzrāda imūnmodelējošas īpašības, ietekmē organisma fagocitozi regulējošos procesus, kā arī tam ir novērotas hepatoprotektīvas un cerebroprotektīvas īpašības (Fedotova et al., 2016).

"Silbiols E" ir no egles ekstraktvielām izdalīts bioloģisku aktīvu vielu koncentrāts. Galvenās sastāvdaļas ir epimanools (25-30%), karotinoīdi (5%), ogļūdeņraži (5%), steroli (17%) t.sk. β-sitosterols (10%), esteri, aldehīdi, oksīdi (10%), spirti (17%), nonakozanols-10 (1-2%) un citi savienojumi (15%). Šis produkts tiek standartizēts pēc aktīvās vielas (epimanoola) satura. Silbiolam piemīt pretvīrusu aktivitāte pret A grupas gripas vīrusiem, rinovīrusu HRV-13, vīrusu Samp Long, gripas vīrusiem A-H2N2, H3N3 un B/Tokio/7/66. Tāpat arī baktericīda aktivitāte pret grampozitīviem mikrobiem (*Staphylococcus aureus* 209R, *Bacillus subtilis* ATSS 6633), kā arī fungicīdas īpašības pret *Candida albicans*. Latvijā ražo karameles "Silvasept", kuras sastāvā ir

silbiols – egles skuju ekstrakts. Karameles lietojamas kā uztura bagātinātājs un īpaši piemērotas saaukstēšanās periodā organisma aizsargspēju stiprināšanai.

Hlorofila karotīna pasta (skuju biežais ekstrakts) tiek iegūts no priežu skuju ekstraktvielām, kuras iegūtas, ekstrahējot ar nepolāriem šķīdinātājiem, un atdalot ēterisko eļļu un ūdenī šķīstošos savienojumus. Hlorofila karotīna pastas bioloģisko aktivitāti nosaka hlorofila atvasinājumu, karotinoīdu, taukos šķīstošo E un K vitamīnu, fitosterīnu, poliprenolu, skvalēna, nepiesātināto taukskābju u.c. bioloģisko aktīvo vielu komplekss (Bespalov et al. 2006). Hlorofila karotīna pastas plaši preklīniskie un klīniskie pētījumi veikti Krievijā, kur pierādīta šī aktīvā kompleksa adaptogēnās un imūnstimulējošās īpašības, asinsrades īpašības, antioksidanta, reģenerāciju stimulējoša, antiaterosklerotiska, pretmikrobu un pretvēža aktivitāte. Krievijā ir reģistrēti skuju hlorofila-karotīna pastu saturošie uztura bagātinātāji *Lesmin* un *Feokarpin* tablešu un cieto kapsulu formā (Deberte 2010). *Feokarpin* ir spēcīgas antioksidanta īpašības. Šī iemesla dēļ tā aizsargā pret brīvo radikāļu kaitējumu dažādos orgānos un audos cilvēka organismā. *Feokarpin* ir labs preventīvs preparāts, lai novērstu aknu slimības un sirds-asinsvadu sistēmas slimības, aterosklerozi, diabētu. *Lesmin* ražotājs apgalvo, ka tabletes samazina onkoloģisko slimību, aterosklerozes, cukura diabēta, kataraktas, artrozes un citu slimību risku, veicina audu atjaunošanos, atbalsta reproduktīvo veselību, palēnina novecošanos, regulē šūnu membrānu stāvokli, stiprina imunitāti, nomāc patogēnos vīrusus un baktērijas.

### 1.6.2. Skuju ekstraktvielu izmantošana kosmētikā

Augu ekstraktu galvenokārt pievieno kosmētikas līdzekļiem vairāku saistošu iemeslu dēļ, piemēram, antioksidantu, pretiekaisuma, antiseptisku un pretmikrobu īpašību dēļ. Augu ekstrakti kopumā vai daļēji ir izmantoti dažādu ādas, matu un zobu kopšanai. Ar kosmētiku vien nepietiek, lai rūpētos par ādu un citām ķermeņa daļām, tāpēc ir vajadzīga aktīvo sastāvdaļu piesaiste. Kosmētikas ar augu ekstraktiem iedzīvotāju vidū ir gūst lielu popularitāti. Šāda veida kosmētikas produkti apgalvo, ka tie ir efektīvi un tie novērš blakusparādības, kas tiek novērotas izmantojot sintētiskos produktus. Lietojot sintētiskos produktus, var rasties dažādas nevēlamas sekas kā acu kairinājums, ādas kairinājums, subhroniska toksicitāte, fotosensibilizācija jeb palielināta ādas jutība pret saules gaismu, tāpēc aizvien vairāk dod priekšroku dabīgiem kopšanas līdzekļiem matiem, zobiem un ādai.

Skuju ekstraktvielas izmanto plaši kosmētikā kā galveno vai kā vienu no sastāvdaļām to īpašību dēļ. Tos pievieno šampūnos, zobu pastās, zobu skalošanas līdzekļos, krēmos, ziepēs un skrubjos. Skuju ekstrakts ir ar lielu antioksidanta daudzumu, kas ir vērtīgs ne tikai lietošanai uzturā, bet arī ķermeņa kopšanai, ir ļoti piemērots kā dabīgs kosmētikas materiāls, kas nav kaitīgs cilvēka ķermenim. Skuju sastāvā ir minerālvielas un vitamīni, kas padara to par lielisku augu, ko

izmantot skaistumkopšanā. Liels vitamīna daudzums gan A, gan C vitamīna, kuriem piemīt pretnovecošanas īpašības (Kafi et al. 2007; Telang 2013) un spēj uzlabot vispārējo ādas veselības stāvokli.

Parastās egles un parastās priedes tāpat kā daudzas citas skujuķoku sugas nodrošina efektīvu brūču dzīšanu. Novērots, ka šī koka ekstraktiem un eļļām piemīt iekaisumu mazinoša iedarbība, kas saistīta ar šo vielu antimikrobiālajām īpašībām, kas, savukārt, veicina brūču dzīšanas procesus. To procianīdi ir ļoti efektīvi brīvo radikāļu saistītāji, kas sekmē šūnu protekciju, kā arī nodrošina nomierinošos efektus, samazinot radikāļu radīto stresu (Tümen et al., 2018). Latvijā pašlaik ir reģistrēti 2 krēma produkti, kur sastāvā ir skuju ekstraktvielas. Latvijā ražots silbiola krēms ir no egles ekstraktvielām izdalīts bioloģiski aktīvu savienojumu koncentrāts, kura sastāvā ir epimanols, fitosteroli u.c vielas. Tā sastāvā esošajām aktīvajām vielām pētījumos pierādīta antibakteriālā, pretiekaisuma un pretspēnīšu iedarbība. AS "Spodriība" ražo krēmu "Vita" kājām un rokām, kura sastāvā bez egļu skuju ekstraktvielām ir arī ārstniecības augu (dižzirdzenes, āmuļa, maura sūrenes, zaķpēdiņas) ekstrakti. Tas nodrošina ādas optimālu mitrināšanu un mīkstināšanu, atjauno ādas dabīgo taukainību, uzlabo tās elastību un tam piemīt sasprēgājumu un sīku brūcīšu dziedējošas īpašības. Citās valstīs arī (galvenokārt Krievijā) ražo līdzīgus produktus ar līdzīgu sastāvu un pielietojumu.

Tirgū ir pieejami zobupastas un skalošanas līdzekļi mutes dobuma attīrīšanai ar skuju ekstraktu. Latvijā tādus produktus neražo, tomēr izgatavo Krievijā, Ķīnā, Amerikā un šo valstu produkciju ir iespējams iegādāties arī Latvijā. Zobupasta ar skuju ekstraktu mutes dobuma līdzsvara atjaunošanai, palielinot labu perorālo mikroorganismu daudzumu, kas savukārt mazinās patogēnās baktērijas, sliktu elpu, aplikumu, gingivītu un periodonta slimības. Priežu skuju ekstraktam antiseptiska un baktericīda dziedinoša iedarbība, turklāt, tam ir atsvaidzinošs efekts. Mutes skalojamie līdzekļi ir papildus mutes higiēnas līdzekļi, kas palīdz novērst sliktu elpu, papildus cīņai ar kariesu, smaganu iekaisumu profilaksei un arī zobu minerālvielu papildus atjaunošanai. Mutes skalojamais līdzekļos ēteriskās eļļas tiek izmantotas to antiseptiskās iedarbības dēļ.

Skuju ekstrakts arī palīdz galvas ādai pret blaugznām. Tas nodrošina galvas ādas ārstēšanu, ko veicina antioksidanti. Antioksidanti samazina poras, savukārt antibakteriāla iedarbība mazina galvas ādas kairinājumu.

### **1.6.3. Skuju ekstraktvielu izmantošana lauksaimniecībā**

Cilvēku skaita pieaugums un ķīmisko vielu parādīšanās pēdējos divus gadsimtus izraisīja pieaugumu pesticīdu izmantošanai kā veidu, kā palielināt pārtikas ražošanu. Tomēr tā pārmērīga

izmantošanas dēļ dabā pesticīdi ir kļuvuši par parastiem dabas piesārņotājiem. Pesticīdi jeb augu aizsardzības līdzekļi ir ķīmiskas vielas, kuras izmanto aizsardzībā pret lauksaimniecības un meža kultūras zaudējumiem, lai apkarotu kaitēkļus, augu slimības, parazītus un nezāles (WHO 2020). Ārkārtējos gadījumos pesticīdi ir vienīgais veids kaitēkļu ierobežošanas metode.

Pesticīdi ietekmē ne tikai kaitēkļus, bet arī sugas, kuri nav iznīcināšanas mērķis. Vairāk nekā 98% izmantoto insekticīdu un 95% herbicīdu sasniedz arī tās sugas, kas nav tā mērķis, jo tos izsmidzina vai izplata pa visiem lauksaimniecības laukiem. Ļoti liela iespējamība ir pesticīdu nokļūšanai ūdens vidē caur augsni, kad tas izskalojas un ieplūst virszemes ūdeņos un gruntsūdeņos, savukārt ar vēja palīdzību tos var pārnest uz citiem laukiem, ganību teritorijām, cilvēkiem apdzīvotām vietām un citām vietām, kas potenciāli var ietekmēt citas sugas (Suteu et al. 2020).

Paredz, ka līdz 2030. gadam Eiropā samazināt pesticīdu vispārējo lietošanu par 50% (EC 2020). Augu ekstrakti ir dzīvotspējīga alternatīva sintētiskajiem pesticīdiem. Augu pesticīdu izmantošanai ir daudz priekšrocību, piemēram, samazināta vides degradācija, paaugstināta drošība lauku strādniekiem, paaugstināta pārtikas nekaitīgums, pesticīdu izturības samazināšanās un uzlabota ražošanas rentabilitāte. Neskatoties uz šo arvien pieaugošo pētījumu apjomu, kaitēkļu apkarošanai tiek pārdoti tikai daži dabīgi produkti, turpretī esošo augu balstīto pesticīdu izmantošana saimniecībā joprojām ir maza (Tembo et al. 2018).

Skujas arī nav izņēmums un tiem arī ir izmantošanas iespējas lauksaimniecībā. Skujās ir tādi savienojumi, kas cilvēkam nav vajadzīgi – sveķskābes un taukskābes, toties tās ir lieliski augu aizsardzības līdzekļi. Tika noteikti daudz potenciālu savienojumu, kurus var izmantot aizsardzībā pret kukaiņu uzbrukumiem. Tādas ekstraktvielas kā  $\alpha$ -pinēns, terpinolēns,  $\gamma$ -Terpinene, vanilskābe u.c. saskaņā ar literatūru šiem savienojumiem ir atbaidīšanas efektivitāte (Strizincova et al. 2019).

*Latvijā ražots Fitoekols* ir viens no produktiem, kur no skujām izdalītās sveķskābes, kuras skuju koki ražo savai aizsardzībai pret kaitēkļiem un slimībām, ir dabiska aizsardzība pret kaitīgajiem sūcējtipa kukaiņiem, taču tā neietekmē tādus kukaiņus kā bites un kameņi. Spēj aizsargāt zemenes, gurķus, tomātus, dārzeņus, rozes, dekoratīvos augus, sīpolpuķes, kartupeļus, pupas, dārza pupiņas, krāšņumaugus un citus augus. Katram augam ir raksturīgi savi kaitēkļi un slimības augu sugai. Lielākā daļa kaitēkļu ir monofāgi – tie barojas tikai ar vienu augu. Turklāt kaitēkļiem ir augsti attīstīta smaržu uztvere. Kaitēkļi ar smaržu meklē saimniekaugu izdalītās smaržas. Ja augi nomaina smaržu, tad lielāka iespējamība, ka kaitēkļi neuzbruks konkrētam augam. Uzsmidzinot skuju ekstraktu uz aizsargājamajiem augiem, kukaiņi vairs nepazīst augus par sav barības bāzi. Skuju ekstrakta efektivitāte ir pierādīta cīņai pret sūcējtipa kaitēkļiem – laputīm, baltblusiņām, tripsiem, kā arī pret dažiem grauzējtipa kaitēkļiem (Zariņš et al. 1998).

## 1.7. Parastās priedes un parastās egles ekstraktvielu iegūšana un izpētes metodes

### 1.7.1. Ekstrakcijas metodes

Ekstrakcija ir vielu atdalīšanas process, kas pamatojas uz vielas atdalīšanu no biomasas ar piemērota šķīdinātāja palīdzību. (Routray et al. 2013). Nepastāv standartizēta ekstrakcijas metode ekstraktu iegūšanai.

Ekstrakcija ir pirmais solis, lai atdalītu vēlamos produktus no izejvielas. Ekstrakcijas šķīdinātāja īpašības, izejvielu daļiņu izmērs, šķīdinātāja attiecība pret cietu vielu, ekstrakcijas temperatūra un ilgums ietekmē ekstrakcijas efektivitāti (Plaza et al. 2015).

Pieejamas ir vairākas ekstrakcijas metodes, kuras savā starpā atšķiras ar šķīdinātāja izvēli, tilpumu, ekstrakcijas ilgumu un nepieciešamos aparāturu. Ekstrakcijas metodes izvēle ir atkarīga no parauga veida un no savienojumiem, kuras vēlas izdalīt no analizējamā parauga (Lauberts 2018).

Izplatītākās biomasu ekstrakciju veidi ir šķidrās fāzes un cietās fāzes šķidrums ekstrakcija. Cietās fāzes šķidrums ekstrakcijā ietilpst tādas ekstrakcijas metodes kā macerācija, Soksleta ekstrakcija, ekstrakcija ultraskaņas tehnikā (UE), ekstrakcija mikroviļņu tehnikā (ME), paātrinātā šķīdinātāja ekstrakcija (ASE), ekstrakcija ar jonu šķidrums, ekstrakcija ar sašķidrinātu gāzi, ekstrakcija virstošā slānī (FBE) un ar sauso ledu (Zhang et al. 2018).

Šķidrās fāzes ekstrakcija metodi izmanto divus dažādus šķīdinātājus, kas savā starpā nejaucas. Viens no šķīdinātājiem ir ūdens, bet otrs - dihlormetāns, heksāns un citi. Neskatoties uz to, ka šī ekstrakcijas metode ir visvienkāršākā no visām un tiek plaši lietota mūsdienās, tai ir būtiski trūkumi kā liels dārgu šķīdinātāju patēriņš, toksiskums un ugunsbīstamība (Bañez et al. 2012)

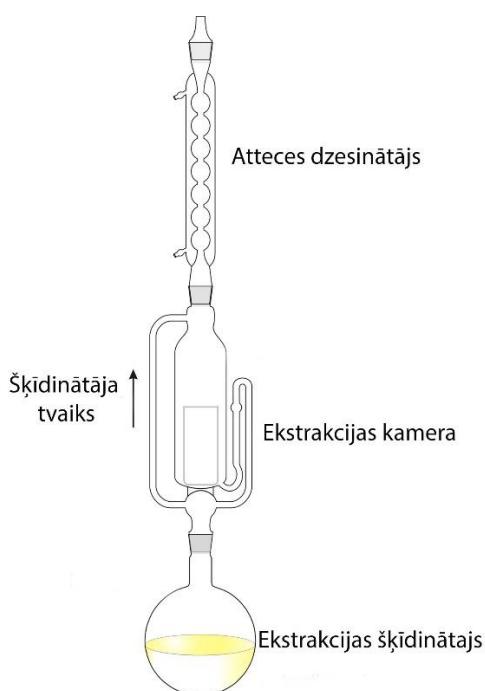
Cietās fāzes ekstrakcijas metodes tiek lietotas, lai izdalītu izšķīdušos vai suspendētus analītus no šķidrums maisījuma. Trūkumi dažām cietās fāzes ekstrakcijas metodēm ir laikietilpīgs process, vides piesārņošana ar kaitīgiem šķīdinātājiem un augstās temperatūras ietekme, kura var novest pie termiski nestabilu metabolītu degradācijas (Ameer et al. 2017).

Darbā tiks izmantota Soksleta ekstrakcijas metode, tāpēc citas metodes darbā netiks sīkāk apskatītas.

**Soksleta ekstrakcija.** Soksleta ekstrakcija ir cietvielas-šķidrums ekstrakcija un visvairāk lietotā ekstrakcijas metode organisko savienojumu ieguvē no augu biomasas Soksleta ekstraktoram ir vienkārša un saprotama konstrukcija (1.5. attēls). Tas sastāv no kolbas, ekstraktora un dzesinātāja. Ekstrakcija notiek nepārtraukti – šķīdinātāju uzsildot līdz tā vārīšanas temperatūrai, tā tvaiki nokļūst atceces dzesinātājā, atdzesējas un tek cauri ekstrahējamai masai - šādi tiek panākta vairākkārtēja biomasas ekstrakcija ar tīru šķīdinātāju. Tiklīdz sifona caurule ir piepildījies ar šķīdinātāju, tas nonāk atpakaļ kolbā un ekstrakcija turpinās. Šādā veidā ekstrahējot biomasu, nav nepieciešama parauga filtrēšana, jo paraugs atrodas ekstrakcijas patronā.

Galvenās Soksleta ekstrakcijas priekšrocības ir masas pārnese līdzsvara nobīde uz vielas šķīdības palielināšanu, jo tiek veikta izvilkšana vairākkārtīgi ar tīru šķīdinātāju, sakoncentrējot izšķīdušās vielas; relatīvi augstas ekstrakcijas temperatūras uzturēšana procesa gaitā, karsējot savācējkolbu; nav nepieciešams veikt parauga filtrēšanu; visā pasaulē, lai iegūtu bioloģiski aktīvas vielas no augu biomasas ar organiskiem šķīdinātājiem, vēl joprojām daudz izmanto Soksleta ekstrakcijas principu (Lauberts 2018).

Lielākie trūkumi Soksleta ekstrakcijai ir iespējama mērķsavienojuma termiskā sadalīšanās, jo ekstrakcija notiek šķīdinātāja viršanas temperatūrā, un process ir laikietilpīgs. Dzesēšanai nepieciešams patērēt lielu daudzumu ūdens, ja nav alternatīva dzesēšana, un nepārtraukts enerģijas patēriņš, kas sadārdzina izmaksas.



1.4. attēls. Soksleta ekstrakcijas iekārta (Zygler et al. 2012)

## 1.7.2. Ekstrakciju izpētes metodes

### 1.7.2.1. Kolorimetriskā analīze

Kolorimetriskā analīze ir metode ar kuru nosaka ķīmiska elementa vai elementu savienojuma koncentrāciju šķīdumā ar krāsu reaģentu palīdzību. To var pielietot gan organiskiem, gan neorganiskiem savienojumiem (Housecroft 2006). Kolorimetrisko analīzi plaši izmanto bioķīmijā, lai pārbaudītu enzīmu, specifisku savienojumu, antivielu, hormonu un daudz citu analītu klātbūtni.

Augu ekstraktos pieejamie polifenoli reaģē ar specifisku redoksa kompleksa Folina-Šikoltē (*Folin-Ciocalteu*) reaģentu, veidojot zilu krāsu, kuru var kvantitatīvi noteikt uz redzamās gaismas spektrofotometrijas. Reakcija veido zilu hromoforu, ko veido fosfotvolframa - fosfomolibdēna

komplekss, kur hromoforu maksimālā absorbcija ir atkarīga no sārmainā šķīduma un fenola savienojuma koncentrācijas. Šī metode ir ļoti jūtīga un precīza. Reakcija parasti sniedz precīzus un specifiskus datus par vairākām fenola savienojuma grupām, jo daudzi savienojumi maina krāsu FCR krāsu no dzeltena uz zilu (Hudz et al. 2019).

Vairumā gadījumu kopējo polifenolu noteikšanai izmanto Folina – Šikoltē metodi. Jāņem vērā, ka šis reaģents sārmainos šķīdumos ātri sadalās, tas rada nepieciešamību to izmantot lielā daudzumā, lai panāktu pilnīgu reakciju, tomēr pārlietu liels pārākums rezultējas nogulsnēs un duļķainībā. Metodē svarīga ir vielas izvēle, jo šī metode nosaka kopējo fenolisko hidroksilgrupu koncentrāciju augu ekstraktā. Kā standartvielas izmanto galusskābi, katehīnu vai tanīnskābi. Visbiežāk tiek izmantota galusskābe kā standartviela un rezultāti tiek izteikti galusskābes ekvivalentos (GSE), tomēr standartvielas izvēle ir neierobežoti plaša un var izvēlēties atkarībā no parauga ķīmiskā sastāva vai mērķsavienojumiem. Šī metode dod ļoti noderīgu informāciju par fenolisko vielu saturu paraugā, taču ne vienmēr korelē ar patieso fenolu daudzumu, tomēr ļoti daudzi pētījumi ir pierādījuši, ka noteiktais kopējais fenolu savienojumu daudzums korelē ar antioksidantu aktivitāti.

Galvenās metodes priekšrocības ir metodes vienkāršība, laba atkārtojamība, pati metode ir standartizēta un gala produkta absorbcija tiek mērīta pie liela viļņa garuma, kas samazina iespēju parauga matricas ietekmei (Lauberte 2020).

2,2-difenil-2-pikrilhidrazilhidrāta (DPPH) ir spektrofotometriska metode, kuru veic, lai noskaidrotu antioksidantu aktivitāti. Metode ir vienkārša, efektīva un salīdzinoši lēta un ātra. Starp brīvo radikāļu mērīšanas metodēm DPPH metode ir vispopulārākā un visplašāk izmantota. Šis tests ir balstīts uz antioksidantu elektronu ziedošanu, lai neutralizētu DPPH radikāļus, ko pavada krāsu maiņa. Elektrona delokalizācija rada tumši violetu krāsu, kurai raksturīga absorbcijas josla etanola šķīdumā ir aptuveni pie 517 nm. Ja DPPH šķīdums tiek sajaukts ar substrāta šķīdumu, kas var izdalīt ūdeņraža atomu, tas rada DPPH reducēto formu, zaudējot šo violetu krāsu. Krāsas maiņa darbojas kā antioksidanta efektivitātes rādītājs (Škrovánková et al. 2012).

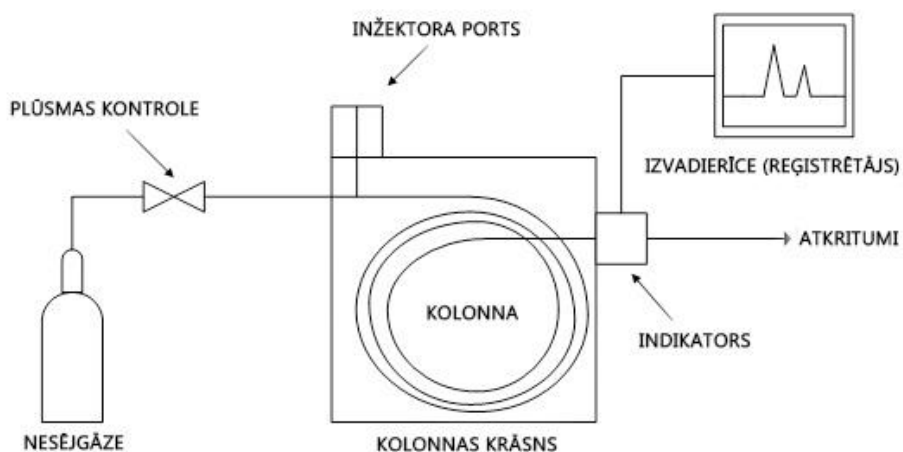
#### *Gāzes-šķidrums hromatogrāfija ar masspektrometrisko detekciju (GC-MS)*

Hromatogrāfija ir analītisks paņēmiens, ko parasti izmanto ķīmisko vielu maisījuma sadalīšanai atsevišķos komponentos, lai rūpīgi analizētu atsevišķus komponentus. Ir vairāki hromatogrāfijas veidi kā gāzu hromatogrāfija, šķidrums hromatogrāfija, jonu apmaiņas hromatogrāfija, afinitātes hromatogrāfija, taču visos ir izmantoti vienādi pamatprincipi (Poole 2000).

Gāzu hromatogrāfs ir ķīmiskās analīzes instruments ķīmisko vielu atdalīšanai sarežģītā paraugā. Gāzu hromatogrāfā tiek izmantota šaurā caurule, kas pazīstama ar nosaukumu kolonna,

caur kuru dažādas parauga ķīmiskās sastāvdaļas gāzes plūsmā (nesējgāze, mobilā fāze) iziet cauri dažādām likmēm atkarībā no to dažādajām ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām un to mijiedarbībai ar īpašu kolonnu pildījumu, ko sauc par stacionāro fāzi. Tā kā ķīmiskās vielas iziet no kolonnas gala, tās nosaka un identificē elektroniski. Stacionārās fāzes funkcija kolonnā ir atdalīt dažādas sastāvdaļas, tāpēc katrs no tiem iziet no kolonnas citā laikā (aiztures laiks). Citi parametri, kurus var izmantot, lai mainītu saglabāšanas secību vai laiku, ir pārvadātāja gāzes plūsmas ātrums, kolonnas garums un temperatūra (Shellie 2013).

GC analīzē kolonnas "ieejai" (galvai) ievada zināmu tilpumu gāzveida vai šķidrā analīta, parasti izmantojot mikrošļirci vai cietas fāzes mikroelektriskās šķiedras vai gāzes avotu komutācijas sistēmu. Tā kā nesējgāze pārnēs analīta molekulas pa kolonnu, šo kustību inhibē analītu molekulu adsorbēšana uz kolonnu sienām vai uz iepakojuma materiāliem kolonnā. Molekulu progresēšanas ātrums kolonnā ir atkarīgs no adsorbēšanas spēka, kas savukārt ir atkarīgs no molekulas veida un materiāliem no stacionārās fāzes. Tā kā katram molekulas tipam ir atšķirīga ātruma progresēšanas pakāpe, analizējamās vielas dažādās sastāvdaļas tiek atdalītas, jo tās virzās gar kolonnu un nonāk kolonnas galā dažādos laikos (aiztures laiks). Detektoru izmanto, lai kontrolētu izplūdes plūsmu no kolonnas; Tādējādi var noteikt laiku, kurā katrs elements nonāk kontaktligzdā, un šī komponenta daudzumu. Parasti vielas tiek identificētas (kvalitatīvi) pēc secības, kādā tās rodas (eluē) no kolonnas un kolonnas analizējamās vielas aiztures laika (Lorenzo and Pico 2017).



1.5. attēls. Gāzu hromatogrāfs (Wenjuan 2013)

Masu spektrometrija, saukta arī par masas spektroskopiju, analītiska metode, ar kuras palīdzību ķīmiskās vielas identificē pēc gāzveida jonu šķirošanas elektriskajos un magnētiskajos laukos atbilstoši to masas un lādiņa attiecībām. Šādos pētījumos izmantotos instrumentus sauc par masas spektrometriem un masu spektrogrāfiem, un tie darbojas pēc principa, ka kustīgos jonus var

novirzīt elektriskais un magnētiskais lauks. Abi instrumenti atšķiras tikai pēc šķiroto lādēto daļiņu noteikšanas veida. Masu spektrometrā tos nosaka elektriski, masu spektrogrāfā ar foto vai citiem neelektriskiem līdzekļiem; termins masas spektroskops tiek izmantots, lai iekļautu abas ierīces. Tā kā tagad visbiežāk izmanto elektriskos detektorus, lauku parasti sauc par masu spektrometriju (Tanzi et al. 2019)

## 2. MATERIĀLI UN METODES

### 2.1. Skuju parauga ievākšana un apstrāde

Parastās priežu (*Pinus sylvestris L.*) un parastās egļu (*Picea abies*) skuju tika ievāktas 2020. gada vasarā Pabažos pie Saulkrastiem no tikko izzāģēta meža. Zari tika pamesti pēc koksnes atzarošanas transportēšanai.

Pēc paraugu ievākšanas laboratorijā tās tika attīrītas manuāli no zariem un sasmalcinātas, izmantojot griešanas dzirnavas (Fritsch). Pēc sasmalcināšanas paraugus ievietoja saldētavā -10 °C temperatūrā tālākai uzglabāšanai.

### 2.2. Izmantotā aparatūra

- KERN ALJ 220-4 analītiskie svāri, maksimālais svārs 220 g, precizitāte  $\pm 0,1$  mg
- Gallenkamp Plus II Oven laboratorijas krāsns, karsēšanas līdz 300 °C
- UV-1800 Shimadzu (Japāna) - UV-Vis spektrofotometrs, 190–1100 nm,  $\pm 0,1$  nm
- Cole-Parmer (ASV) ultraskaņas vanna, 120 W
- Labor-technik Behr ET2 Soxhlet Soksleta ekstraktors
- Behrotest ET2 Soksleta ekstrakcijas iekārta (spriegums = 230 V, 5 pozīcijas, 60 mL,  $t_{\max} = 450 \pm 2$  °C)
- Perkin Elmer Clarus 680/Clarus SQ6 - GC-MS (gāzes hromatogrāfs/masas spektrometrs)
- Fritsch pulverisette 15 griešanas dzirnavas
- Automātiskās pipetes (p200, p10, p100);

### 2.3. Skuju ekstrakcija

#### *Soksleta ekstrakcija*

Ekstraktu iegūšanai no skujām tika izmantots Soksleta ekstrakcijas metode. 4 g ar precizitāti līdz 0,1 g priežu un egļu skuju tika iesvērtas celulozes kapsulā, kas tika noslēgta ar stikla šķiedras vati. Paraugi tika ievietoti Soksleta ekstrakcijas iekārtā, veicot ekstrakciju 4 stundas temperatūrā atbilstoši katra šķīdinātāja viršanas temperatūrai (2.1. tabula). Laiks tika uzņemts kopš viršanas sākuma.

2.1. tabula

#### Šķīdinātāju viršanas temperatūra

Šķīdinātāja nosaukums	Viršanas temperatūra, °C
H <sub>2</sub> O	100
Benzols	80,1

Etanols	78,37
Etilacetāts	77,1
Acetonitrils	82
Heksāns	68,73
Metanols	64,7
Acetons	56
Petrolēteris	60-80
Izopropanols	82,5

## 2.4. Skuju ekstraktvielu sastāva izpētes metodes

### 2.4.1. Skuju ekstraktvielu summāro parametru analīzes metodes

#### *Mitruma masas noteikšana skujās*

Egļu un priežu skujas tika iesvērtas svertrauciņos uz analītiskajiem svāriem un ievietotas laboratorijas žāvskapī 110 °C uz 1 stundu. Pēc karsēšanas paraugus nosvēra atkārtoti uz analītiskajiem svāriem un noteica mitruma masas daļu skujās.

#### *Lipīdu un ūdenī šķīstošā vielu daļa*

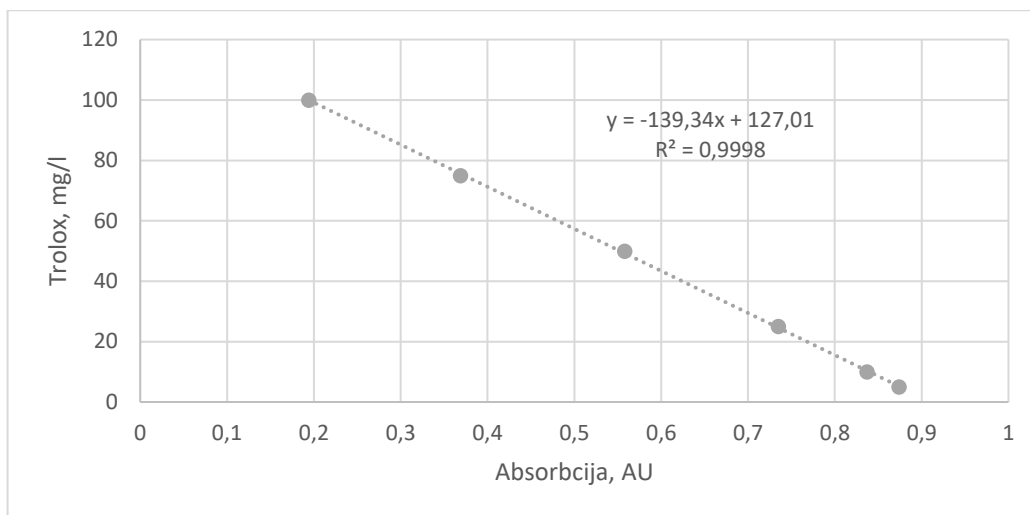
Katru stikla pudelīti nosvēra uz analītiskajiem svāriem un pievienoja 5 mL parauga. Pudelītes ievietoja 115°C laboratorijas žāvskapī, lai atbrīvotos no šķīdinātājiem paraugos. Izžāvētās pudelītes atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Katrā pudelītē, izmantojot pipeti, pievienoja 5 mL ūdens un ievietotas ultraskaņas vannā uz 10 minūtēm. Pudelītes žāvēja pie 115 °C. Pēc ūdens izžāvēšanas pudelītēs, tās nosvēra uz analītiskajiem svāriem. Katra pudelīte tika svērtā 3 reizes un rezultāti izteikti kā vidējais no 3 mērījumiem.

#### *DPPH metode antiradikālās aktivitātes noteikšanai*

Antiradikālās aktivitātes noteikšanai izmantoja DPPH (2,2-difenil-2-pikrilhidrazilhidrāta) metodi (Škrovánková et. Al. 2012). Pirms analīžu veikšanas tika svaigi sagatavots DPPH šķīdums.

10 mg DPPH izšķīdināja 250 mL 80% metanola. Sagatavoto DPPH šķīdumu pārnesa mēģenēs un klāt pievienoja paraugus. Atkarībā no parauga izvērtēja mēģenēs veiktos atšķaidījumus. Katrā mēģenē iepildīja 0,3 mL parauga un 3,6 mL DPPH šķīduma. Paraugi tika inkubēti 20 minūtes tumsā pēc kā tika veikti mērījumi pie 517nm viļņa garuma.

Visi mērījumi veikti izmantojot stikla kivetes (d=1cm) un Shimadzu UV-1800 spektrofotometru. Tika sagatavota standartlīkne (2.1. attēls) diapazonā no 0.1 līdz 0.9 mg/mL izmantojot 6-hidroksil-2,5,7,8-tetrametilhromān-2- karbonskābi (Trolox).

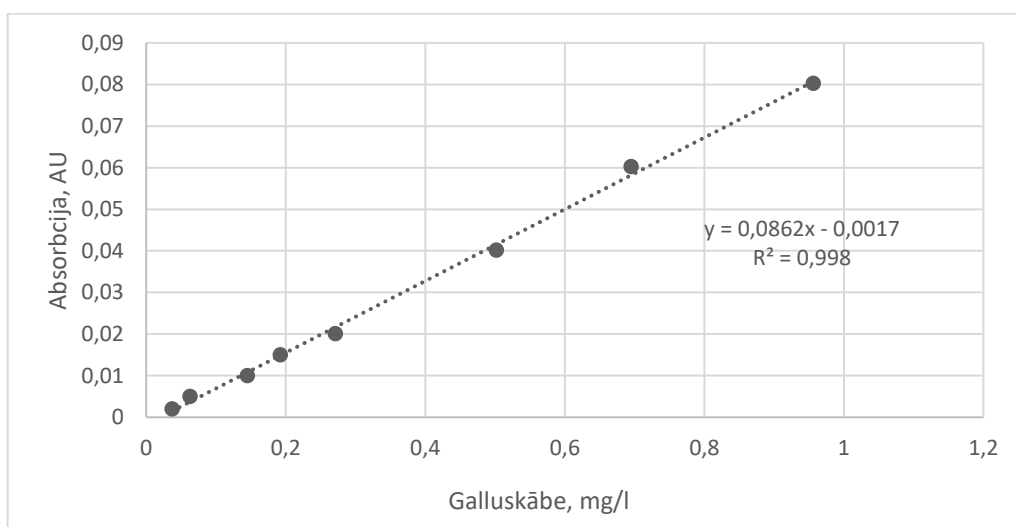


2.1. attēls. Antiradikālās aktivitātes daudzuma noteikšanas kalibrācijas līkne (standartviela –Trolox)

#### *Folīna-Šikolto (FC) kopējā polifenolu daudzuma noteikšana*

Kopējai polifenola daudzuma noteikšanai tika izmantota FC spektrofotometriskā metode (Hudz et al. 2019). Kā darba šķīdumi tika izmantoti 10% FC šķīdums un 7,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> šķīdums. Mēģenēs pārnesa 1 mL atšķaidītus paraugus un pievienoja 5 mL 10 % FC šķīduma un inkubēja 5 minūtes. Pēc 5 minūtēm pievienoja 7,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> šķīduma un inkubēja vēl 10 minūtes tumsā. Pēc inkubācijas paraugi mērīti UV-VIS spektrofotometrā (Shimadzu UV-1800) pie 715 nm pret destilētu ūdeni stikla kivetē (d=1cm).

Standartlīknes sagatavošanai tika izmantota galluskābe koncentrācijas intervālā no 0,002 līdz 0,09 mg/mL (2.2. attēls).



2.2. attēls. Kopējās polifenolu koncentrācijas noteikšanas kalibrācijas līkne (standartviela– galluskābe)

### *Hlorofila koncentrācijas noteikšana*

Mēģenēs atšķaidīja paraugu ar etanolu, kur kopējais tilpums sastādīja 3 mL. Katram paraugam tika izvērtēts vajadzīgais atšķaidījums atkarībā no parauga pigmenta intensitātes. Visi paraugi tika mērīti 665 nm un 652 nm pret etilspirtu stikla kivetēs.

### **2.4.2. Skuju hromatogrāfiskās analīzes metode**

#### *Skuju ekstraktvielu gāzes hromatogrāfijas ar masspektrometrisko detekciju analīze*

Pirms analīzēm skuju ekstraktiem veikta polāro savienojumu derivatizācija ar N,O-bis (trimetilsilil)-trifluoroacetamīdu (BSTFA).

Paraugi sagatavoti GC-MS analīzēm iesverot aptuveni 0,00250g parauga pēc sausmasas un ietvaicēti. Pēc tam pievienots 900 µL piridīna un 100 µL derivatizējošā aģenta- BSTFA un paraugi karsēti +65°C temperatūrā pusstundu. Pēc derivatizācijas paraugs ievadīts gāzu hromatogrāfā (Perkin Elmer Clarus 680).

Iegūtie rezultāti tika nolasīti un apstrādāti izmantojot GC/MS Turbo Mass datorprogrammu. Katra iegūtā signāla masspektrs identificēts izmantojot NIST MS search 2.0 datu bāzi, balstoties uz savienojuma masas spektra un konkrētās vielas fragmentācijas raksturu. Tika noteikts identificēto vielu pīķa laukums un, izmantojot iekšējo un ārējo standartu, vielas daudzums ekstraktā kvantificēts.

### **2.5. Datu apstrāde**

Dati apstrādāti Microsoft Office izklājprogrammā MS Office Excel programmatūrā. Programmā ievadīti iegūtie dati, veikta to apstrāde, aprēķini, veidotas tabulas un grafiki.

### 3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

Darba sākuma process ietvēra optimālāko ekstrakcijas apstākļu noteikšanu. Tika izvēlēti 10 šķīdinātāji, lai noteiktu iznākumu un ekstraktvielu sastāvu atkarībā no ekstrahenta. Ekstrakcijas optimizācija notika pēc sekojošiem parametriem: polifenola daudzuma, hlorofila daudzuma, antiradikālās aktivitātes un sausnes satura. Kā galvenie ekstrahenti bija izvēlēti ūdens, etanols, metanols, 2-propanols, acetons, acetonitrils, heksāns, petrolēteris, benzols un etilacetāts.

#### 3.1. Ekstrakcijā izmantotā šķīdinātāja izvēle

Ekstrakcija ir process, kura mērķis ir maksimāli palielināt savienojuma daudzumu un iegūt visaugstāko bioloģisko aktivitāti no ekstraktiem. Augu materiālos esošo bioaktīvo savienojumu daudzveidības un šķīdības dēļ dažādos šķīdinātājos optimālais šķīdinātājs ekstrakcijai ir atkarīgs no konkrētiem augu materiāliem un savienojumiem, kurus paredzēts iegūt. Pareiza šķīdinātāja izvēle ekstrakcijas procesam ir nozīmīgs faktors, lai iegūtu pēc iespējas lielākus ekstraktvielu iznākumus.

Polifenoli ir daudzveidīga savienojumu klase ar atšķirīgām strukturālām īpašībām, tāpēc nav universāla šķīdinātāja, kas spētu efektīvi ekstrahēt tik dažādus savienojumus. Polifenoli ir polāras molekulas un to izdalīšanai no augiem izmanto polāros šķīdinātājus- ūdens, etanols, metanols, acetons, acetonitrils. Etanols ir pazīstams kā labs šķīdinātājs polifenolu ekstrakcijai un ir drošs lietošanai pārtikā, savukārt metanols ir izmantojams paraugu sastāva analītiskajai raksturošanai.

Hlorofils nešķīst ūdenī, bet to var viegli izšķīdināt organiskos šķīdinātājos, piemēram, etanolā, acetonā un metanolā.

Iegūtie paraugi pierāda, ka metanols, etanols un 2-propanols ir visefektīvākie šķīdinātāji ekstraktvielu iegūšanā (3.1.tabula). Tiek uzskatīts, ka metanols ir visefektīvākais šķīdinātājs par citiem, tomēr salīdzinot ar citiem tas ir toksisks un pārtikas industrijā to neizmanto. Metanola vietā dod priekšroku etanolam, kas ir vismazāk toksisks no spirtiem, kas padara to piemērotāku izmantošanai rūpniecībā.

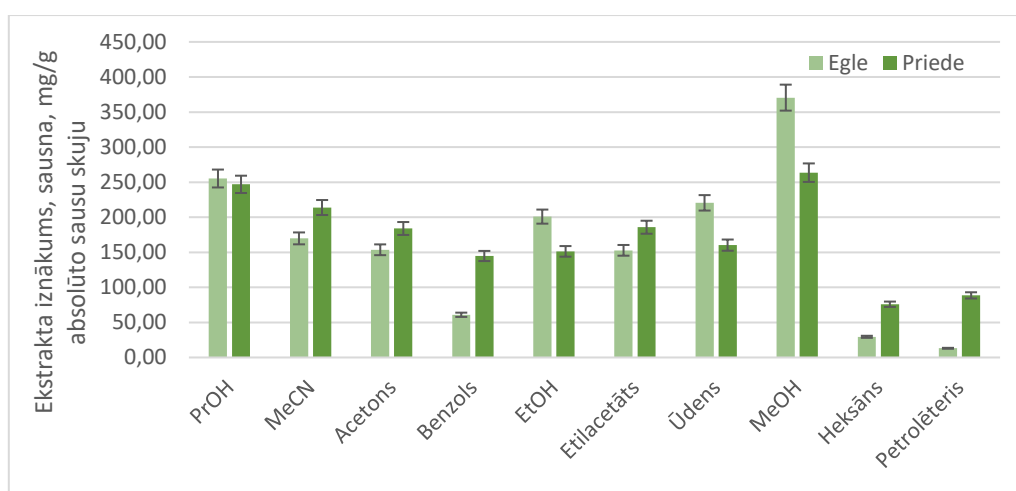
## Skuju ekstraktu summāro rādītāju rezultāti

Koka suga	Šķīdinātājs	Absolūto sausu skuju iesvars, g	Ekstrakcijas iznākums sausna, mg/g	Polifenoli, mg/g	ChlA, mg/g	ChlB, mg/g	Chl(A+B), mg/g	Antiradikālā aktivitāte, mg/g
<i>Picea abies</i>	2-propanols	3,8338	255,22	22,45	1,52	0,80	2,32	34,36
	Acetonitrils	3,8316	169,83	15,07	1,23	0,64	1,87	10,65
	Acetons	3,7829	153,60	18,57	1,20	0,66	1,86	27,68
	Benzols	3,6976	60,86	1,08	1,18	0,61	1,79	1,96
	Etanols	3,7849	200,88	25,76	1,11	0,67	1,78	28,20
	Etilacetāts	3,7178	152,78	17,50	1,36	0,71	2,08	15,84
	Heksāns	3,7996	29,48	0,04	0,93	0,35	1,28	1,82
	Metanols	3,7084	370,54	33,06	1,13	0,69	1,82	73,66
	Petrolēteris	3,7099	13,10	0	0,20	0,07	0,27	0,23
	Ūdens	3,7046	177,14	19,72	0,02	0,04	0,06	9,89
<i>Pinus sylvestris L.</i>	2-propanols	3,4929	246,90	9,58	0,61	0,38	0,99	8,19
	Acetonitrils	3,6185	213,84	6,21	0,27	0,15	0,42	4,38
	Acetons	3,6418	183,95	6,98	0,88	0,56	1,44	4,89
	Benzols	3,5443	144,72	0	0,53	0,27	0,80	1,37
	Etanols	3,5499	231,48	12,57	0,49	0,33	0,82	7,74
	Etilacetāts	3,5936	185,73	2,60	0,74	0,44	1,18	3,30
	Heksāns	3,7033	75,90	0	0,30	0,11	0,41	0,17
	Metanols	3,5250	263,56	12,89	0,59	0,41	1,00	9,45
	Petrolēteris	3,5773	88,56	0	0,12	0,05	0,17	0,20
Ūdens	3,5133	160,19	11,70	0,02	0,02	0,04	2,29	

### 3.2. Kopējo rādītāju salīdzinājums skuju ekstraktos

Galvenie summārie rādītāji, pēc kuriem salīdzināt priežu un egļu skujas, ir polifenolu daudzums, antiradikālā aktivitāte, hlorofila daudzums un sausnes saturs. Darba ietvaros tika sagatavoti 30 ekstrakti no egļu un priežu skužām.

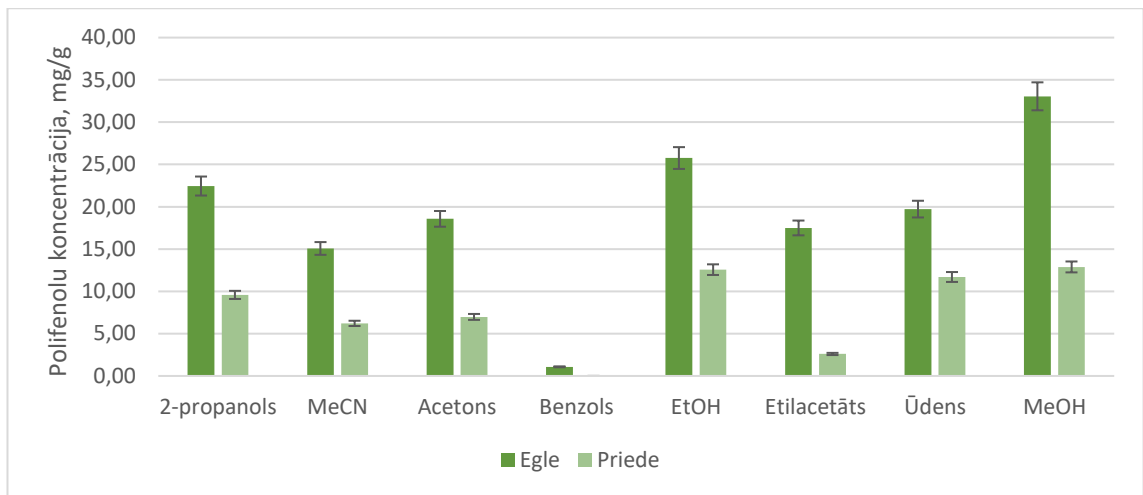
Tika veikts sausnes satura salīdzinājums dažādos šķīdinātājos (3.1. attēls). Vislielākais sausnas saturs ir metanola un etanola ekstraktā egļu skužās. Priežu skužās, lai gan sausnas daudzums kopumā ir nedaudz mazāk, tomēr līdzīgi rādītāji. Dažos šķīdinātājos sausnas saturs ir lielāks priežu skužās, kā piemēram, acetonitrilā (213 mg/g), acetonā (213,84 mg/g), benzolā (144,72 mg/g) un etilacetātā (185, mg/g). Vismazākais sausnas saturs gan priežu, gan egļu skužās ir heksāna un petrolētera ekstraktos.



3.1. attēls. Sausnas saturs parasto egļu (*Picea abies*) un parasto priežu (*Pinus sylvestris L.*) skužās atkarībā no šķīdinātāja

#### *Skuju polifenolu ekstraktu vispārējais raksturojums*

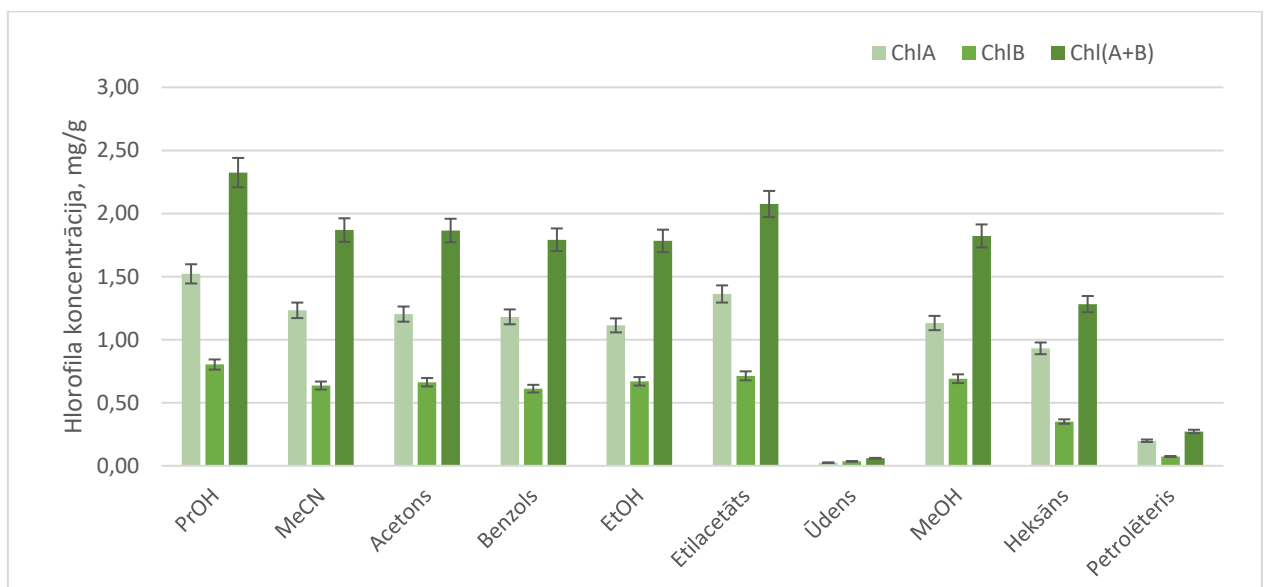
3.2. attēlā redzami iegūtie polifenolu ekstrakcijas rezultāti atkarībā no šķīdinātāja. Vislielāko polifenola koncentrācijas iznākumu ieguva ekstrahējot egles skujas ar metanolu (33,06 mg/g), etanolu (25,76 mg/g) un 2-propanolu (22,45 mg/g). Vismazāko polifenola koncentrāciju ieguva izmantojot benzolu no egļu (1,08 mg/g) skužām. Heksāns, petrolēteris un benzols kā šķīdinātāji polifenolu izdalīšanai ir neefektīvi, tie vai nu ļoti mazu koncentrāciju izdala vai neizdala nemaz. Mazāk polāri šķīdinātāji var ekstrahēt nepolārus savienojumus kā vaskus, eļļas, sterīnus un hlorofilu (Mojzer et al. 2016).



3.2. attēls. Parastās egles (*Picea abies*) un parastās priedes (*Pinus Sylvestris L.*) polifenolu koncentrācijas iznākums skujās atkarībā no šķīdinātāja

#### Skuju hlorofilu ekstraktu vispārējais raksturojums

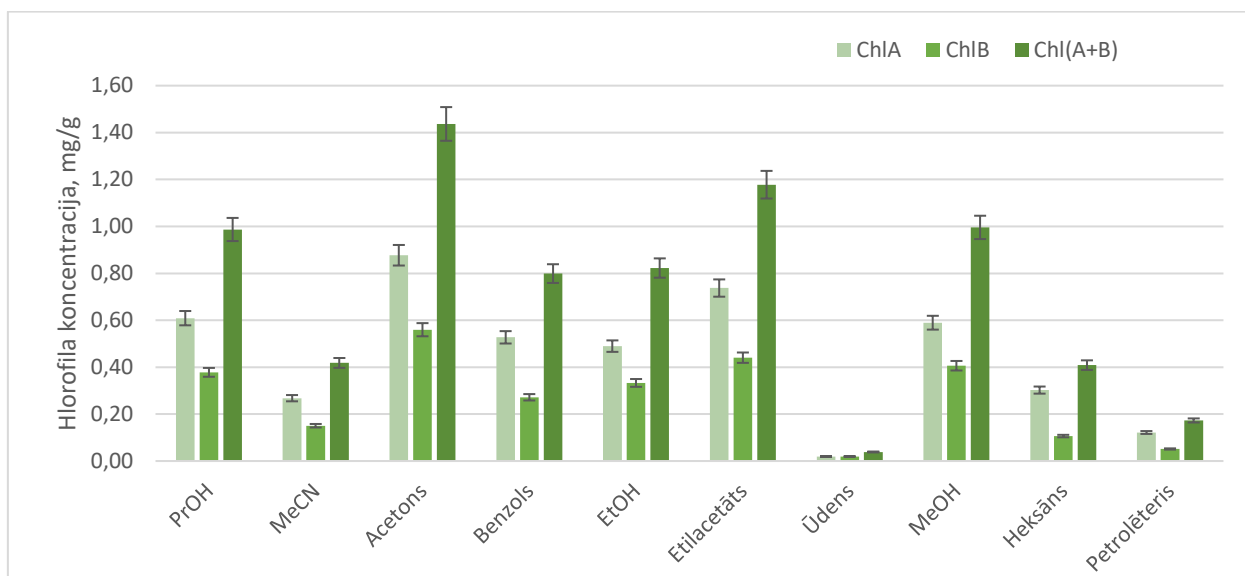
Hlorofils ir dabisko pigmentu saime, kas atrodas augos un ir atbildīgs par to zaļo krāsu. Hlorofils A un hlorofils B ir divi galvenie hlorofila veidi. Hlorofils A ir primārais fotosintētiskais pigments, bet hlorofils B ir papildus pigments, jo tas nav nepieciešams, lai fotosintēze notiktu. Visiem organismiem, kas veic fotosintēzi ir hlorofils A, bet ne visi organismi satur hlorofilu B. Hlorofila B galvenā loma ir organismu absorbcijas spektra paplašināšana. Hlorofils B absorbē zilo gaismu. Tādā veidā organismi var absorbēt vairāk enerģijas no augstākās frekvences zilās gaismas daļas. Hlorofila B klātbūtne šūnās palīdz organismiem pārvērst lielāku saules enerģijas diapazonu ķīmiskajā enerģijā.



3.3. attēls. Parastās egles (*Picea abies*) hlorofila A un hlorofila B koncentrācijas iznākums skujās atkarībā no šķīdinātāja

Darba ietvaros ekstraktiem nomērīta UV sorbcija pie abu hlorofila maksimuma. Hlorofils A nomērīts pie 665 nm un hlorofils B nomērīts pie 652 nm.

3.3. attēlā attēloti iegūtie hlorofila koncentrācijas iznākums *Picea abies* skužās. Visaugstākais hlorofila daudzums noteikts ar 2-propanolu (2,32 mg/g) un etilacetātu (2,08). Pēc tiem seko acetons (1,86 mg/g), acetonitrils (1,87 mg/g), metanols (1,82 mg/g), benzols (1,79 mg/g) un etanols (1,78 mg/g). Vissliktāk hlorofilu izšķīdināja petrolēteris (0,27 mg/g) un ūdens (0,06 mg/g). Tāda pati likumsakarība piemīt priežu skužām (3.4. attēls).

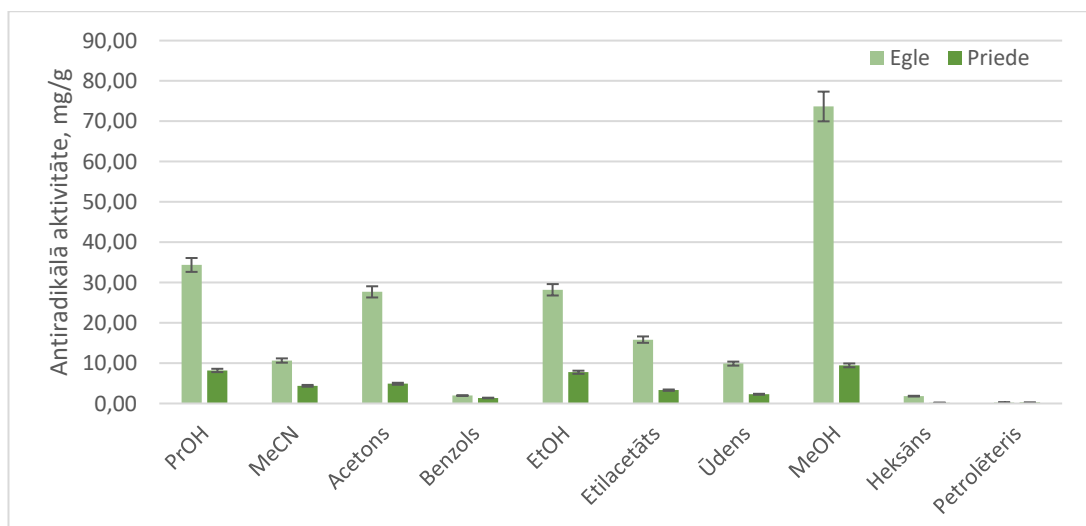


3.4. attēls. Parastās priedes (*Pinus sylvestris L.*) hlorofila a un hlorofila b koncentrācijas iznākums skužās atkarībā no šķīdinātāja

Visaugstākais hlorofila daudzums iegūts ar acetonu (1,44 mg/g), etilacetātu (1,18 mg/g) un metanolu (1,00 mg/g). Vismazāko hlorofila daudzums iegūts ar tādiem šķīdinātājiem kā petrolēteris (0,17 mg/g) un ūdens (0,04 mg/g) (3.4. attēls).

Salīdzinot ar egļu skužām, priežu hlorofila koncentrācija visos šķīdinātājos ir zemāka.

*Skuju antiradikālo koncentrāciju vispārējais raksturojums*



### 3.5. attēls. Parastās egles (*Picea abies*) un parastās priedes (*Pinus Sylvestris L.*) antiradikālās aktivitātes daudzums skujās atkarībā šķīdinātāja

Parasto egļu un parasto priežu skujām veikts antiradikālās aktivitātes salīdzinājums (3.5. attēls). Augstākā antiradikālā aktivitāte ir egļu skujās metanolā (73,66 mg/g). Augsti rādītāji ir arī 2-propanolā (34,36 mg/g), acetonā (27, 68 mg/g) un etanolā (28,20 mg/g). Priežu skujās antiradikālā aktivitāte ir daudz zemāka nekā egļu skujās.

### 3.3. Ekstraktu ķīmiskā sastāvu analīze

Tika sagatavots etanola, acetonitrila un heksāna Soksleta ekstrakti no priežu skujām. Skuju ekstraktos tika identificēti 13 savienojumi izmantojot GC-MS un 3.2. tabulā uzskaitīti.

3.2. tabula

*Pinus sylvestris L.* etanola, acetonitrila un heksāna ekstraktos dominējošie identificēto savienojumu nosaukumi

Nr.	Savienojuma nosaukumi
1.	Sklareola atvasinājumi
2.	Metil dehidroabietāts
3.	Pinifoliskābes dimetilesteris
4.	3,3-Bis(4-metoksifenil)ftalīds
5.	Fitols
6.	Manoiloksīds
7.	Dehidroabietīnskābe
8.	Agatolskābes atvasinājumi
9.	Diisooktil ftalāts
10.	Beta-Sitosterols
11.	Ramnazīns
12.	D-Pinitols
13.	Saharoze

Sklareolam piemīt dažādas bioloģiskas aktivitātes, tostarp antioksidanta, pretiekaisuma un pretvēža īpašības (Abdelaziz et al. 2019).

Tā kā fitols ir hlorofila sastāvdaļa, tas ir visizplatītākais acikliskais diterpēns, kas atrodams vidē, un to var ražot praktiski visi fotosintētiskie organismi, piemēram, augi un aļģes. Tam piemīt pretmikrobu, antioksidantu, pretiekaisuma iedarbību. (Eksi et al. 2020)

Dehidroabietīnskābe ir priežu sveķu galvenie komponenti. Piemīt antimikrobiālā, pretsēnīšu, pretaudzēju, pretvīrusu, pretiekaisuma aktivitāte (Eksi et.al. 2020)

Beta-sitosterīns ir viens no daudziem sterīniem, kas nāk no augiem (fitosterīni). Fitosterīnus vara atrast daudzos augos. Tas samazina holesterīna līmeni un samazina dažu vēžu riskus (Rakel 2018).

Pinitols ir galvenais ogļhidrāts. D-pinitols ir sastopams gandrīz visās priežu dzimtās. Augos tam ir liela nozīme aizardzībā pret nelabvēlīgiem vides apstākļiem, piemēram, ūdens deficīts vai paaugstinātu sāļu daudzumu. Augi, kuros ir augsts D-pinitols tiek izmantots tradicionālā medicīnā kā iekaisuma, diabēta, vēža un infekciju ārstēšanā ( Sánchez-Hidalgo et al. 2020).

Saharoze ir ogļhidrāts, kas pieder pie disaharīdiem. Sastāv no D-glikozes un D-fruktozes cikliskajiem atlikumiem.

Tautas medicīnā daudzviet pasaulē skujuas tiek izmantotas biežāk nekā vairākuma citu ārstniecības augu daļas, jo ir relatīvi viegli iegūstamas. Priežu skujuās netrūkst dažādu bioloģiski aktīvo vielu, kas negatīvi iedarbojas uz cilvēkam kaitīgiem mikroorganismiem un vīrusiem, bet pozitīvi un spēcinoši ietekmē cilvēka organismu.

## SECINĀJUMI

1. Mežsaimniecības atkritumprodukti- skujas ekstraktvielu sastāvs ir augstvērtīgs un bioloģiski aktīvu dabas vielu avots, lai uzskatītu par perspektīvu atjaunojošos izejvielu avotu bioloģiski aktīvu dabas vielu ieguvei farmācijas, kosmētikas, pārtikas, augu aizsardzības, lopkopības u.c. produktu ražošanai.
2. Pareiza šķīdinātāja izvēle ekstrakcijas procesam ir nozīmīgs faktors, lai iegūtu pēc iespējas lielākus ekstraktvielu iznākumus. Darba ietvaros tika izstrādāti 30 paraugi un noskaidroti visoptimālākie šķīdinātāji skuju ekstraktvielu ieguvē. Pierādīts, ka visefektīvākie ekstrahenti ir 99,8% metanols, 96% etanols un 99,5% 2-propanols.
3. Parasto egļu (*Picea abies*) skujās polifenola, hlorofila un antiradikālā aktivitāte ir augstāka nekā parasto priežu (*Pinus sylvestris L.*) skujās.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

### Publicētie avoti:

- Abdelaziz, H. M., Freag, M. S., & Elzoghby, A. O. 2019. *Solid Lipid Nanoparticle-Based Drug Delivery for Lung Cancer*. *Nanotechnology-Based Targeted Drug Delivery Systems for Lung Cancer*, 95–121. doi:10.1016/b978-0-12-815720-6.00005-8
- Ameer, K., Shahbaz, H.M., Kwon, J-Ho. 2017. *Green Extraction Methods for Polyphenols from Plant Matrices and Their Byproducts: A Review*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16, 295 - 315.
- Attard, T. M., Bukhanko, N., Eriksson, D., Arshadi, M., Geladi, P., Bergsten, U., Hunt, A. J. 2018. *Supercritical extraction of waxes and lipids from biomass: A valuable first step towards an integrated biorefinery*. *Journal of Cleaner Production*, 177, 684–698. doi:10.1016/j.jclepro.2017.12.155
- Bajpai, P. 2018. *Forest Biorefinery*. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 603–617.
- Bañez, E., Herrero, M., Mendiola, J.A., Castro-Puyana, M. 2012. *Extraction and characterization of bioactive compounds with health benefits from marine resources: macro and micro algae, cyanobacteria, and invertebrates*. In: Hayes, M. (Ed.), *Marine Bioactive Compounds: Sources, Characterization and Applications*, 55 - 98.
- Blumberga, D., Kubule, A., Muižniece, I., Grāvelsiņš, A., Spalviņš, K., Sniega, L., Kalnbaļķīte, A., Ivanovs, K., Žihare, L., Priedniece, V., Indzere., Z. 2019. *Aizkraukles rajona partnerības teritorijā pieejamo bioresursu izmantošanas potenciāla noteikšana aprites ekonomikas kontekstā*. Rīga, Rīgas Tehniskā Universitāte. 95(3).
- Bouras, M., Grimi, N., Bals, O., Vorobiev, E. 2016. *Impact of pulsed electric fields on polyphenols extraction from Norway spruce bark*. *Industrial Crops and Products*, 80, 50–58. doi:10.1016/j.indcrop.2015.10.051
- Bukhanko, N., Attard, T., Arshadi, M., Eriksson, D., Budarin, V., Hunt, A. J., Clark, J. 2020. *Extraction of cones, branches, needles and bark from Norway spruce (Picea abies) by supercritical carbon dioxide and Soxhlet extractions techniques*. *Industrial Crops and Products*, 145, 112096. doi:10.1016/j.indcrop.2020.112096
- Deberte, I. 2010. *Skuju biezā ekstrakta kapsulētas formas tehnoloģijas un izpēte*. Disertācija Rīga, Rīgas Stradiņu Universitāte, Zāļu formu tehnoloģijas katedra, 9-26.
- European Commission (EC). 2012. *Innovating for sustainable growth. A bioeconomy for Europe*. Luxembourg: Publications Office of the European Union.
- European Commission (EC). 2020. *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: A Farm to Fork Strategy for a fair, healthy and environmentally-friendly food system*. Luxembourg: Publications Office of the European Union.
- Fedotova, J., Soultanov, V., Nikitina, T., Roschin, V., Ordyan, N., Hritcu, L. 2016. *Ropren treatment reverses anxiety-like behavior and monoamines levels in gonadectomized rat model of Alzheimer's disease*. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 83, 1444–1455. doi:10.1016/j.biopha.2016.08.065

- Fischer, C., Höll, W. 1991. *Free sterols, steryl esters, and lipid phosphorus in needles of scot's pine (Pinus sylvestris L.)*. *Lipids*, 26(11), 934–939. doi:10.1007/bf02535980
- He, W.-S., Zhu, H., Chen, Z.-Y. 2018. *Plant Sterols: Chemical and Enzymatic Structural Modifications and Effects on Their Cholesterol-Lowering Activity*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(12), 3047–3062. doi:10.1021/acs.jafc.8b00059
- Hingsamer, M., Jungmeier, G. 2019. *Biorefineries. The Role of Bioenergy in the Bioeconomy*, 179–222. doi:10.1016/b978-0-12-813056-8.00005-4
- Hudz, N., Yezerska, O., Shanaida, M., Horčinová Sedláčková, V., Wieczorek PP. 2019. *Application of the Folin-Ciocalteu method to the evaluation of Salvia sclarea extracts*. *Pharmacia* 66(4): 209-215. <https://doi.org/10.3897/pharmacia.66.e38976>
- Ivanov, A. G., Krol, M., Sveshnikov, D., Malmberg, G., Gardeström, P., Hurry, V. Huner, N. P. A. 2005. *Characterization of the photosynthetic apparatus in cortical bark chlorenchyma of Scots pine*. *Planta*, 223(6), 1165–1177. doi:10.1007/s00425-005-0164-1
- Johansson, M. 1995. *The chemical composition of needle and leaf litter from Scots pine, Norway spruce and white birch in Scandinavian forests*. *Forestry: An International Journal of Forest Research*, 68, 1, 49–62.
- Kelkar, V. M., Geils, B. W., Becker, D. R., Overby, S. T., & Neary, D. G. 2006. *How to recover more value from small pine trees: Essential oils and resins*. *Biomass and Bioenergy*, 30(4), 316–320. doi:10.1016/j.biombioe.2005.07.009
- Kinnunen, H., Huttunen, S., Laakso, K. 2001. *UV-absorbing compounds and waxes of Scots pine needles during a third growing season of supplemental UV-B*. *Environmental Pollution*, 112(2), 215–220. doi:10.1016/s0269-7491(00)00113-5
- Korica, A., Polis, O., Spalvis, K., Bartkevics, V. 2015. *Quantitative and Qualitative Seasonal changes of Scots Pine and Norway Spruce Foliage Essential Oils on Latvia, and the Extraction Dynamics Thereof*. *Baltic Forestry* 21(1): 51-58.
- Lauberts, M. 2018. *Polifenolu izdalīšana no dažādiem augu biomasas pārstrādes atlikumiem ar video draudzīgām ekstrakcijas metodēm un iegūto produktu vispusīga raksturošana*. Promocijas darbs. Ķīmijas fakultāte, Latvijas Universitāte.
- Lauberte, L. 2020. *Analītiskās pieejas izveide bioloģiski aktīvu polifenolu raksturošanai lignocelulozes biomasā*. Promocijas darbs. Ķīmijas fakultāte, Latvijas Universitāte. Rīga.
- Lorenzo, M., Pico, Y. 2017. *Gas Chromatography and Mass Spectroscopy Techniques for the Detection of Chemical Contaminants and Residues in Foods*. *Chemical Contaminants and Residues in Food*, 15–50. doi:10.1016/b978-0-08-100674-0.00002-3
- McElroy, C. R., Attard, T. M., Farmer, T. J., Gaczynski, A., Thornthwaite, D., Clark, J. H., Hunt, A. J. 2018. *Valorization of spruce needle waste via supercritical extraction of waxes and facile isolation of nonacosan-10-ol*. *Journal of Cleaner Production*, 171, 557–566.
- Mojzer, E., Knez, M., Škerget, M., Knez, Ž., Bren, U. 2016. *Polyphenols: Extraction Methods, Antioxidative Action, Bioavailability and Anticarcinogenic Effects*. *Molecules*. 21(7):901 DOI: 10.3390/molecules21070901
- Muceniece, R., Namniece, J., Nakurte, I., Jekabsons, K., Riekstina, U., Jansone, B. 2016. *Pharmacological research on natural substances in Latvia: Focus on lunasin, betulin,*

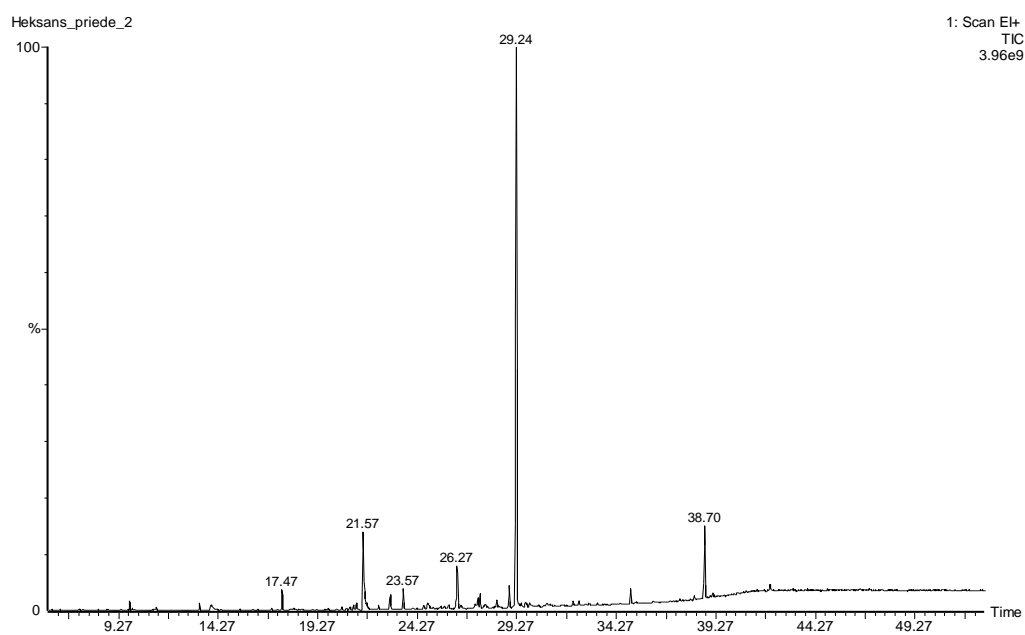
- polyprenol and phlorizin*. *Pharmacological Research*, 113, 760–770. doi:10.1016/j.phrs.2016.03.040
- Neis, F. A., de Costa, F., de Araújo, A. T., Fett, J. P., & Fett-Neto, A. G. 2019. *Multiple industrial uses of non-wood pine products*. *Industrial Crops and Products*, 130, 248–258. doi:10.1016/j.indcrop.2018.12.088
- Plaza, M., Turner, C. 2015. *Pressurized hot water extraction of bioactives*. *Trends in Analytical Chemistry*, 71, 39 – 54.
- Polis, O., Korica, A., Daugavietis, M. 2009. *Biological active substances retained during the spruce tree foliage storage process*. *Science* 19(52); 82-90.
- Poole, C. F. 2000. *Chromatography*. *Encyclopedia of Separation Science*, 40–64. doi:10.1016/b0-12-226770-2/00021-1
- Raitio, H., & Sarjala, T. 2000. Effect of provenance on free amino acid and chemical composition of Scots pine needles. *Plant and Soil*, 221(2), 231–238. doi:10.1023/a:1004745122911
- Rakel, D. 2018. *Benign Prostatic Hyperplasia*. *Integrative Medicine*, 601–607.e1. doi:10.1016/b978-0-323-35868-2.00060-8
- Eksi, G., Kurbanoglu, S., Erdem, S. A. 2020. *Analysis of diterpenes and diterpenoids*. *Recent Advances in Natural Products Analysis*, 313–345. doi:10.1016/b978-0-12-816455-6.00009-3
- Routray W., Orast V. 2013. *Preparative Extraction and Separation of Phenolic Compounds*. *Molecules*. 18(2), 2328–2375.
- Rozentāls, G., Daugaviete, M., Konstatinova, I., Lazdāns, V., Liepiņš, K., Šmits, A., Zaļuma, A., Zariņa, I. 2019. *Kas jāzina meža īpašniekiem*. Salaspils, Silava.
- San-Miguel-Ayanz, J., de Rigo, D., Caudullo, G., Houston Durrant, T., Mauri, A. 2016. *European Atlas of Forest Tree Species*. Publications Office of the European Union, Luxembourg. ISBN:978-92-79-36740-3.
- Sánchez-Hidalgo, M., León-González, A. J., Gálvez-Peralta, M., González-Mauraza, N. H., Martín-Cordero, C. 2020. *d-Pinitol: a cyclitol with versatile biological and pharmacological activities*. *Phytochemistry Reviews*. doi:10.1007/s11101-020-09677-6
- Semenova, N. V., Makarenko, S. P., Shmakov, V. N., Konstantinov, Y. M., & Dudareva, L. V. 2017. *Fatty acid composition of total lipids from needles and cultured calluses of conifers Pinus sylvestris L., Picea pungens Engelm., Pinus koraiensis Siebold & Zucc., and Larix sibirica Ledeb*. *Biochemistry, Supplement Series A: Membrane and Cell Biology*, 11(4), 287–295. doi:10.1134/s1990747817040092
- Shellie, R. A. 2013. *Gas Chromatography*. *Encyclopedia of Forensic Sciences*, 579–585. doi:10.1016/b978-0-12-382165-2.00245-2
- Sofronova, V. E., Dymova, O. V., Golovko, T. K., Chepalov, V. A., Petrov, K. A. 2016. *Adaptive changes in pigment complex of Pinus sylvestris needles upon cold acclimation*. *Russian Journal of Plant Physiology*, 63(4), 433–442. doi:10.1134/s1021443716040142
- Stichnothe, H., Meier, D., de Bari, I. 2016. *Biorefineries*. *Developing the Global Bioeconomy*, 41–67. doi:10.1016/b978-0-12-805165-8.00003-3

- Strizincova, P., Haz, A., Válka, J. 2019. *Using of spruce needle extractives as protection agent against insects attack*. Department of Wood, Pulp and Paper, Institute of Natural and Synthetic Polymers, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského, Bratislava, Slovakia. 96-101.ISSN : 1857-8489
- Suteu, D., Rusu, L., Zaharia, C., Badeanu, M., Daraban, G. M. 2020. *Challenge of Utilization Vegetal Extracts as Natural Plant Protection Products*. Applied Sciences, 10(24), 8913. doi:10.3390/app10248913
- Škrovánková, S., Mišurcová, L., Machů, L. 2012. *Antioxidant Activity and Protecting Health Effects of Common Medicinal Plants*. Advances in Food and Nutrition Research, 75–139. doi:10.1016/b978-0-12-394598-3.00003-4
- Tanzi, M. C., Farè, S., Candiani, G. 2019. *Techniques of Analysis*. Foundations of Biomaterials Engineering, 393–469. doi:10.1016/b978-0-08-101034-1.00007-4
- Tembo Y, Mkindi AG, Mkenda PA, Mpumi N, Mwanauta R, Stevenson PC, Ndakidemi PA, Belmain SR. 2018. *Pesticidal Plant Extracts Improve Yield and Reduce Insect Pests on Legume Crops Without Harming Beneficial Arthropods*. Front Plant Sci. 28;9:1425. doi: 10.3389/fpls.2018.01425.
- Urmetzer, S., Lask, J., Vargas-Carpintero, R., Pyka, A. 2020. *Learning to change: Transformative knowledge for building a sustainable bioeconomy*. Ecological Economics, 167, 106435.
- Vanaga, I., Gubernator, J., Nakurte, I., Kletnieks, U., Muceniece, R., & Jansone, B. 2020. *Identification of Abies sibirica L. Polyphenols and Characterisation of Polyphenol-Containing Liposomes*. Molecules, 25(8), 1801. doi:10.3390/molecules25081801
- Virjamo, V., Julkunen-Tiitto, R. 2018. *Quality and quantity of piperidine alkaloids in needles and bark of Scots pine (Pinus sylvestris) seedlings*. Phytochemistry Letters, 26, 106–109. doi:10.1016/j.phytol.2018.05.014
- Virjamo, V. 2013. Piperidine alkaloids of Norway spruce (Picea abies L. Karsten) : relations with genotypes, season, environment and phenolics. University of Eastern Finland, Faculty of Science and Forestry, Department of Biology, 132. ISBN: 978-952-61-1324-1
- Wenjuan, C. 2013. *Extraction of Scots Pine with Non-polar Solvents*. Saimaa University of Applied Sciences. 44(7).
- Zariņš, I., Daugavietis, M. 1998. *Conifer foliage extractive substances in plant protection*. Baltic Forestry, 2: 31-39.
- Zhang, Q., Huang, L., Zhang, C., Xie, P., Zhang, Y., Ding, S., & Xu, F. 2015. *Synthesis and biological activity of polyphenols*. Fitoterapia, 106, 184–193. doi:10.1016/j.fitote.2015.09.008
- Zhang, Q. W., Lin, L. G., Ye, W. C. 2018. *Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review*. Chinese medicine, 13, 20. <https://doi.org/10.1186/s13020-018-0177-x>
- Zygler, A., Słomińska, M., Namieśnik, J. 2012. *Soxhlet Extraction and New Developments Such as Soxtec*. Comprehensive Sampling and Sample Preparation, 65–82. doi:10.1016/b978-0-12-381373-2.00037-5

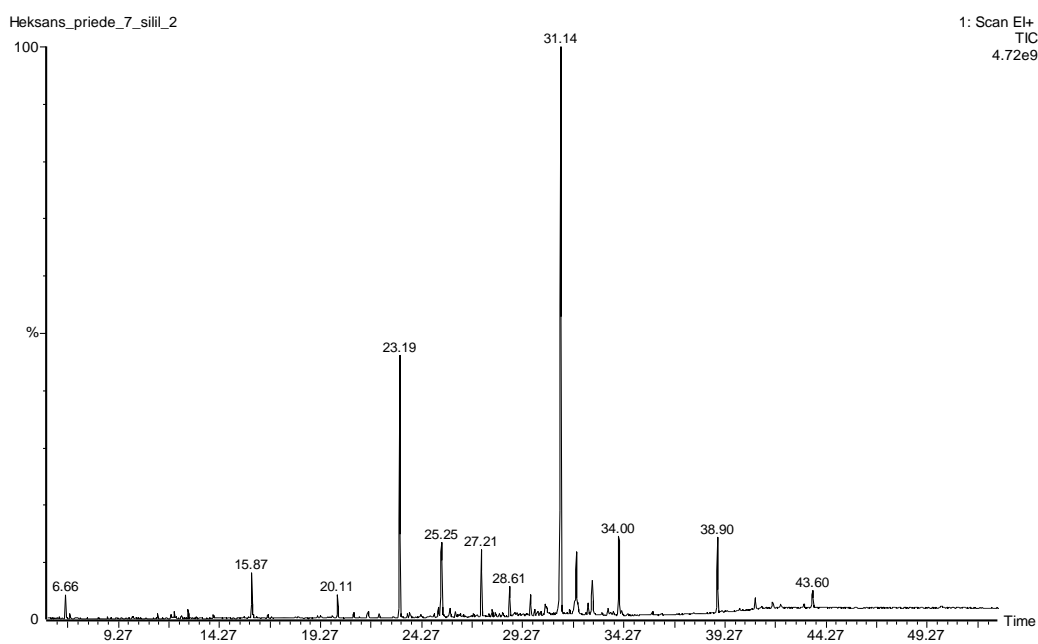
## Interneta avoti:

- Bespalov, V. G., Alexandrov, V.A. 2006. *Clinical use of conifer green needle complex: A review of medical applications*. – St. Petersburg. Sk. 13.04.2021. Pieejams: <https://spbftu.ru/wp-content/uploads/2020/03/clinical.pdf>
- WHO. 2020. Chemical safety: Pesticides . World Health Organization. Sk. 30.04.2021. Pieejams: <https://www.who.int/topics/pesticides/en/>
- Kļaviņš, A. S.a. *Parastā priede*. Latvijas daba. Sk. 09.03.2021. Pieejams: <https://www.latvijasdaba.lv/augi/pinus-sylvestris-l/>
- Meža nozare skaitļos un faktos*. 2020. Biedrība Zaļās mājas. Sk. 09.03.2021. Pieejams: <https://www.zemeunvalsts.lv/documents/view/087408522c31eeb1f982bc0eaf81d35f/Infografika%20Me%C5%BEa%20nozares%20skait%C4%BCi%20un%20fakti%202020.pdf>
- Ministru kabineta rīkojuma Nr. 275. S.a. *Latvian Bioeconomy Strategy 2030*. Sk. 24.03.2021. Pieejams: [https://www.zm.gov.lv/public/files/CMS\\_Static\\_Page\\_Doc/00/00/01/46/58/E2758-LatvianBioeconomyStrategy2030.pdf](https://www.zm.gov.lv/public/files/CMS_Static_Page_Doc/00/00/01/46/58/E2758-LatvianBioeconomyStrategy2030.pdf)
- VMR. 2021. *Global Plant Extracts Market Size By Type, By Application, By Geographic Scope And Forecast*. Sk. 1.05.2021. Pieejams: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/global-plant-extracts-market-size-and-forecast-to-2025/>

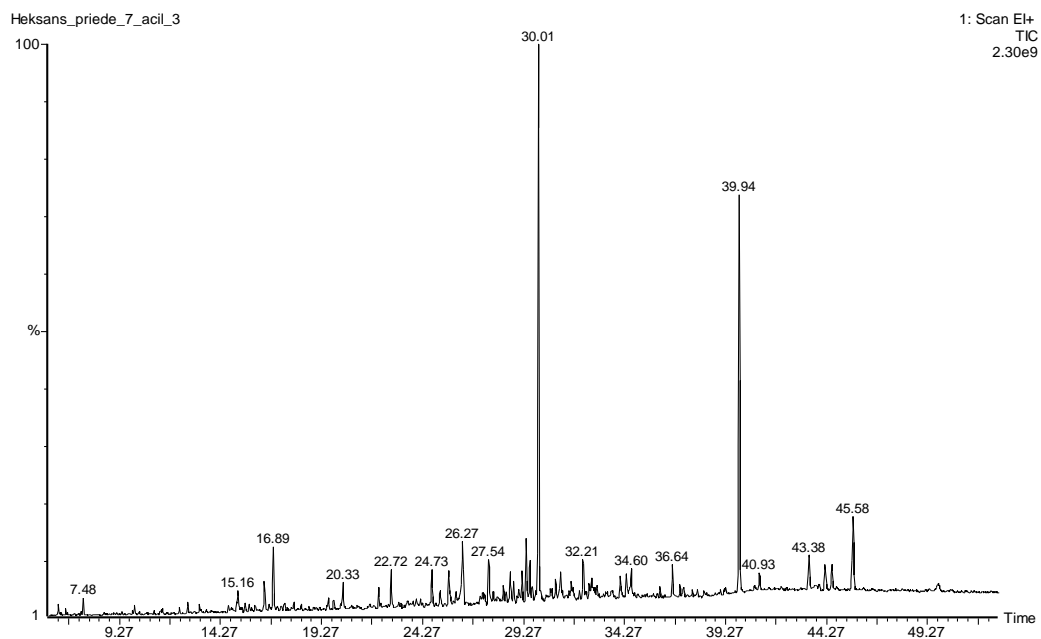
# PIELIKUMI



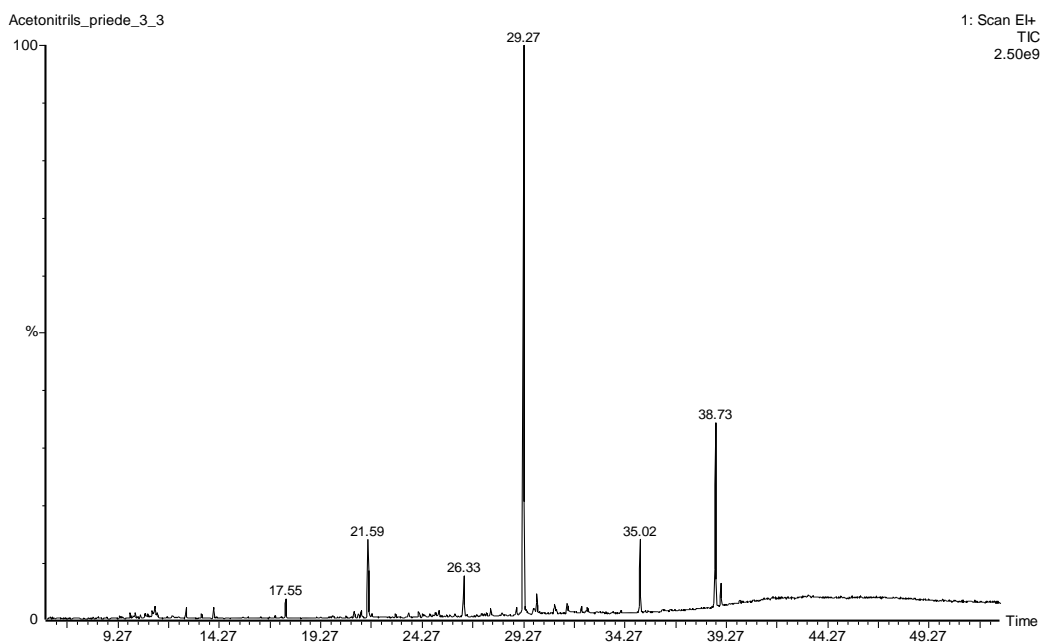
1. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) heksāna ekstraktam



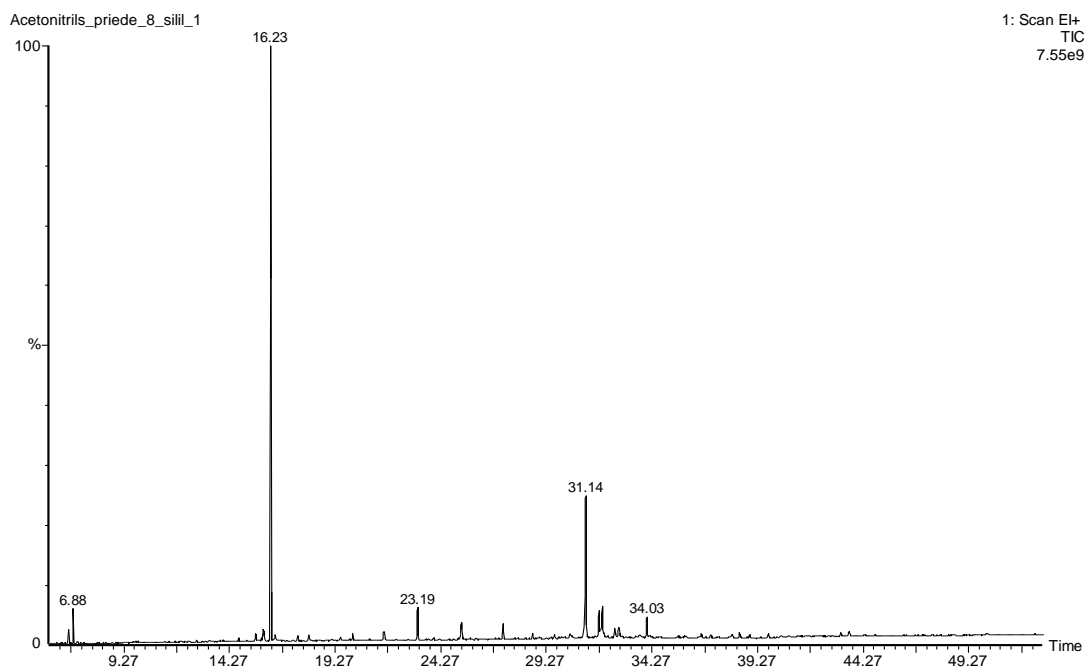
2. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) sililētā heksāna ekstraktam



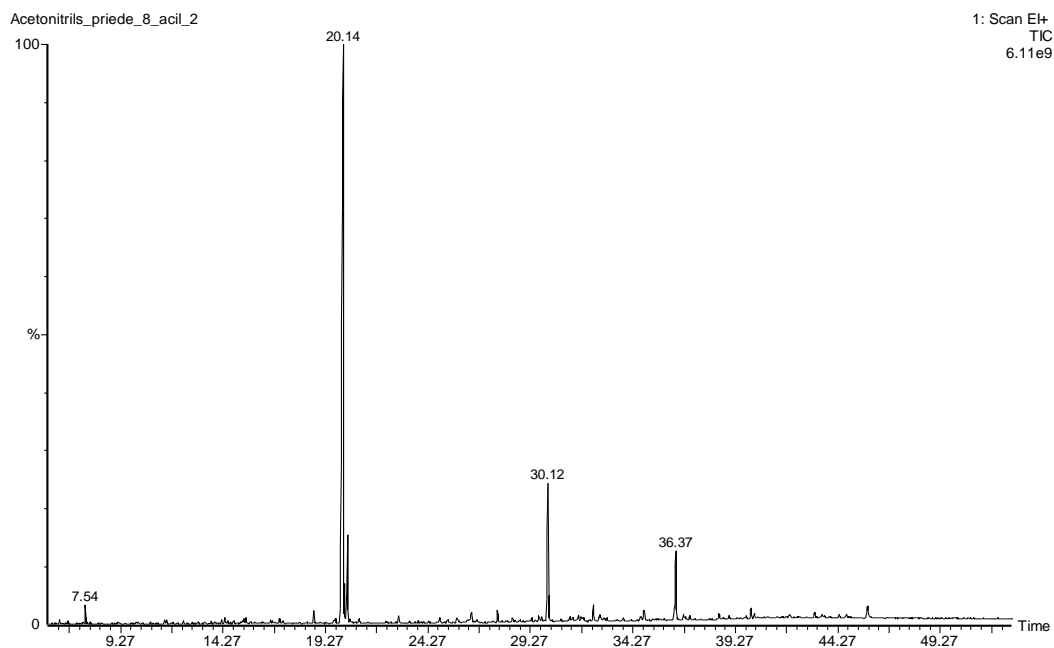
3. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) acilētām heksāna ekstraktam



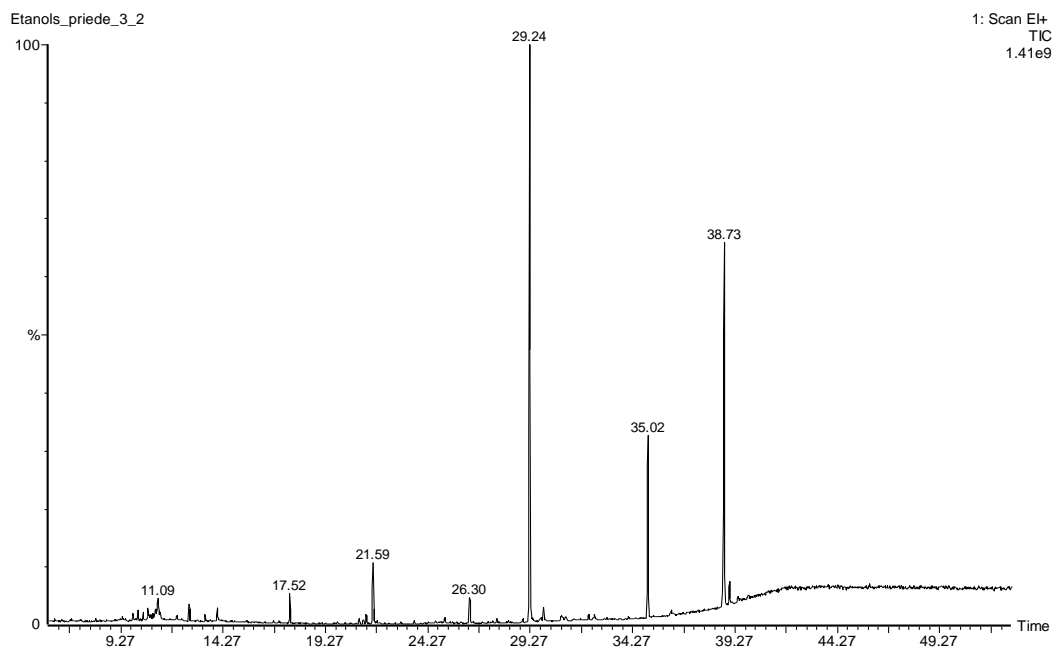
4. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) acetonitrila ekstraktam



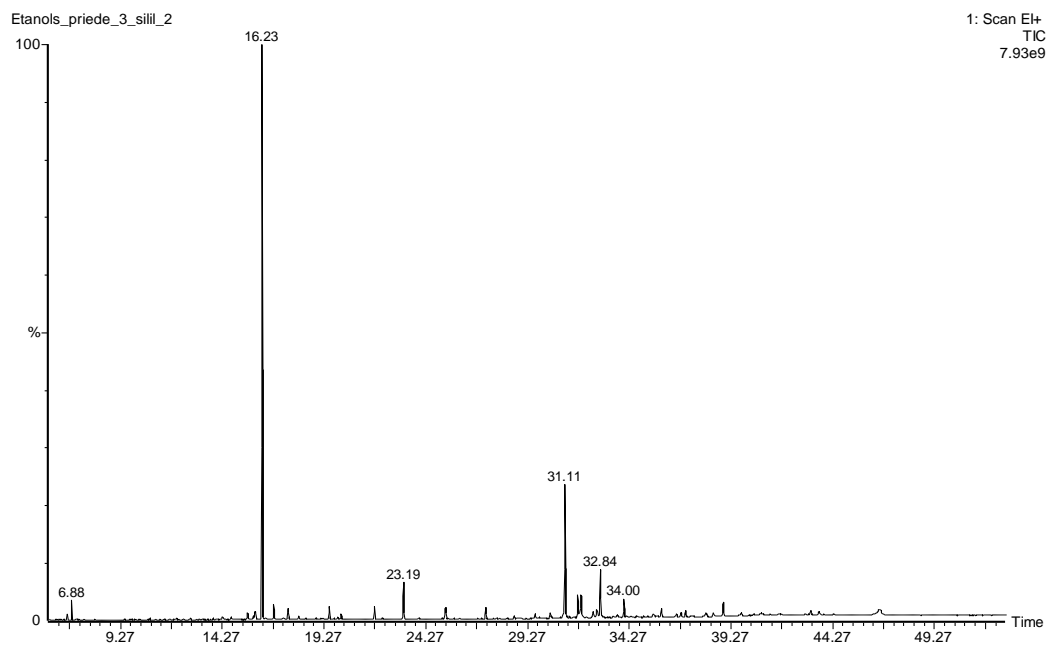
5. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) sililētām acetonitrila ekstraktam



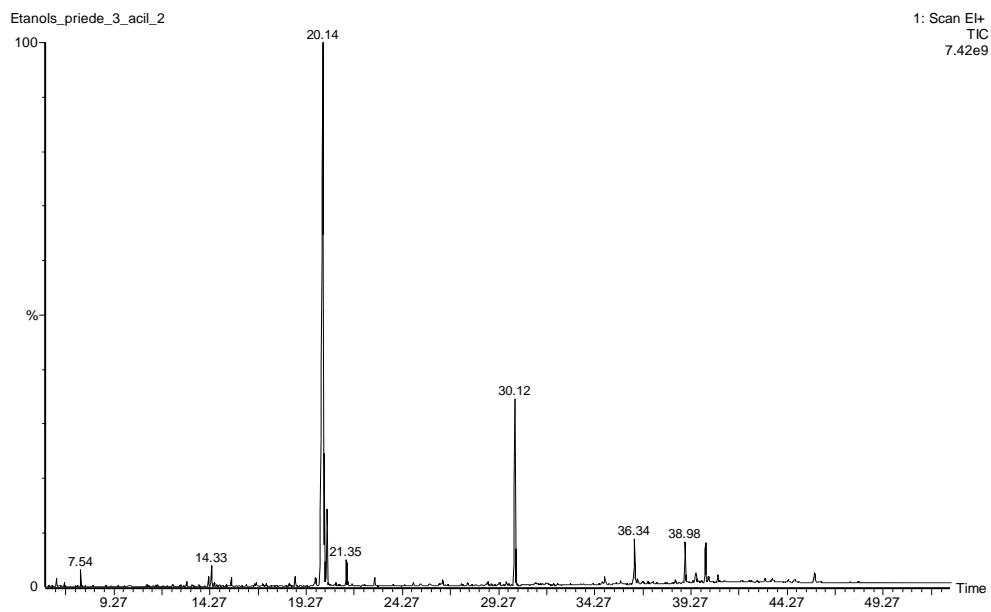
6. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) acilētām acetonitrila ekstraktam



7. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) etanola ekstraktam



8. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) sililētam etanola ekstraktam



9. pielikums. Aiztures laika hromatogramma parasto priežu (*Pinus Sylvestris L.*) acilētām etanola ekstraktam