

UNIVERZA NA PRIMORSKEM
FAKULTETA ZA MATEMATIKO, NARAVOSLOVJE IN
INFORMACIJSKE TEHNOLOGIJE

MAGISTRSKO DELO
FENOLNE SPOJINE V LUBJU IN ODPADNI VODI
LESNE INDUSTRIJE

TANITA KUPČIČ

UNIVERZA NA PRIMORSKEM
FAKULTETA ZA MATEMATIKO, NARAVOSLOVJE IN
INFORMACIJSKE TEHNOLOGIJE

Magistrsko delo

Fenolne spojine v lubju in odpadni vodi lesne industrije

(Phenol compounds in bark and wastewater of the wood industry)

Ime in priimek: Tanita Kupčič

Študijski program: Varstvo narave, 2. stopnja

Mentorica: doc. dr. Ana Miklavčič Višnjevec

Delovna somentorica: dr. Kelly Peeters

Koper, februar 2022

Ključna dokumentacijska informacija

Ime in PRIIMEK: Tanita KUPČIČ

Naslov magistrskega dela: Fenolne spojine v lubju in odpadni vodi lesne industrije

Kraj: Koper

Leto: 2022

Število listov: 129

Število slik: 12

Število tabel: 12

Število prilog: 2

Št. strani prilog: 50

Število referenc: 156

Mentorica: doc. dr. Ana Miklavčič Višnjevec

Delovna somentorica: dr. Kelly Peeters

UDK: 633.936:674:502.171:556

Ključne besede: fenolne spojine, lubje, *Picea abies*, antioksidanti, voda od odstranjevanja lubja, voda od stiskanja lubja.

Izvleček:

Fenolne spojine so sekundarni metaboliti v rastlinah. Zaradi njihovega potencialnega antioksidativnega delovanja in blagodejnega vpliva na zdravje ljudi smo v nalogi določali fenolne spojine v lubju smreke (*Picea abies*) in v odpadni vodi lesne industrije. Vzorci izvirajo iz industrije celuloze in papirja, ki je glavna porabnica naravnih virov in energije. Ekstrahirane fenolne snovi bi potencialno lahko uporabili v živilski, kozmetični in farmacevtski industriji. Fenolne spojine smo identificirali s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) in tandemsko masno spektrometrijo (MS/MS). S testom DPPH smo ugotavljali antioksidacijski potencial spojin v izvlečkih lubja in v odpadni vodi. Rezultati so pokazali, da je v odpadni vodi manj različnih fenolnih spojin kot v ekstraktih lubja. Temperatura in trajanje ekstrakcije nista pomembno vplivala na profil fenolnih spojin. Daljše trajanje ekstrakcije je v nekaterih primerih povečalo koncentracije fenolnih spojin. Z raziskavo smo potrdili, da odpadno lubje in odpadna voda iz lesne industrije vsebujeta različne fenolne spojine, zato bi lahko lubje uporabili tudi drugače in ne zgolj za pridobivanje energije, odpadno vodo pa bi lahko ponovno uporabili. Na tem področju je potrebnih še veliko raziskav. Izsledki naše raziskave dokazujejo, da lahko industrija celuloze in papirja postane okolju bolj prijazna.

Key document information

Name and SURNAME: Tanita KUPČIČ

Title of the thesis: Phenol compounds in the bark and wastewater of the wood industry

Place: Koper

Year: 2022

Number of pages: 129

Number of figures: 12

Number of tables: 12

Number of appendix: 2

Number of appendix pages: 50

Number of references: 156

Mentor: Assist. Prof. Ana Miklavčič Višnjevec, PhD

Co-Mentor: Kelly Peeters, PhD

UDC: 633.936:674:502.171:556

Keywords: phenolic compounds, bark, *Picea abies*, antioxidants, debarking water, press water

Abstract:

Phenolic compounds are secondary metabolites in plants. Due to their potential antioxidant activity and potential beneficial effect on human health, we determined phenolic compounds in spruce bark (*Picea abies*) and wastewater from the wood industry. The samples were obtained from the pulp and paper industry, which is considered to be the main consumer of natural resources and energy. The extracted phenolic compounds could potentially be used in the food, cosmetics and pharmaceutical industries. Phenolic compounds were identified by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled to a tandem mass spectrometer (MS / MS). The DPPH test was used to determine the antioxidant potential of the compounds in bark extracts and wastewater. The results showed that there were fewer different phenolic compounds in waste water than in bark extracts. The temperature and duration of the extraction did not have a significant effect on the profile of phenolic compounds. Prolonged extraction time resulted in higher concentrations of each phenolic compounds in some cases. With this research it was confirmed that spruce bark and waste water contain different phenolic compounds. Therefore, bark could be used in other ways and not just for energy, while waste water might be reused. Although more research is still needed in this area. This study indicates, that the pulp and paper industry can become more environmentally friendly.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD.....	1
1.1	Namen in cilji magistrskega dela.....	2
1.2	Hipoteze.....	2
2	TEORETIČNA IZHODIŠČA	3
2.1	Fenolne spojine.....	3
2.1.1	Opis in delitev.....	3
2.1.2	Vpliv fenolnih spojin na zdravje ljudi	5
2.2	Prosti radikali, antioksidanti in oksidativni stres	7
2.2.1	Vloga in pomen prostih radikalov	7
2.2.2	Oksidativni stres	7
2.2.3	Antioksidanti	8
2.2.4	Potencialna uporaba fenolnih spojin v kozmetični, živilski in farmacevtski industriji.....	9
3	INDUSTRIJA CELULOZE IN PAPIRJA	10
3.1	Smreka.....	11
3.1.1	Splošni podatki o vrsti	11
3.1.2	Pomembnost in uporaba	12
3.2	Lubje.....	12
3.2.1	Kemijska sestava lubja	13
3.3	Odstranjevanje lubja v lesni industriji.....	14
3.3.1	Tehnike odstranjevanja lubja.....	14
4	METODE DELA.....	16
4.1	Princip metod dela.....	16
4.1.1	Kromatografija.....	16
4.1.1.1	HPLC	16
4.1.1.2	DAD – detektor s serijo diod.....	17
4.1.1.3	Sestavni deli HPLC	17
4.1.2	Masna spektrometrija	18
4.1.2.1	Masni analizator na osnovi časa poleta (»time of flight«) ali TOF	18
4.1.2.2	Tandemska masna spektrometrija	18
4.1.3	DPPH.....	19
4.2	Material in oprema.....	20
4.2.1	Kemikalije	20
4.2.2	Laboratorijski material	20
4.2.3	Laboratorijska oprema.....	20
4.3	Priprava vzorcev	21
4.4	Laboratorijsko delo.....	22

4.4.1	Priprava vzorcev za analizo fenolnih spojin iz odpadne vode	22
4.4.2	Ekstrakcija fenolnih spojin iz zmletega lubja	23
4.4.3	Določanje fenolnih spojin	25
4.4.4	Priprava vzorcev za test DPPH	26
4.5	Obdelava podatkov	28
5	REZULTATI IN RAZPRAVLJANJE	32
5.1	Identifikacija fenolnih spojin v odpadni vodi	32
5.2	Semikvantitativna analiza fenolnih spojin v odpadni vodi	34
5.3	Določitev fenolnih spojin v različnih ekstraktih lubja	36
5.3.1	Vpliv trajanja ekstrakcije	36
5.3.2	Vpliv topila ekstrakcije	44
5.4	Določitev vrhov kromatograma DAD	45
5.5	Semikvantitativna primerjava ekstraktov lubja	46
5.6	Primerjava določenih fenolnih spojin z izsledki v literaturi	47
5.7	Primerjava fenolnih spojin, določenih v ekstraktih lubja, s fenolnimi spojinami, določenimi v odpadni vodi	48
5.8	Analiza DPPH	49
5.9	Identificirane fenolne spojine in njihovi potencialni vplivi na zdravje	51
6	ZAKLJUČEK	52
7	LITERATURA IN VIRI	54

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Razdelitev fenolnih spojin glede na število ogljikovih atomov v molekuli (Vermerris in Nicholson 2006).....	4
Preglednica 2: Oznake vzorcev odpadne vode.	21
Preglednica 3: Oznake vzorcev lubja.	25
Preglednica 4: Fenolne spojine iz literature in iz podatkovne baze Metlin.....	28
Preglednica 5: Identifikacija fenolnih spojin v odpadni vodi.....	32
Preglednica 6: Povprečne vrednosti in standardni odkloni signalov pri različnih vzorcih odpadne vode.	34
Preglednica 7: Identifikacija fenolnih spojin v vodnih ekstraktih lubja (MKV) ter povprečne vrednosti signalov določenih spojin in standardni odklon ($X \pm SD$).....	36
Preglednica 8: Določitev fenolnih spojin v vodno-etanolnih ekstraktih lubja (MKVE).....	38
Preglednica 9: Določanje fenolnih spojin v etanolnih ekstraktih lubja z oznako MKE.....	40
Preglednica 10: Določitev fenolnih spojin v ekstraktih lubja z vrelo vodo (VKV).	41
Preglednica 11: Primerjava glavnih identificiranih fenolnih spojin v različnih ekstraktih.	46
Preglednica 12: Rezultati testa DPPH.	49

KAZALO SLIK

Slika 1: Fenol (Vermerris in Nicholson 2006).....	3
Slika 2: Potencialne koristi polifenolov za zdravje ljudi (Del Rio in sod. 2013).....	6
Slika 3: Bolezni, ki jih pri ljudeh povzroča oksidativni stres (Pham-Huy in sod. 2008).....	8
Slika 4: Smreka (Vir: Wikipedia).....	11
Slika 5: Zrelo lubje (Sjöström 1993).....	13
Slika 6: Sestava HPLC (Vir: Creative Proteomics).	17
Slika 7: Prikaz spremembe barve (Vir: G-biosciences).....	19
Slika 8: Ekstrakcija fenolnih spojin iz vzorcev vode.	22
Slika 9: Ekstrakcija fenolnih spojin iz vzorcev lubja.	24
Slika 10: Sistem HPLC–DAD–ESI–qTOF.	26
Slika 11: Priprava vzorcev za test DPPH.	27
Slika 12: Kromatogram DAD pri valovni dolžini 280 nm.	45

KAZALO PRILOG

PRILOGA A *Identificirane spojine v vzorcih vode*

PRILOGA B *Identificirane spojine v vzorcih lubja*

SEZNAM KRATIC

DAD	detektor s serijo diod (<i>angl.</i> diode array detector)
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
EGK	ekvivalent galne kisline
ESI	ionizacija z elektrosprejem (<i>angl.</i> electrospray ionization)
HPLC	tekočinska kromatografija z visoko zmogljivostjo (<i>angl.</i> high performance liquid chromatography)
JAMIL	odpadna voda iztisnjenege lubja pred sežigom pri predelavi prečiščene zmlete smrekovine
JAMOL	odpadna voda, ki je nastala pri procesu odstranjevanja lubja pri pridelavi prečiščene zmlete smrekovine
KAUIL	odpadna voda, iztisnjena iz lubja, pri pridelavi mešanice za industrijo celuloze in papirja iz smreke, bora in breze
KAUOL	odpadna voda, ki je nastala pri procesu odstranjevanja lubja pri predelavi mešanice za industrijo celuloze in papirja iz smreke, bora in breze
"Mill JAM"	prečiščena zmleta smrekovina, ki jo pridobimo pri procesu odstranjevanja lubja
"Mill KAU"	mešanica, pridobljena pri procesu odstranjevanja lubja za industrijo celuloze in papirja
MKE	etanolni ekstrakt lubja
MKV	vodni ekstrakt lubja
MKVE	vodno-etanolni (50 : 50) ekstrakt lubja
qTOF	masni analizator na osnovi časa poleta (<i>angl.</i> quadrupole time-of-flight)
RT	retenzijski čas, tj. čas, ki ga spojina potrebuje od injektorja do detektorja skozi kromatografsko kolono in je ob danih pogojih v napravi specifičen za posamezno spojino
VKV	ekstrakt lubja z vrelo vodo (80 °C)

ZAHVALA

Najprej se iskreno zahvaljujem mentorici doc. dr. Ani Miklavčič Višnjevec in delovni somentorici dr. Kelly Peeters za sprejetje mentorstva ter usmerjanje in spodbudo pri izdelavi magistrskega dela.

Članom komisije najlepša hvala za skrben pregled naloge in hiter odziv.

Posebna zahvala pa gre seveda moji družini, ki mi je nesebično stala ob strani vsa študijska leta in me spodbujala takrat, ko sem to najbolj potrebovala. Boljših navijačev si ne bi mogla želeti.

1 UVOD

V preteklosti je bila industrija celuloze in papirja glavna porabnica naravnih virov (les in voda) in energije (fosilna goriva in elektrika) ter je pomembno prispevala k izpustu onesnaževalcev v okolje (Berry in sod. 1989, API 1992, Thompson in sod. 2001, Avşar in Demirer 2008). Po porabi sveže vode je za kovinsko in kemično industrijo še danes na tretjem mestu, velja pa tudi za četrtega največjega porabnika energije na svetu (Gielen in Tam 2006). Zaradi povečevanja števila svetovnega prebivalstva se povpraševanje po izdelkih industrije celuloze in papirja povečuje, kar prispeva k številnim okoljskim problemom, vključno z globalnim segrevanjem (Bajpai 2010). Za proizvodnjo celuloze in papirja je bilo v letu 2018 v Evropi porabljenih kar 154.880 milijonov kubičnih metrov lesa (CEPI 2019). Ker je kakovost lesa in končnih proizvodov slabša zaradi lubja, lubje odstranjujejo in ga v večini uporabljajo kot energijo (Sjöström 1993).

Odstranjevanje lubja je primarni postopek obdelave lesa. Eden od procesov odstranjevanja lubja je mokro lupljenje. Ocenjujejo, da za vsak kubični meter odstranjevanja lubja porabimo do 2 m³ vode. Odpadna voda je temnorjave barve in zelo strupena ter ima običajno visoko koncentracijo organskih snovi in relativno nizko biološko potrebo po kisiku (BPK). Močna obarvanost je posledica prisotnosti ligninov in taninov (Field in sod. 1988), ki nadvse neugodno vplivajo na okolje (Kindsigo in Kallas 2009).

Do 40 % suhe mase odstranjenega lubja predstavljajo lipofilni in hidrofilni ekstrakti, ki so strupeni, njihova obdelava pa je zelo draga (Sjöström 1993, Gavrilov in sod. 2016). V ostankih najdemo tudi bioaktivne snovi, kot so fenolne spojine, ki so vse bolj zanimive za znanost, saj v številnih raziskavah potrjujejo njihov blagodejen vpliv na zdravje ljudi (Counet in sod. 2006, Huang in sod. 2010, Sanz in sod. 2011, Simons in sod. 2011, Zhong in sod. 2012, Zhao in sod. 2013, Lin in sod. 2014, Elsadig Karar in Kuhnert 2015, Chen in sod. 2016, Huang in sod. 2017, Spigoni in sod. 2017, Jang in sod. 2018, Karna in sod. 2019, Wu in sod. 2019, Zengin in sod. 2019). Za te spojine je značilen aromatski obroč z vezanimi hidroksilnimi skupinami in absorpcija ultravijolične svetlobe. Pri identifikaciji in kvantitativni analizi fenolov so zato pomembne spektralne metode (Harborne 1973).

Fenolne spojine so sekundarni metaboliti v rastlinah, ki rastline varujejo pred boleznimi in poškodbami (Heldt 1997). Spoznanje, da nekatera živila (temna čokolada, zeleni čaj, črni čaj, kava, rdeče vino, jagodičevje, lešniki itd.) vsebujejo veliko fenolnih spojin, je spodbudilo veliko zanimanje za nadaljnje raziskovanje. V dosedanjih raziskavah so potrdili njihove antioksidativne, protitumorske, protivnetne in protibakterijske učinke ter potencialno zaščitno vlogo pred različnimi kroničnimi degenerativnimi boleznimi, srčno-

žilnimi boleznimi in rakom (Scalbert in sod. 2005, Crozier in sod. 2009, Chen in sod. 2016, Belščak–Cvitanović in sod. 2018, Miklavčič Višnjevec in sod. 2021).

Zaradi potencialnih ugodnih vplivov fenolnih spojin na zdravje ljudi in zaradi možnosti njihove ponovne uporabe v živilski, kozmetični in farmacevtski industriji smo se v naši raziskavi osredotočili na vsebnost teh spojin v lubju in odpadni vodi lesne industrije (Balasundram in sod. 2006, Crozier in sod. 2009, Panzella 2020, Tlais in sod. 2020). Z izsledki naše raziskave lahko posredno izboljšamo ekološki odtis industrije celuloze in papirja tako, da odpadno lubje in vodo uporabimo za ekstrakcijo fenolnih spojin ter s tem omogočimo sekundarno uporabo odpadne vode in lubja.

1.1 Namen in cilji magistrskega dela

Namen in cilji magistrskega dela so:

- določiti fenolne spojine v različnih ekstraktih lubja in v odpadni vodi lesne industrije;
- določiti antioksidativni potencial različnih ekstraktov lubja in v odpadni vodi lesne industrije;
- primerjati različne postopke ekstrakcije v povezavi s količino in vrsto zaznanih fenolnih spojin.

Ugotovitve bodo v prihodnosti pripomogle k nadaljnjim raziskavam na področju zmanjševanja škodljivih okoljskih vplivov industrije celuloze in papirja.

1.2 Hipoteze

Hipoteza 1: V odpadni vodi lesne industrije je več fenolnih spojin kot v ekstraktih lubja.

Hipoteza 2: Temperatura ekstrakcije vpliva na količino in vrsto fenolnih spojin v vzorcu.

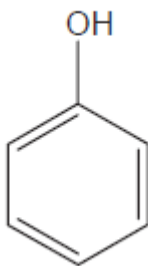
Hipoteza 3: V vzorcih, kjer ekstrakcija potekala dlje, je več fenolnih spojin.

2 TEORETIČNA IZHODIŠČA

2.1 Fenolne spojine

2.1.1 Opis in delitev

Fenolne spojine so sekundarni metaboliti, ki imajo na aromatski obroč (benzen) vezano eno hidroksilno skupino ali več hidroksilnih skupin (Vermerris in Nicholson 2006). So med največjimi razredi fitokemikalij s poznanimi biološkimi funkcijami pri ljudeh (Tlais in sod., 2020).



Slika 1: Fenol (Vermerris in Nicholson 2006).

Spojine, ki imajo na obroč vezanih več hidroksilnih skupin (-OH), imenujemo polifenoli. Od položaja -OH skupin in njihove razporeditve je odvisen njihov antioksidativni potencial (Abram in sod. 2000, Klemenčič 2017). Fenolne spojine so zelo velika in raznolika skupina spojin, ki obsega tako preproste molekule, kot so vanilin, galna kislina in kavna kislina, ter bolj kompleksne fenolne spojine, kot so stilbeni in flavonoidi (Andersen in Markham 2005). Zaradi velike raznolikosti v njihovi kemijski zgradbi jih lahko razvrstimo na različne načine. Leta 1964 sta jih Harborne in Simmonds razdelila v skupine glede na število ogljikovih atomov v molekuli (Harborne in Simmonds 1964, Vermerris in Nicholson 2006).

Preglednica 1: Razdelitev fenolnih spojin glede na število ogljikovih atomov v molekuli (Vermerris in Nicholson 2006).

STRUKTURA	RAZRED
C ₆	preprosti fenoli
C ₆ –C ₁	fenolne kisline in sorodne spojine
C ₆ –C ₂	acetofenoni in fenilocetna kislina
C ₆ –C ₃	cimetne kisline, cimetni aldehidi, cimetni alkoholi
C ₆ –C ₃	kumarini, izokumarini in kromoni
C ₁₅	halkoni, auron, dihidrohalkoni, flavani, flavoni, flavanoni, flavanoli, antocianidi, antociani
C ₃₀	biflavonili
C ₆ –C ₁ –C ₆ , C ₆ –C ₂ –C ₆	benzofenoni, ksantoni, stilbeni
C ₆ , C ₁₀ , C ₁₄	kinoni
C ₁₈	betaciani
lignani, neolignani	dimeri ali oligomeri
lignini	polimeri
tanini	oligomeri ali polimeri
flobafeni	polimeri

Ena največjih skupin fenolnih spojin so flavonoidi. Flavonoidi se tako kot drugi rastlinski fenoli (npr. fenolne kisline, stilbeni, tanini, lignani in lignin) pogosto nahajajo v listih, cvetovih in lesnatih delih rastlin, kot sta steblo in lubje (Larson 1988, Kähkönen in sod. 1999). Samo v skupini flavonoidov je več kot 8000 spojin in še vedno odkrivajo nove (Lattanzio in sod. 2008, Belščak–Cvitanović in sod. 2018).

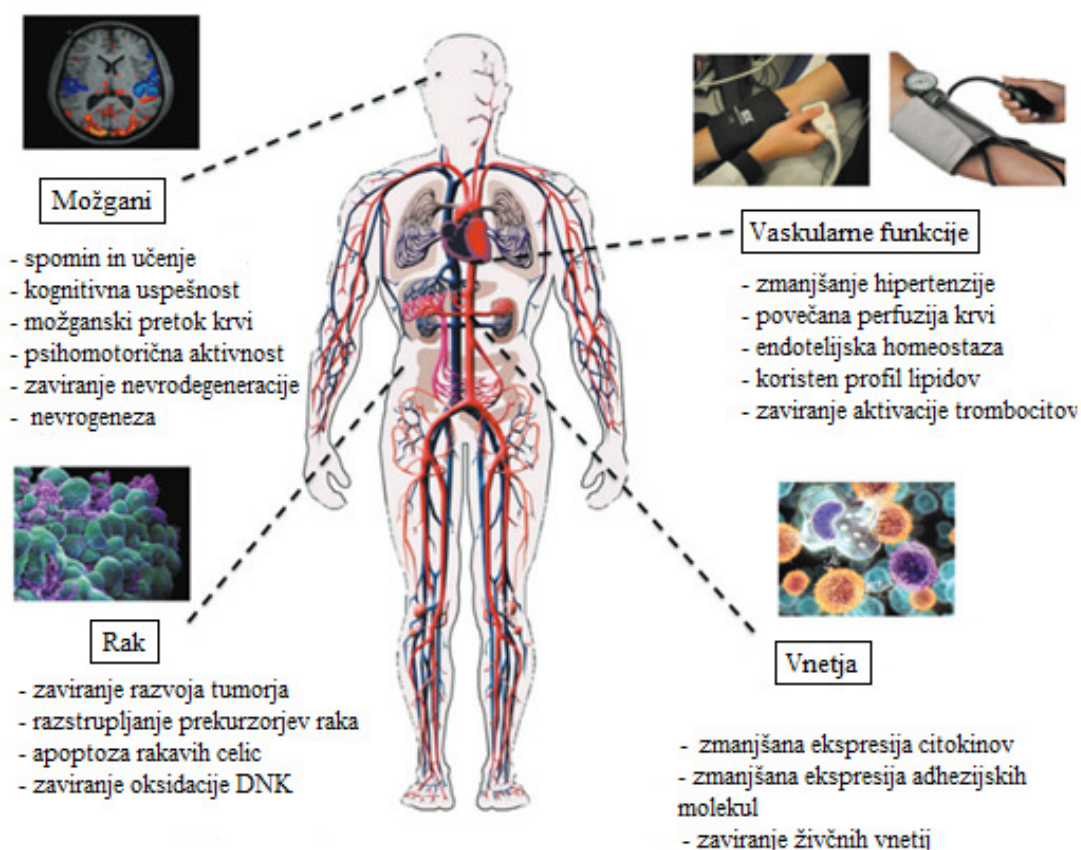
Fenolne spojine so razširjeni sekundarni metaboliti v rastlinskem svetu (Scalbert in Williamson 2000). Višje rastline (več kot 300.000 dokumentiranih) sintetizirajo veliko spojin, ki jih delimo na primarne metabolite in sekundarne metabolite. Med primarne metabolite uvrščamo enostavne sladkorje, maščobne kisline, aminokisline in nukleinske kisline ter so v vseh rastlinah nujno potrebni za rast in razvoj (Fiehn 2002, Wu in Chappell 2008, Lattanzio 2013). Sekundarni metaboliti so strukturno in kemijsko veliko bolj raznoliki od primarnih. Prisotni so v specializiranih celicah, ki niso neposredno pomembne za osnovni fotosintetični ali dihalni metabolizem, a so pomembni za preživetje rastlin v okolju. Sekundarni metaboliti igrajo predvsem obrambno vlogo, lahko tudi signalno vlogo s privabljanjem opraševalcev in raznašalcev semen (Lattanzio 2013). Tudi fenolne spojine imajo strukturno vlogo, nudijo zaščito pred škodljivo ultravijolično (UV) svetlobo in preveliko izgubo vode ter privabljajo opraševalce. V stresnih pogojih delujejo signalno ter rastline varujejo pred rastlinojedimi in patogenimi organizmi. Biotski in abiotski stresni dejavniki povečajo pretok ogljika iz primarnih v sekundarne metabolne poti, kar vodi v

povečano sintezo in kopičenje fenolnih spojin. Sinteza fenolnih spojin zahteva veliko energije, zato v času povečane sinteze rastlina preneha rasti (Dixon in Paiva 1995, Caldwell in sod. 2003, Caretto in sod. 2015, Nakabayashi in Saito 2015).

Fenolne spojine so prisotne tudi v različnih živilih, npr. sadju, zelenjavi, oljčnem olju, sadnih sokovih, čokoladi, kavi, čaju in vinu. Zaradi njihove biološke aktivnosti se povečuje zanimanje za fenolne spojine, s katerimi lahko zmanjšujemo pojavnost koronarnih bolezni in nekaterih vrst raka. Predvidevajo, da naj bi imele fenolne spojine pomembno vlogo pri dolgoročnem preprečevanju številnih bolezni (Quideau in sod. 2011, Belščak–Cvitanović in sod. 2018).

2.1.2 Vpliv fenolnih spojin na zdravje ljudi

V številnih raziskavah ugotavljajo, da imajo fenolne spojine protitumorske, antidiabetične, antimutagene in anti-HIV lastnosti (Pandey in Rizvi 2009a, Pandey in Rizvi 2009b, Del Rio in sod. 2013). Zmanjšujejo tudi tveganje srčno-žilnih bolezni, kožnih bolezni in astme. Pospešujejo celjenje ran in predstavljajo zaščito pred UV sevanjem (Del Rio in sod. 2013). Ugodni učinki fenolnih spojin na zdravje ljudi so posledica modulatornih učinkov fenolnih spojin v celicah preko selektivnega delovanja na različne komponente znotrajceličnih signalnih kaskad, pomembnih za osnovne celične funkcije, kot so rast, proliferacija in apoptoza (Crozier in sod. 2009). V obdobju 1990–2018 so objavili kar 40.000 raziskovalnih prispevkov o mehanizmi delovanja polifenolov in njihovih bioloških aktivnostih (Belščak–Cvitanović in sod. 2018). Čeprav imajo fenolne spojine ugodne učinke na zdravje ljudi, o njihovi dejanski uporabnosti še vedno razpravljajo, saj za zdaj še ni dovolj dokazov o optimalni ravni vnosa fenolnih spojin in tudi ne nedvoumni prehranskih priporočil (Williamson in Holst 2008, Lewandowska in sod. 2013, Elsadig Karar in Kuhnert 2015, Li in sod. 2015, Belščak–Cvitanović in sod. 2018). Širok spekter bioloških učinkov fenolnih spojin prikazujemo na Sliki 2.



Slika 2: Potencialne koristi polifenolov za zdravje ljudi (Del Rio in sod. 2013).

2.2 Prosti radikali, antioksidanti in oksidativni stres

Fenolne spojine delujejo kot lovilci prostih radikalov oziroma antioksidanti (Rice Evans in sod. 1997).

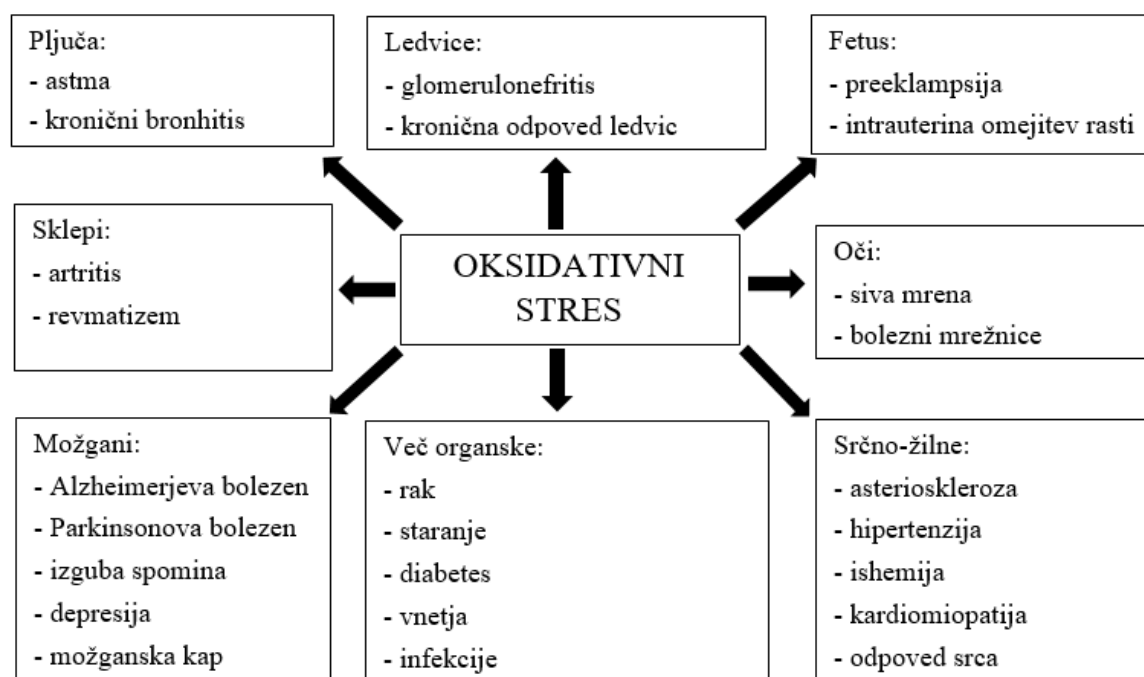
2.2.1 Vloga in pomen prostih radikalov

Prosti radikali in reaktivne kisikove spojine (ROS) so izjemno reaktivne in nestabilne molekule, ki v človeškem telesu hitro reagirajo z drugimi molekulami (Blokina in sod. 2003). Reakcije potekajo nenadzorovano, poškodujejo celice in tako povzročajo številne bolezni. Če je v telesu preveč prostih radikalov, pride do poškodb beljakovin, maščob ter DNK in RNK (Farber 1994).

Razlog reaktivnosti prostih radikalov je, da jim manjka en elektron. Da bi dosegli ravnovesje, skušajo prosto mesto zapolniti. Pogoji za vzpostavitev ravnovesja je reakcija z drugimi atomi, molekulami in ioni. Prosti radikali neprestano nastajajo v človeškem telesu, fiziološko v reakcijah celičnega dihanja. Gre za povsem normalen proces. Prostim radikalom smo izpostavljeni tudi v okolju, ki ga zaznamujejo prisotnost cigaretnega dima, onesnažen zrak, UV svetloba, stres in številne škodljive zaužite snovi (alkohol, pesticidi, umetna barvila ipd.). Prosti radikali pospešujejo staranje in povzročajo številne bolezni oz. povzročajo neugoden potek (Pham-Huy in sod. 2008, Olajuyigbe in Afolayan 2011).

2.2.2 Oksidativni stres

Oksidativni stres je motnja v ravnovesju med ROS, prostimi radikali in obrambnimi mehanizmi v človeškem telesu (McCord 2000). Stres je torej stanje, ko je prostih radikalov preveč, ravnovesje med njimi in antioksidanti pa je porušeno (Harman 1956). Stres lahko poškoduje vse pomembne celične komponente, kot so beljakovine, DNK in membranske maščobe, ki lahko v končni fazi povzročijo celo celično smrt (Harman 1956, Sharma 2014).



Slika 3: Bolezni, ki jih pri ljudeh povzroča oksidativni stres (Pham-Huy in sod. 2008).

2.2.3 Antioksidanti

Antioksidanti so kemijske spojine, ki zaradi elektronske konfiguracije upočasnjujejo ali preprečujejo oksidacijo drugih življenjsko pomembnih spojin v živih tkivih, ki so izpostavljena prostim radikalom. Prosti radikali so zelo reaktivne molekule, zato v celicah tvorijo nove proste radikale in jih s tem poškodujejo. Prosti radikali po reakciji z molekulami antioksidantov pridobijo manjkajoče elektrone in preidejo v stabilno stanje ter v celicah več ne morejo povzročati sprememb (Zule in Kozjan 2008).

Za preprečevanje oksidativnega stresa ima telo na voljo številne mehanizme. Ti vključujejo antioksidante, ki nastajajo naravno (t. i. endogeni antioksidanti), in oksidante, ki jih v telo vnašamo s hrano (t. i. eksogeni antioksidanti). Vloge antioksidantov so nevtralizacija presežka prostih radikalov, zaščita celic pred njihovimi strupenimi učinki in preprečevanje bolezni (Frei 1997, Valko in Morris 2005, Valko in sod. 2006, Pham-Huy in sod. 2008).

Antioksidante delimo na encimske antioksidante in neencimske antioksidante. Neencimske antioksidante nadalje delimo na presnovne antioksidante in hranilne antioksidante. Presnovni antioksidanti so endogeni in v telesu nastajajo v procesu presnove (npr. lipoidna kislina, glutathion, L-arginin, koencim Q10, melatonin, sečna kislina, bilirubin, kelatorji kovin, transferin itd.) (Droge 2002, Willcox in sod. 2004, Pham-Huy in sod. 2008).

Hranilni antioksidanti so eksogeni, torej jih telo ne more proizvesti samo. Zato jih moramo v telo vnesti s hrano in z dodatki, kot so vitamin E, vitamin C, karotenoidi, kovine v sledovih (selen, mangan, cink), flavonoidi, maščobne kisline omega-3 in omega-6 itd. (Pham–Huy in sod. 2008).

Antioksidacijski proces lahko deluje na dva načina – s prekinitvijo verige že nastalih radikalov ali s preprečevanjem nastajanja prostih radikalov. Za prekinitev verige posamezni radikal sprosti ali ukrade elektron, s čimer nastane drug radikal. Ta na enak način deluje na drugo molekulo, kar se nadaljuje, dokler se prosti radikal ne stabilizira z antioksidantom, ki razbije verigo (vitamin C, vitamin E, karotenoidi), ali razpade v neškodljiv produkt (Young in Woodside 2001, Pham–Huy in sod. 2008).

2.2.4 Potencialna uporaba fenolnih spojin v kozmetični, živilski in farmacevtski industriji

V kozmetiki fenolne spojine uporabljajo zlasti za preprečevanje in upočasnitev prezgodnjega staranja kože zaradi oksidativnega stresa in tudi kot kemopreventivna sredstva za različne kožne bolezni (Nichols in Katiyar 2010, Rodrigues in sod. 2018). Z izrazitim trendom v smeri uporabe snovi naravnega izvora so fenolne spojine kandidati za pripravo nove vrste kozmetičnih izdelkov (Rodrigues in sod. 2018).

Zaradi antioksidativnih in protimikrobnih lastnosti fenolne spojine veliko obetajo tudi na področju podaljšanja roka uporabe živil, saj delujejo proti patogenom. Pri potrošnikih so zaželeni zaradi njihovih koristi za zdravje in so pomembne predvsem v mesni industriji. Kljub obsežnim raziskavam, ki dokazujejo ugodne učinke naravnih fenolnih spojin, jih v mesni industriji zaradi strogih zakonodajnih predpisov še ne uporabljajo (Kalogianni in sod. 2020).

Fenolne spojine so učinkovite tudi pri celjenju ran (tudi kroničnih) in opeklin. Imajo velik potencial kot sestavine različnih lokalnih oblog in bi kot take lahko uspešno nadomestile doslej znana zdravila z omejeno uporabo (Albaayit in sod. 2015, Działo in sod. 2016). Kot bioaktivne snovi bi jih lahko učinkovito uporabljali kot sestavine prehranskih dodatkov (de Camargo in da Silva Lima 2019).

3 INDUSTRIJA CELULOZE IN PAPIRJA

V magistrski nalogi smo preučevali ponovno uporabo odpadne vode iz industrije celuloze in papirja ter zmletega lubja iz slovenskega Gozdnogospodarskega podjetja Postojna, ki ga s suhimi tehnikami odstranjujejo v primarni proizvodnji lesa.

Industrija celuloze in papirja je zelo raznolika glede proizvodov, surovin, kakovosti izdelkov, distribucijskih poti in njihove končne uporabe (Bajpai 2015).

Največji proizvajalci papirja in kartona na svetu so Kitajska, ZDA, Japonska, Nemčija, Kanada, Finska, Republika Koreja, Indonezija, Švedska in Brazilija, največji proizvajalci celuloze pa ZDA, Kitajska, Kanada, Brazilija, Švedska, Finska, Japonska, Ruska federacija, Indonezija in Čile (Bajpai 2015).

Kljub napredku digitalne tehnologije se poraba papirja nezadržno povečuje, zlasti zaradi vse večjega povpraševanja v azijskih državah in državah v razvoju. V letu 2013 so manj kot polovico lesne celuloze uporabili za tisk, pisanje in časopisni papir, preostanek pa so predelali v izdelke, kot so kartonska embalaža, toaletni papir in papirnate brisače. S 25 % svetovnega povpraševanja prednjači Kitajska, ki je največji potrošnik papirja na svetu – pred Združenimi državami Amerike z 18 % in zahodnoevropskimi državami s 17 %. Poraba papirja se na svetovni ravni v zadnjem desetletju vsako leto v povprečju poveča za 1,7 % (Bajpai 2015).

Industrija celuloze in papirja je med največjimi svetovnimi onesnaževalci zraka in vode, saj z odpadki in plini vpliva celo na podnebne spremembe. Je tudi med največjimi porabniki življenjsko pomembnih surovin, kot so sladka voda, energija in gozdovi. Gozdove, ki so bistveni pogoj čiste vode in zraka ter ugodnega habitata prosto živečih živali, odločilni tudi za zaščito podnebja, rekreativne dejavnosti in preživetje avtohtonih prebivalcev, nenehno sekajo za različne namene, marsikje tudi zaradi pridobivanja prostora za nasade, na katerih uporabljajo strupene herbicide in gnojila. Industrija celuloze in papirja nadvse neugodno vpliva tudi na zdravje in dobro počutje lokalnega prebivalstva (Toepfer 2002, Bajpai 2015).

Medtem ko papir in izdelki iz papirja prinašajo številne koristi, je zaradi vse večjega povpraševanja po papirju in s tem tudi nesprejemljivo velikega ekološkega odtisa v industriji potrebno spremeniti globalno proizvodnjo in porabo papirja, da bodo procesi ekološko in družbeno odgovorni ter trajnostni (Environmental Paper Network 2002). Industrija celuloze in papirja je v zadnjih treh desetletjih z vidika varstva okolja doživela nekaj odločilnih sprememb (Reinstaller 2005).

Proizvodnja celuloze in papirja je po porabi energije na četrtem mestu na svetu (Gielen in Tam 2006). Je tudi najpomembnejši onesnaževalec zraka in vode, največji »proizvajalec« odpadkov in osnovni vzrok krčenja gozdov (Anslem in Oluighbo 2012).

Z vse večjo okoljsko ozaveščenostjo kot posledico lobiranja okoljskih organizacij in s strogimi vladnimi predpisi se tudi industrija celuloze in papirja usmerja v trajnost. V zadnjem desetletju je prišlo v tehnologiji celuloze, beljenja in kemijske predelave do revolucionarnih sprememb, predvsem v smeri manjše obremenjenosti okolja (Bajpai 2015).

3.1 Smreka

V magistrski nalogi smo uporabili odpadno lubje in vodo lesne industrije celuloze in papirja iz smreke, ki je najpogostejša drevesna vrsta v Evropi in je neobhodna v industriji celuloze in papirja (Skrøppa 2003).

3.1.1 Splošni podatki o vrsti

Splošni podatki o vrsti

Slovensko ime: Navadna smreka

Znanstveno ime: *Picea abies*



Slika 4: Smreka (Vir: Wikipedia).

Smreka je avtohtona v severni Evropi in gorovjih srednje Evrope. Zaradi masovnega sajenja v drugi polovici 19. stoletja se je razširila po evropski celini in je danes najbolj številčna drevesna vrsta pri nas. Predstavlja približno 32 % lesne zaloge lesa v naših gozdovih (Vir: Gozd in gozdarstvo).

Smreka zraste do 50 metrov, redko do 60 metrov, in ima premer do 120 centimetrov. Najdemo jo na različnih rastiščih, tako mokrih kot suhih, saj dobro prenaša tudi senčne razmere. Najbolje uspeva na hranljivih, vlažnih tleh, kjer doseže največjo rast. Najdemo jo tako v enoslojnih drevesnih sestavih kot tudi skupaj z drugimi iglavci in listavci (Skrøppa 2003, Čufar 2006).

Svež smrekov les diši po smoli in ima pogosto smolne žepke. Deblo je rdečerjavo z razbrazdano skorjo. Iglice so dolge do 2,5 cm, štiriroke in na koncu ošiljene. Smreka ima plitev in močno razvejan koreninski sistem (Čufar 2006).

3.1.2 Pomembnost in uporaba

Zaradi prilagodljivosti na rastišče je smreka ekonomsko najpomembnejša vrsta iglavcev v Evropi. Ker jo množično gojijo, raste tudi zunaj svojega naravnega območja. Odlikuje jo zelo kakovostnen les z dolgimi vlakni, ki imajo pomembno vlogo v industriji celuloze in papirja (Skrøppa 2003).

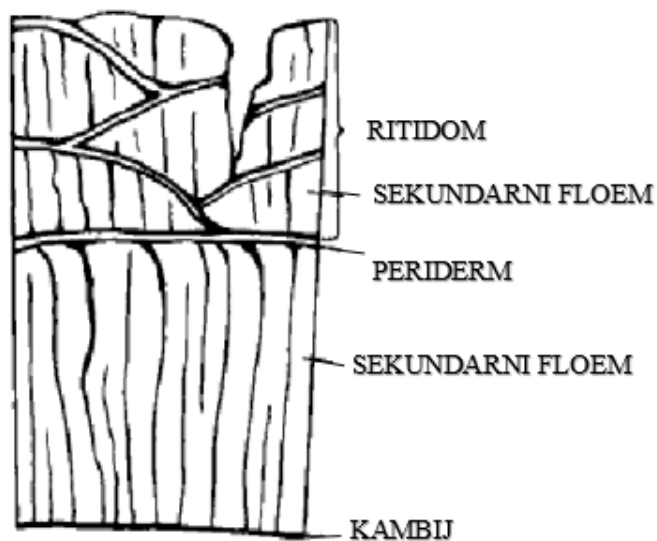
Smreko so začeli množično saditi prav zaradi mehkega in elastičnega lesa. Vsestransko uporaben les je neobhoden v papirni industriji in gradbeništvu ter za izdelavo glasbil in pohištva. Iz smrekovih iglic pridobivamo eterično olje (Skrøppa 2003, Čufar 2006).

3.2 Lubje

Lubje ali ritidom je mrtvi del skorje (Torelli 1990). Je zunanja plast kambija, ki obdaja steblo, veje in korenine ter predstavlja približno 10–15 % celotne teže drevesa. Za celulozo uporabljamo les brez lubja, saj celo neznatni ostanki lubja pomembno zmanjšajo kakovost celuloze. Odpadke lubja navadno sežgejo in le majhen del lubja uporabljajo kot surovino za proizvodnjo kemikalij (Sjöström 1993).

Lubje je sestavljeno iz različnih celic in ima zelo zapleteno strukturo. Poleg različic, ki se pojavljajo pri posamezni vrsti lesa v odvisnosti od dejavnikov, kot so starost in pogoji rasti drevesa, je za vsako vrsto lesa značilna specifična struktura lubja. Lubje sestavljata živo

notranje lubje ali floem in mrtvo zunanje lubje ali ritidom. Lubje nastane s primarno ali sekundarno rastjo. Primarna rast obsega neposredno tvorjenje zarodnih celic na rastiščih na vrhu stebra in njihov nadaljnji razvoj v primarna tkiva. Primarna tkiva so epidermis, skorja in primarna floema. Tvorba sekundarnih tkiv poteka v dveh posebnih meristemih, tj. v žilnem kambiju, ki proizvaja sekundarni floem, in v plutovinastem kambiju (felogen), ki ustvarja periderm. Z neprekinjeno delitvijo celic nastane več plasti periderma. V zrelem lubju se nazadnje oblikuje meja med notranjim in zunanjim lubjem (Sjöström 1993, Čufar 2006).



Slika 5: Zrelo lubje (Sjöström 1993).

3.2.1 Kemijska sestava lubja

Kemijska sestava lubja je zapletena in se med različnimi drevesnimi vrstami pomembno razlikuje. Številne sestavine, ki so prisotne v lesu, so tudi v lubju, a se glede na delež razlikujejo. Lubje vsebuje veliko topnih sestavin (ekstraktov), kot so pektin in fenolne spojine ter suberini, ter veliko več mineralov kot les (Sjöström 1993).

Ekstrakte lubja lahko razdelimo na lipofilne komponente in hidrofilne komponente. Lipofilnih in hidrofilnih ekstraktov je v lubju običajno veliko več kot v lesu. Pri različnih vrstah lesa se njihova vsebnost močno razlikuje, saj predstavljajo od 20 % vse do 40 % suhe teže lubja. Ekstrakti so glede vsebnosti snovi izjemno heterogeni (Sjöström 1993).

Lipofilna frakcija, ki jo ekstrahiramo z nepolarnimi topili (npr. etil etrom), je sestavljena predvsem iz maščob, voskov, terpenoidov in višjih alifatskih alkoholov (Sjöström 1993). Hidrofilna frakcija, ki jo ekstrahiramo samo z vodo ali s polarnimi organskimi topili (npr. acetonom, etanolom), pa vsebuje velike količine fenolnih spojin (Sjöström 1993).

V lubju so prisotne tudi manjše količine topnih ogljikovih hidratov, beljakovin in vitaminov (Sjöström 1993).

3.3 Odstranjevanje lubja v lesni industriji

V magistrski nalogi smo poleg lubja vzorčili tudi odpadno vodo, ki nastane pri odstranjevanju lubja v lesni industriji. V nadaljevanju zato opisujemo različne načine odstranjevanja lubja, vključno z načinom, pri katerem uporabljamo vodo. Izbira uporabljene tehnike je odvisna od vrste lesa in njegove obdelave. V večini s tehnikami z obremenitvami oslabimo vezi med lesom in lubjem, s čimer lubje odstranimo (Chahal in Ciolkosz 2019).

3.3.1 Tehnike odstranjevanja lubja

Tehnika "drum debarking"

Uporabljamo vrteč boben z režami, ki je nameščen pod določenim kotom. V njem se prevračajo hlodi ter z medsebojnim drgnjenjem in drgnjenjem ob površino bobna odstranjujejo lubje, ki nato pada skozi reže bobna (Isokangas in sod. 2006). Kako temeljito odstranimo lubje, je odvisno od hitrosti vrtenja bobna, čiščenja vode, strukture bobna in lastnosti lesa (Chahal in Ciolkosz 2019).

Tehnika "ring debarking"

Na vrtljiv obroč je pritrjen niz nožev, ki s hlodov strgajo lubje. Kako hitro in temeljito odstranimo lubje, vplivajo številni dejavniki, kot so radialna sila, hitrost podajanja hlodov in hitrost vrtenja obroča (Ding in sod. 2012). Učinkovitost odstranjevanja povečamo z namakanjem hlodov (Chahal in Ciolkosz 2019).

Tehnika "cradle debarking"

Hlode nalagamo v dolgo korito z vrsto vodoravnih in navpičnih verig, ki so nagnjene pod določenim kotom. Verige dvigajo in spuščajo hlode, da se med seboj drgnejo in zrahljajo lubje, ki nato odpade (Chahal in Ciolkosz 2019).

Tehnika "flail debarking"

Verige na vrtljivi gredi udarjajo ob drevo, s čimer drobijo majhne veje in odstranjujejo lubje. S tem poškodujemo veliko lesa, kar močno omejuje nadaljnjo uporabo. Odstranjevanje lubja je odvisno od hitrosti vrteče gredi in podajanja, velikosti drevesa in

števila vej (Thompson in Sturos 1991, Watson in sod. 1993, Hartsough in sod. 2000, Chahal in Ciolkosz 2019).

Tehnika "high–pressure water jet debarking"

Tehnike odstranjevanja lubja z visokotlačnim vodnim curkom ne uporabljamo pogosto (Gupta in sod. 2015). Poteka tako, da kolo podpira in vrti posamezne hlode, medtem ko vodni curki odstranjujejo lubje. Njena pomembna pomanjkljivost je velika poraba vode, ki jo lahko zmanjšamo s filtriranjem in ponovno uporabo (Grobbelaar in Manyuchi 2000, Chahal in Ciolkosz 2019).

Tehnika "compression debarking"

Medtem ko je večina tehnik za odstranjevanje lubja učinkovita le na celih hlodih, pa je ta tehnika primerna tudi za sekan les. Sekanci so tesno razporejeni med jeklenimi valji, ki se pomikajo v nasprotnih smereh. Lubje se odstrani zaradi napetosti, les in lubje pa ločimo s presejanjem. Na ta način odstranimo približno 50–70 % lubja (Chahal in Ciolkosz 2019).

Tehnika "biodegradation"

Pri biološkem odstranjevanju lubja mikroorganizmi kambij brez lignina oslabijo hitreje kot lubje in les. Tovrstno odstranjevanje žal ni dovolj in zahteva nadaljnjo obdelavo. Pogoji tehnike je vzpostavitev ugodnih pogojev za rast mikroorganizmov in gliv (Kubler 1990, Chahal in Ciolkosz 2019).

V lesni industriji ter industriji celuloze in papirja odstranjujejo lubje lesnega stebela zato, ker s tem izboljšamo uporabo lesnega materiala in predvsem kakovost končnih proizvodov. Z odstranjevanjem lubja podaljšamo življenjsko dobo lesa. Lubje je namreč »dom« škodljivih žuželk in prostor, kjer se zbira vlaga, kar lahko privede do gnitja (Northern Woodlands). Predelava lesa je bistveno bolj učinkovita, če je les homogen. Homogeno lubje kot stranski proizvod lesne industrije lahko uporabimo tudi kot vir vlaknin, barvil, smol, arom, antibiotikov in celo kot zdravilo (Harkin in Rowe 1971; Chahal in Ciolkosz 2019).

4 METODE DELA

4.1 Princip metod dela

4.1.1 Kromatografija

Kromatografijo je razvil ruski botanik M. S. Zwett na začetku 20. stoletja, ko je za ločevanje zelenih listnih pigmentov uporabil kolono s kalcijevim karbonatom. Po teh začetkih so k razvoju različnih tehnik kromatografije pripomogli tudi drugi raziskovalci (Poole in Poole 1991).

Kromatografija je fizikalno-kemijska metoda za ločevanje spojin. Z ločitvijo spojin lahko identificiramo in kvantitativno opredelimo posamezne spojine v raztopini s pomočjo različnih detektorjev. Različne hitrosti potovanja spojin skozi kolono, ki je ključni del naprave, so posledica različnega zadrževanja spojin v stacionarni fazi ter so posledica različnih kemijskih in fizikalnih lastnosti spojin (Waksmundzka-Hajnos in Sherma 2010, Poljanšek in sod. 2015). Za učinkovito ločevanje spojin v vzorcih je bistvenega pomena, da poznamo vzorec ter mobilne faze (topila) in stacionarne faze oziroma kolone (Poljanšek in sod. 2015).

4.1.1.1 HPLC

Tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC) je moderna ločevalna tehnika, ki omogoča, da z različnimi detektorji natančno in hitro analiziramo vzorce (Waksmundzka-Hajnos and Sherma 2010).

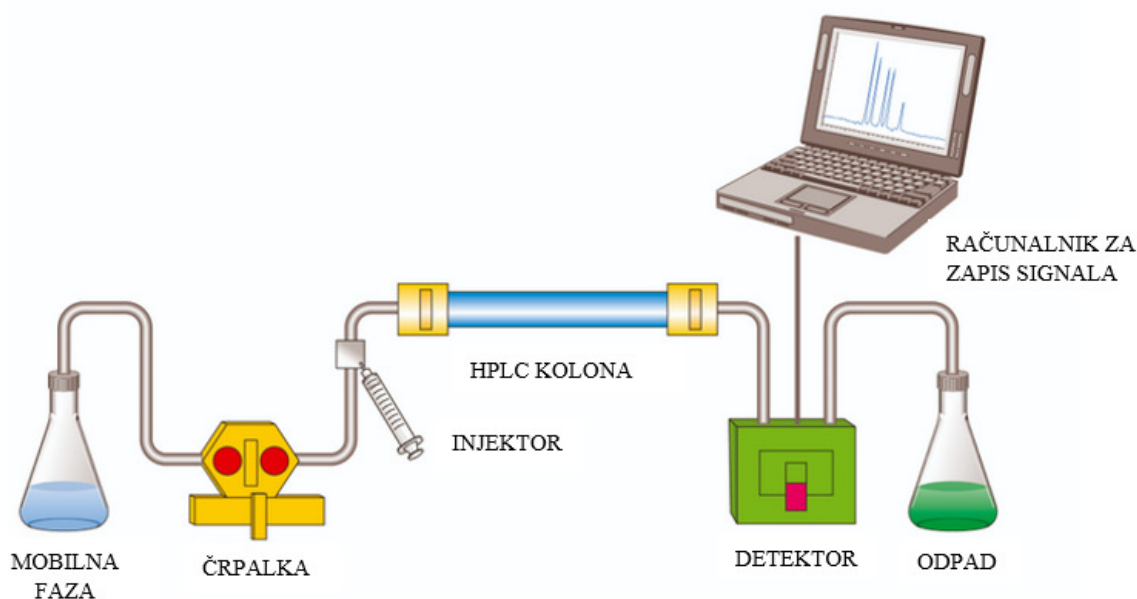
S tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC), sklopljeno z detektorjem s serijo diod (DAD), lahko v preiskovanem vzorcu identificiramo spojine, kot so fenolne spojine (Waksmundzka-Hajnos and Sherma 2010).

Napravo sestavlja popolnoma avtomatiziran sistem, ki vključuje kromatografsko kolono, rezervoar za mobilno fazo, črpalko, injektor in detektor. Postopek v celoti nadzoruje računalniški program, ki beleži kromatografske profile in vse podatke (čas zadrževanja/retenzijski čas, višino in širino vrha) posameznih vrhov. Ker je kolona za ločevanje povezana z detektorjem DAD, HPLC-DAD omogoča identifikacijo fenolnih spojin.

4.1.1.2 DAD – detektor s serijo diod

HPLC detektorje s serijo diod (DAD) najpogosteje uporabljamo za snemanje ultravijoličnega in vidnega (UV-vis) absorpcijskega spektra vzorcev, ki prehajajo skozi tekočinski kromatograf visoke ločljivosti. Prednost detektorjev DAD je možnost izbire najbolj primerne valovne dolžine za analizo. Fenolne spojine smo detektirali pri valovni dolžini 280 nm (Anderson in sod. 2015).

4.1.1.3 Sestavni deli HPLC



Slika 6: Sestava HPLC (Vir: Creative Proteomics).

Na Sliki 6 prikazujemo sestavne dele HPLC:

- mobilna faza je topilo visoke čistosti ali mešanica topil in se nahaja v steklenih posodah, od koder topilo med delovanjem črpamo v sistem;
- črpalka zagotavlja enakomeren pretok mobilne faze pri kateri koli hitrosti, ne glede na viskoznost topila in povratni tlak kolone;
- injektor doseže odlično ponovljivost odmerjanja in omogoča avtomatsko odmerjanje vzorcev;
- kolona je glavna komponenta naprave, saj v njej poteka ločevanje, ter se nahaja med injektorskim ventilem in detektorjem;
- detektor pretvori opazovani pojav v električni signal, običajno v napetost, signali pa se na zaslonu prikazujejo kot grafi intenzivnosti glede na čas (Meyer 2005, McMaster 2007).

4.1.2 Masna spektrometrija

Masna spektrometrija je spektroskopska analitska metoda, s katero kemijske spojine razvrščamo glede na razmerje med maso in električnim nabojem. Ponudi nam osnovne informacije o molekulski masi, kemijski strukturi spojin in elementni sestavi. Masni spektrometer uporabljamo za analiziranje čistih vzorcev in vzorcev z mešanico kompleksnih spojin. Metodo uporabljamo za raziskovanje v tehničnih in naravoslovnih vedah, kot so medicina in različne veje kemije (IJS 2021). Končni rezultat je masni spekter oziroma razmerje med maso in nabojem (m/z) spojin v vzorcu (Gross 2017).

Trije glavni deli masnega spektrometra so ionski vir, masni analizator in detektor, ki delujejo v pogojih visokega vakuumu (Gross 2017).

Po tvorbi ionov v ionskem viru (npr. ionizacija z elektrosprejem, ESI) jih pozitivna kovinska plošča potisne in pospeši na masni analizator, kjer se ločijo glede na razlike v vrednostih m/z . Zaradi različnih hitrosti imajo ioni različne odklone in se nato prenesejo v detektor. Programska oprema masnega analizatorja lahko signale prikaže kot spekter različnih mas (Downard 2007, Gross 2017).

4.1.2.1 Masni analizator na osnovi časa poleta (»time of flight«) ali TOF

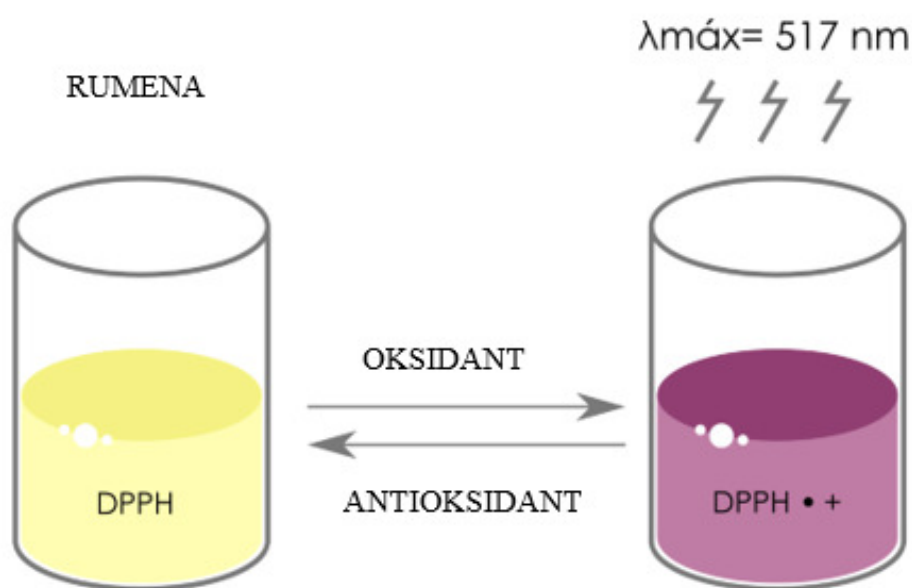
Prvi tovstni analizator je leta 1946 izdelal W. E. Stephens (Stephens 1946). Deluje po preprostem načelu – pospešuje ione z enakim potencialom, njihov "polet" oziroma čas, ko bodo dosegli detektor, pa je odvisen od njihove mase. Ioni z manjšo vrednostjo m/z prispejo do detektorja hitreje kot ioni z večjo vrednostjo m/z (Gross 2017).

4.1.2.2 Tandemska masna spektrometrija

V nalogi smo uporabili tandemski masni spektrometer qTOF, ki identificira spojine glede na vrednost m/z in jih tudi fragmentira. Na podlagi identificiranih fragmentov spojino dodatno potrdimo (De Hoffmann 1996).

4.1.3 DPPH

Metoda temelji na reakciji med antioksidantom in stabilnim prostim radikalom 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilom (DPPH). Ko od antioksidanta prejme vodikov atom, $\text{DPPH}^\bullet$ preide v reducirano obliko DPPH-H . Zaradi dodatka antioksidanta se barva raztopine z radikalom $\text{DPPH}^\bullet$ iz temnovijolične spremeni v rumeno. Intenzivnost spremembe merimo s spektrofotometrom pri valovni dolžini 520 nm. Reakcija je hitra in premosorazmerna z antioksidacijskim potencialom vzorca. Ker fenolne spojine reagirajo z DPPH, omogoča določitev oksidacijskega potenciala fenolnih spojin (Molyneux 2004, Shahidi in Zhong 2015).



Slika 7: Prikaz spremembe barve (Vir: G-biosciences).

4.2 Material in oprema

4.2.1 Kemikalije

- destilirana voda;
- etanol HPLC čistosti (Honeywell);
- mobilna faza: metanol LC–MS čistost (Honeywell), voda LC–MS čistost (Honeywell), metanojska kislina LC–MS čistost (Honeywell), acetonitril LC–MS čistost (Honeywell);
- mešanica za kalibriranje masnega spektrometra (Agilent Technologies).

4.2.2 Laboratorijski material

- merilne čaše (500 ml);
- filtrirni papir Macherey–Nagel 615, premer 90 mm;
- pipete, nastavki za pipete;
- 5–mililitrske brizgalke;
- filtri Macherey–Nagel, Chromafil Xtra PA–20/25;
- 50–mililitrske in 20–mililitrske centrifugirke;
- 1,5–mililitrske temne vialke za HPLC;
- 2–mililitrski centrifugalni filtri Amicon Ultra.

4.2.3 Laboratorijska oprema

- tehtnica Mettler Toledo, model XPR3035;
- ultrazvočna vodna kopel s termostatom Elmasonic S 30 H;
- črpalka Vacuubrand, model PC 3001 VARIO pro in basic;
- digestorij;
- centrifuga Hettich, model Universal 320 R;
- visokozmogljivi tekočinski kromatograf (HPLC) Agilent Technologies, model 1260 Infinity II;
- kolona Agilent Technologies (Poroshell 120, EC–C18, 2,1 x 150 mm, 2,7 µm);
- masni analizator na osnovi časa poleta »time of flight« (QTOF) Agilent Technologies, model 6350 z ionizacijo z elektrosprejem (ESI).

4.3 Priprava vzorcev

Vsi vzorci so last inštituta InnoRenew CoE in smo jih pridobili za projekt Selektivna ekstrakcija molekul z visoko vrednostjo za sektor specialnih kemikalij iz ostankov predelave lesa. Odpadno vodo smo vzorčili iz industrije celuloze in papirja iz nordijskih držav, zmleto lubje pa v slovenskem Gozdnogospodarskem podjetju Postojna, kjer so s suhimi tehnikami odstranjevali lubje za primarno proizvodnjo lesa.

Ekstrakcijo fenolnih spojin smo opravili na dveh vrstah vzorcev odpadne vode – i) pri predelavi »Mill JAM«, torej prečiščene zmlete smrekovine, in ii) pri predelavi »Mill KAU«, torej mešanice za industrijo celuloze in papirja s smreke, bora in breze. Tako za »Mill JAM« kot za »Mill KAU« smo vzorčili: i) vodo iz procesa odstranjevanja lubja in ii) vodo, iztisnjeno iz lubja pred sežigom. Pri vzorcih »Mill JAM« smo najprej odstranili lubje, nato pa odpadno vodo prečistili in vzorčili. Pri vzorcih »Mill KAU« smo po odstranitvi lubja odpadno vodo primarno čistili (tj. odstranili trdne delce) in jih vzorčili (Preglednica 2).

Preglednica 2: Oznake vzorcev odpadne vode.

OZNAKA VZORCA	VRSTA VODE	VZOREC
KAUIZ	iztisnjena iz lubja	»Mill KAU«
KAUOL	odstranjevanje lubja	»Mill KAU«
JAMIZ	iztisnjena iz lubja	»Mill JAM«
JAMOL	odstranjevanje lubja	»Mill JAM«

Vzorec zmletega lubja smo obdelali na štiri različne načine. Vse vzorce smo zaradi primerjave naredili v paralelkah in tako dobili 24 ekstraktov. Pri odpadni vodi smo imeli štiri vzorce, narejene v paralelkah, in tako dobili 8 ekstraktov. Na koncu smo torej dobili skupaj 32 ekstraktov.

Vse vzorce zmletega lubja smo pridobili iz začetnega vzorca (15 g), ki je vseboval delce, manjše od 850 µm.

4.4 Laboratorijsko delo

4.4.1 Priprava vzorcev za analizo fenolnih spojin iz odpadne vode

Postopek priprave vzorcev za analizo fenolnih spojin iz odpadne vode prikazujemo na Sliki 8. Iz vsakega vzorca smo 20 ml filtrirali skozi filtrski papir s črpalko v čaše, s čimer smo odstranili večje delce. Nato smo od vsakega vzorca 1 ml filtrirali še drugič skozi filtre Chromafil Xtra PA–20/25 v 1,5–mililitrske temne viala za HPLC in viala prenesli v sistem HPLC–MS, kjer je potekala kromatografska analiza, sklopljena z masnim detektorjem, s katerim smo identificirali fenolne spojine. Da bi zagotovili ponovljivost podatkov, smo ekstrakcije izvedli v paralelkah. Rezultate smo izrazili kot povprečne vrednosti $\pm$ standardni odklon.



Slika 8: Ekstrakcija fenolnih spojin iz vzorcev vode.

4.4.2 Ekstrakcija fenolnih spojin iz zmletega lubja

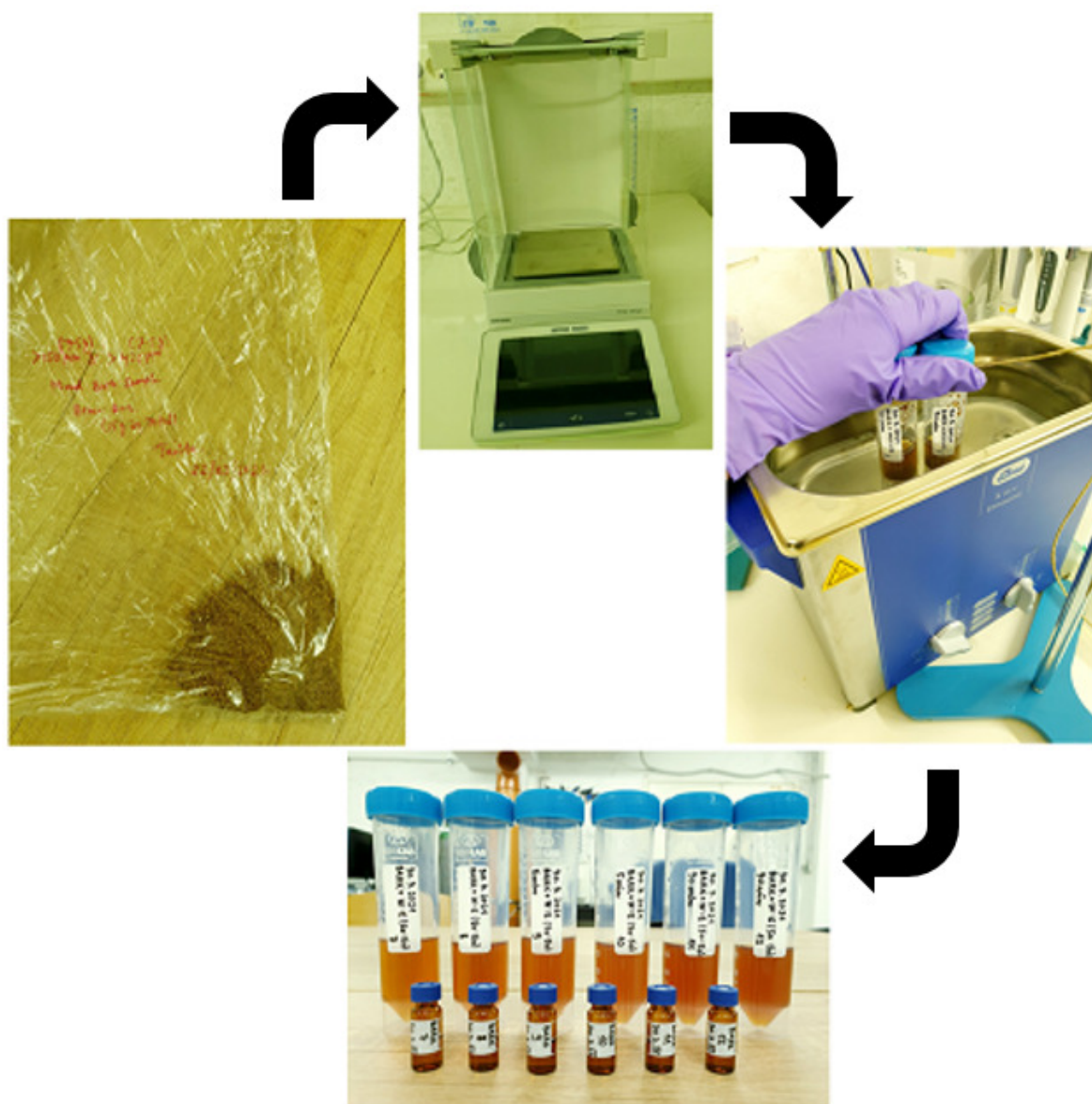
Ekstrakcijo fenolnih spojin iz zmletega lubja smreke prikazujemo na Sliki 9. Vzorec smo najprej stehali in mu dodali ustrezno topilo: i) vodo, ii) mešanico vode in etanola v razmerju 50 : 50; iii) etanol in iv) vrelo vodo. Nato smo fenolne spojine s pomočjo ultrazvočne kopeli ekstrahirali 2 minuti, 5 minut ali 30 minut. Fenolne spojine smo torej ekstrahirali po štirih različnih postopkih. Uporabili smo različna topila in temperature ter ekstrakcije izvajali različno dolgo (Preglednica 3). Potek dela natančneje opisujemo v nadaljevanju.

1. V centrifugirko smo zatehtali približno 0,5 g vzorca lubja, dodali 20 ml **destilirane vode** in centrifugirko dobro pretresli. Nato smo centrifugirko dali v **mrzlo ultrazvočno kopel** za 2 minuti, 5 minut in 30 minut. Da bi ohranili nizko temperaturo vode, smo kopeli dodajali **led**, saj se ob visokofrekvenčnem delovanju voda postopno segreje. Vzorcem smo odvzeli 1 ml in jih skozi filtre Chromafil Xtra PA-20/25 filtrirali v temne viala za HPLC ter dobili tri različne ekstrakte z oznakami MKV2, MKV5 in MKV30.

2. V centrifugirko smo zatehtali približno 0,5 g vzorca lubja, dodali 20 ml mešanice destilirane **vode in etanola** v razmerju 50 : 50 (m/m) ter centrifugirko dobro pretresli. Nato smo centrifugirko dali v **mrzlo ultrazvočno kopel** za 2 minuti, 5 minut in 30 minut. Da bi ohranili nizko temperaturo vode, smo kopeli dodajali **led**, saj se ob visokofrekvenčnem delovanju voda postopno segreje. Vzorcem smo odvzeli 1 ml in jih skozi filtre Chromafil Xtra PA-20/25 filtrirali v temne viala za HPLC ter dobili tri različne ekstrakte z oznakami MKVE2, MKVE5 in MKVE30.

3. V centrifugirko smo zatehtali približno 0,5 g vzorca lubja, dodali 20 ml **etanola** in centrifugirko dobro pretresli. Nato smo centrifugirko dali v **mrzlo ultrazvočno kopel** za 2 minuti, 5 minut in 30 minut. Da bi ohranili nizko temperaturo vode, smo kopeli dodajali **led**, saj se ob visokofrekvenčnem delovanju voda postopno segreje. Vzorcem smo odvzeli 1 ml in jih skozi filtre Chromafil Xtra PA-20/25 filtrirali v temne viala za HPLC ter dobili tri različne ekstrakte z oznakami MKE2, MKE5 in MKE30.

4. V centrifugirko smo zatehtali približno 0,5 g vzorca lubja, dodali 20 ml **destilirane vode** in centrifugirko dobro pretresli. Nato smo centrifugirko dali v **vrelo (80 °C) ultrazvočno kopel** za 2 minuti, 5 minut in 30 minut. Vzorcem smo odvzeli 1 ml in jih skozi filtre Chromafil Xtra PA-20/25 filtrirali v temne viala za HPLC. Tako smo dobili tri različne ekstrakte z oznakami VKV2, VKV5 in VKV30.



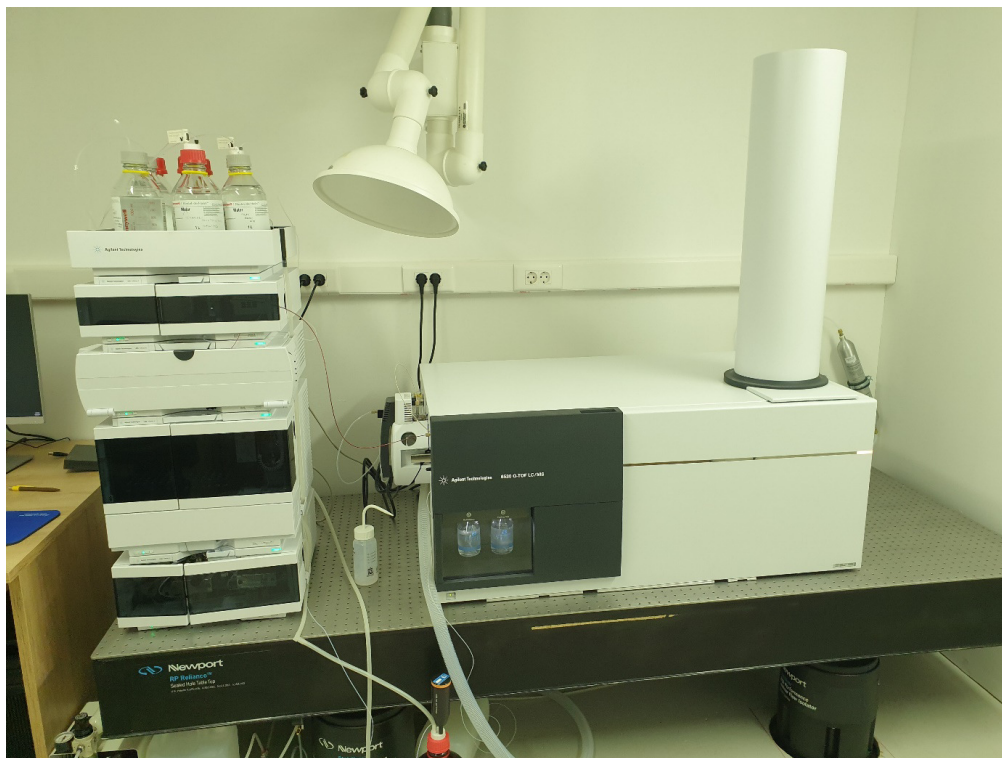
Slika 9: Ekstrakcija fenolnih spojin iz vzorcev lubja.

Preglednica 3: Oznake vzorcev lubja.

OZNAKA	KOPEL	TRAJANJE (minute)	TOPILO
MKV2	mrzla	2	destilirana voda
MKV5	mrzla	5	destilirana voda
MKV30	mrzla	30	destilirana voda
MKVE2	mrzla	2	destilirana voda in etanol (50 : 50)
MKVE5	mrzla	5	destilirana voda in etanol (50 : 50)
MKVE30	mrzla	30	destilirana voda in etanol (50 : 50)
MKE2	mrzla	2	Etanol
MKE5	mrzla	5	Etanol
MKE30	mrzla	30	Etanol
VKV2	vrela (80 °C)	2	destilirana voda
VKV5	vrela (80 °C)	5	destilirana voda
VKV30	vrela (80 °C)	30	destilirana voda

4.4.3 Določanje fenolnih spojin

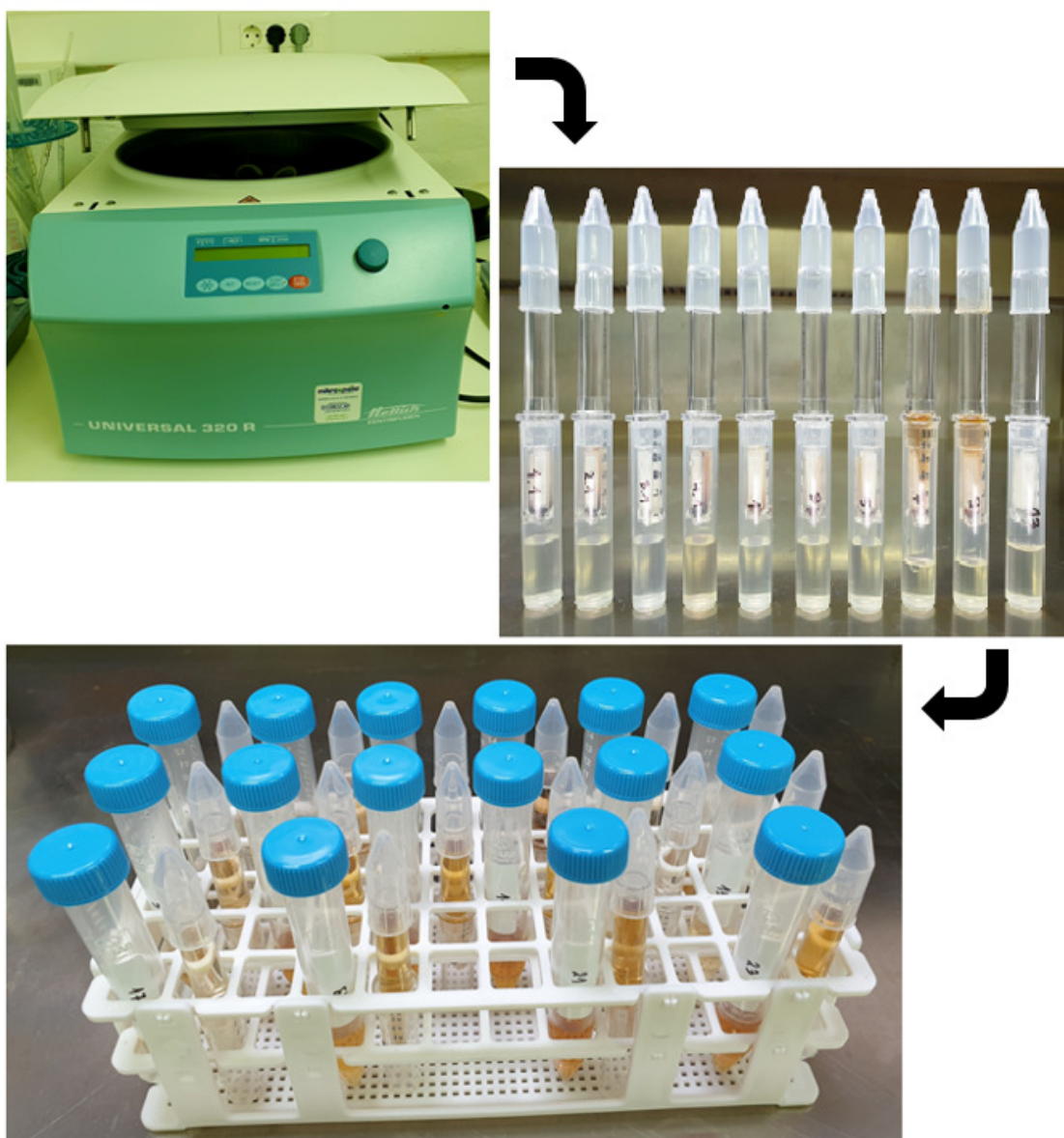
Pred analizo smo najprej pripravili mobilni fazi, ki sta vsebovali: i) acetonitril LC-MS čistosti/metanol LC-MS čistosti (50 : 50) in ii) vodo LC-MS čistosti z 0,1 metanojske kisline. V sistem smo namestili reverzno analitsko kolono (2,7 μm , 2,1 x 150 mm) in temperaturo nastavili na 50 °C. Nato smo zagnali sistem in preverili, ali je tlak na koloni ustrezen. Po predhodni pripravi HPLC-MS smo v sistem namestili vzorce in začeli z analizo.



Slika 10: Sistem HPLC–DAD–ESI–qTOF.

4.4.4 Priprava vzorcev za test DPPH

Po zaključku analize s HPLC-DAD-ESI-qTOF smo eno paralelko vzorcev prelili v centrifugalne 2-mililitrske filtre 3000 Da in izločili večje polimerske fenole, ki ne vplivajo na zdravje ljudi. Filtre smo nato dali v centrifugo (6000 vrt/min, 5 minut), da je centrifugalna sila spojino potisnila skozi izredno drobne filtre (Slika 11). Obe paralelki smo poslali na Fakulteto za vede o zdravju (UP), kjer so opravili test DPPH.



Slika 11: Priprava vzorcev za test DPPH.

4.5 Obdelava podatkov

Rezultate analize HPLC-MS smo obdelali s programom Qualitative Navigator B.080.00 in s programom Qualitative Workflow B.08.00.

Podatke za fenolne spojine (pričakovani fragmenti), ki smo jih našli v lesu ali lubju, smo pridobili iz literature in podatkovne baze spojin Metlin (Preglednica 4). Nato smo identificirali spojine i) na podlagi točne mase in ii) na podlagi primerjave identificiranih fragmentov z znanimi fragmenti.

Preglednica 4: Fenolne spojine iz literature (Counet in sod. 2006, da Silva in sod. 2009, Huang in sod. 2010, Santos in sod. 2011, Sanz in sod. 2011, Simons in sod. 2011, Zhong in sod. 2012, Zhao in sod. 2013, Lin in sod. 2014, Elsadig Karar in Kuhnert 2015, Zhang in sod. 2015, Chen in sod. 2016, Francezon in sod. 2017, Huang in sod. 2017, Spigoni in sod. 2017, Jang in sod. 2018a, Jang in sod. 2018b, Karna in sod. 2019, Wu in sod. 2019, Zengin in sod. 2019) in iz podatkovne baze Metlin.

IME SPOJINE FORMULA	MOLSKA MASA (g/mol)	m/z [M] ⁻	PRIČAKOVANI FRAGMENTI
vanilin C ₈ H ₈ O ₃	152	151	151, 137, 136, 123, 108, 107
elagična kislina C ₁₄ H ₆ O ₈	302	301	301, 283, 257, 229, 185, 173, 157, 146
amurenzin C ₂₆ H ₃₀ O ₁₂	534	533	ni podatkov
siringinska kislina C ₉ H ₁₀ O ₅	198	197	197, 182, 167, 153, 138
gentisična kislina C ₇ H ₆ O ₄	154	153	153, 109, 108
vanilinska kislina C ₈ H ₈ O ₄	168	167	167, 152, 123, 108
poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄	594	593	ni podatkov
5-hidroksikoniferaldehid C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	193	ni podatkov
izorhamnetin C ₁₆ H ₁₂ O ₇	316	315	300, 271
izorhamnetin-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	478	477	315
izorhamnetin-ramnozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	462	461	315
aromadendrin-ramnozid C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	434	433	287, 269, 259, 180, 179, 151
aromadendrin C ₁₅ H ₁₂ O ₆	288	287	287, 269, 259, 243, 215, 201, 151, 125

lariciresinol <chem>C20H24O6</chem>	360	359	329, 178, 175, 160, 136, 121
sekoizolariciresinol <chem>C20H26O6</chem>	362	361	ni podatkov
eribraedin B <chem>C25H26O4</chem>	390	389	ni podatkov
galna kislina <chem>C7H6O5</chem>	170	169	169, 154, 125, 124, 81, 79, 51
epigalokatehin <chem>C15H14O7</chem>	306	305	305, 179, 167, 125
spiraeozid <chem>C21H20O12</chem>	464	463	301
dihidrorobinetin <chem>C15H12O7</chem>	304	303	303, 285
(E)-oksiresveratrol 3'O-b-D-glukozid <chem>C20H22O9</chem>	406	405	ni podatkov
floretin <chem>C15H14O5</chem>	274	273	273, 167, 123, 95, 81
orientanol A <chem>C21H24O8</chem>	404	403	ni podatkov
pinokembrin <chem>C15H12O4</chem>	256	255	255, 151
galangin <chem>C15H10O5</chem>	270	269	269
sakuranin <chem>C22H24O10</chem>	448	447	ni podatkov
gliceolidin II <chem>C20H20O5</chem>	340	339	324, 161
izosakuranetin <chem>C16H14O5</chem>	286	285	270, 243
pahipodol <chem>C18H16O7</chem>	344	343	ni podatkov
latifolin <chem>C17H18O4</chem>	286	285	285, 270
R(-) latifolin <chem>C20H27NO7</chem>	393	392	ni podatkov
transresveratrol <chem>C14H12O3</chem>	228	227	ni podatkov
astragalin <chem>C21H20O11</chem>	448	447	ni podatkov
robinetin <chem>C15H10O7</chem>	302	301	301, 273, 245, 229, 135, 91
oksiresveratrol <chem>C14H12O4</chem>	244	243	225, 199, 157, 133, 115
katehin <chem>C15H14O6</chem>	290	289	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109

koniferaldehid <chem>C10H10O3</chem>	178	177	177, 162, 159, 147
kumarin <chem>C9H6O2</chem>	146	145	145, 117
evgenol <chem>C10H12O2</chem>	164	163	163, 149, 147, 137
miricetin <chem>C15H10O8</chem>	318	317	317, 273, 179, 151
miricetin-ramnozid <chem>C21H20O12</chem>	464	463	317
kvercetin <chem>C15H10O7</chem>	302	301	301, 257, 179, 165, 151, 121, 107
kvercetin-heksozid <chem>C21H20O12</chem>	464	463	301, 300
kvercitrin <chem>C21H20O11</chem>	448	447	301
skopoletin <chem>C10H8O4</chem>	192	191	191, 176, 158
sinapaldehid <chem>C11H12O4</chem>	208	207	207, 192, 189, 177
siringaldehid <chem>C9H10O4</chem>	182	181	181, 166, 151
dihidroksi benzojska kislina <chem>C7H5O4</chem>	154	153	109
4-metil galat <chem>C8H7O5</chem>	184	183	109
pentagaloil glukoza <chem>C41H31O26</chem>	940	939	770
fustin <chem>C15H12O6</chem>	288	287	109
fisetin <chem>C15H10O6</chem>	286	285	135
taksifolin <chem>C15H12O7</chem>	304	303	285, 177, 151, 125
garbanzol <chem>C15H12O5</chem>	272	271	243
kemferol-3-O-ramnozid <chem>C21H19O10</chem>	432	431	285
sulfuretin <chem>C15H10O5</chem>	270	269	133
butein <chem>C15H12O5</chem>	272	271	135
urushiol <chem>C21H29O2</chem>	314	313	122
p-hidroksibenzojska kislina <chem>C7H6O3</chem>	138	137	137, 93
protokatehinska kislina <chem>C7H6O4</chem>	154	153	153, 109

p-hidroksibenzaldehid / p-hidroksibenzojski aldehid $C_7H_6O_2$	122	121	ni podatkov
aldehid protokatehinske kisline $C_7H_6O_3$	138	137	ni podatkov
p-kumarinska kislina $C_9H_8O_3$	164	163	163, 119, 94
kavna kislina $C_9H_8O_4$	180	179	179, 135
ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$	194	193	193, 178, 149, 134
sinapinska kislina $C_{11}H_{12}O_5$	222	221	221, 164, 149, 121
kininska kislina $C_7H_{12}O_6$	192	191	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85
dihidroksifenilacetna kislina $C_8H_8O_4$	168	167	123
metil galat $C_8H_7O_5$	184	183	168, 124
klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$	354	353	191
galoil-bis (heksahidroksidifenol)-glukoza $C_{39}H_{36}O_{27}$	936	935	935, 633, 301, 300, 275
galoil-heksahidroksidifenol-glukoza $C_{25}H_{30}O_{19}$	634	633	615, 481, 463, 421, 301, 275
digaloil glukoza $C_{20}H_{20}O_{14}$	484	483	331, 327, 313, 169
metilelagična kislina-pentoza $C_{20}H_{16}O_{12}$	448	447	315
mearnsetin $C_{16}H_{12}O_8$	332	331	316
florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$	436	435	273
eriodiktiol $C_{15}H_{12}O_6$	288	287	151, 135, 107
B-tip dimer proantocianidin $C_{30}H_{26}O_{12}$	578	577	451, 425, 407, 289, 287
luteolin $C_{15}H_{10}O_6$	286	285	175, 151, 133
naringenin $C_{15}H_{12}O_5$	272	271	177, 151, 119, 107
proantocianidin $C_{31}H_{28}O_{12}$	592	591	ni podatkov

5 REZULTATI IN RAZPRAVLJANJE

5.1 Identifikacija fenolnih spojin v odpadni vodi

V Preglednici 5 prikazujemo identificirane fenolne spojine (detektirana masa, m/z, značilni fragmenti), ki smo jih v različnih vzorcih odpadne vode iz lesne industrije določili na podlagi točne mase in značilne fragmentacije.

Preglednica 5: Identifikacija fenolnih spojin v odpadni vodi.

IME FORMULA RT	TIP VZORCA	DETEKTIRANA MASA	m/z	POTRDITVENI FRAGMENTI
kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,4	KAUIL JAMIL JAMOL	192,0628	191,0556	173, 127, 111, 93, 87, 85
protokatehinska kislina (izomera 1) <chem>C7H6O4</chem> 4,8	KAUIL JAMIL	154,0254	153,0182	153, 109
siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,8	KAUIL JAMIL KAUOL JAMOL	182,0572	181,0499	181, 151
protokatehinska kislina (izomera 2) <chem>C7H6O4</chem> 5,0	KAUIL JAMIL KAUOL JAMOL	154,0258	153,0185	153, 109
katehin <chem>C15H14O6</chem> 6,2	KAUIL JAMIL	290,0793	289,0713	289, 245, 205, 203, 179, 125, 109
ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,2	KAUIL JAMIL JAMOL	194,0575	193,05	193, 178, 149, 134
vanilin <chem>C8H8O3</chem> 6,7	KAUIL	152,0462	151,0391	151, 136, 108, 107
oksiresveratrol <chem>C14H12O4</chem> 7,2 / 6,2	JAMIL	244,0726	243,0652	225, 199, 157

p-kumarinska kislina $C_9H_8O_3$ 7,8	KAUIL JAMOL	164,0467	163,0395	163, 119
spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,5	JAMIL	464,0946	463,0876	301
evgenol $C_{10}H_{12}O_2$ 13,2	JAMIL JAMOL	164,0828	209,0808	163

Iz Preglednice 5 je razvidno, da smo v odpadni vodi KAUIL (odpadna voda, iztisnjena iz lubja pri pridelavi mešanice za industrijo celuloze in papirja) identificirali kininsko kislino, protokatehinsko kislino, siringaldehid, ferulično kislino, vanilin in p-kumarinsko kislino. Pri protokatehinski kislini smo identificirali dve izomeri pri retenzijskih časih 4,2 in 5,0. Kininsko, protokatehinsko, ferulično in p-kumarinsko kislino uvrščamo v skupino fenolnih kislin, medtem kot katehin sodi v skupino flavanololov, ki je podskupina flavonoidov.

V odpadni vodi JAMIL (odpadna voda iztisnjenega lubja pred sežigom pri pridelavi prečiščene zmlete smrekovine) smo identificirali kininsko kislino, protokatehinsko kislino (dve izomeri), siringaldehid in ferulično kislino, ki jih uvrščamo v skupino fenolnih kislin. Identificirali smo tudi katehin in spiraeozid iz skupine flavonolov (flavonoidi), oksiresveratrol iz skupine stilbenoidov in podskupine stilbenov ter evgenol. V odpadni vodi JAMIL smo identificirali oksiresveratrol, spiraeozid in evgenol, ki jih v odpadni vodi KAUIL nismo zaznali. V odpadni vodi KAUIL smo identificirali vanilin in p-kumarinsko kislino, ki ju v odpadni vodi JAMIL nismo zaznali. Nekoliko drugačen profil fenolnih spojin v vzorcu odpadne vode iztisnjenega lubja pri predelavi prečiščene zmlete smrekovine (odpadna voda JAMIL) v primerjavi z odpadno vodo, iztisnjeno iz lubja pri predelavi mešanice celuloze in papirja, je lahko posledica drugačne izvorne surovine. Lubje, iz katerega smo pridobili odpadno vodo KAUIL, namreč izhaja iz mešanice smreke, bora in breze, medtem ko lubje, iz katerega smo pridobili odpadno vodo JAMIL, izhaja samo iz lubja smreke.

V odpadni vodi KAUOL (tj. odpadni vodi, ki je nastala pri procesu odstranjevanja lubja pri predelavi mešanice za industrijo celuloze in papirja iz smreke, bora in breze) smo identificirali samo dve fenolni spojini – siringaldehid in protokatehinsko kislino. Obe fenolni spojini smo identificirali tudi v odpadni vodi KAUIL, tj. odpadni vodi, iztisnjeni iz lubja, ki je nastalo pri pridelavi iste surovine. Manj pester profil fenolnih spojin v vzorcu je v skladu s pričakovanji, saj je ta odpadna voda v primerjavi z odpadno vodo, iztisnjeno iz lubja pred sežigom, razredčena (Multia 2018).

V odpadni vodi JAMOL (tj. odpadni vodi, pridobljeni pri odstranjevanju lubja pri pridelavi prečiščene zmlete smrekovine) smo identificirali kininsko kislino, siringaldehid, protokatehinsko kislino, ferulično kislino in p-kumarinsko kislino. V odpadni vodi JAMOL smo identificirali spojine, ki so bile prav tako prisotne v odpadni vodi JAMIL, z izjemo p-kumarinske kisline. Spojine, kot so protehinska kislina (izomera 1), katehin, oksiresveratrol in spraeozid, ki smo jih zaznali v odpadni vodi JAMIL, v JAMOL nismo zaznali. To je lahko posledica razredčitve odpadne vode iz procesa odstranjevanja lubja v primerjavi z vodo, iztisnjeno iz lubja. Bolj pester profil fenolnih spojin v odpadni vodi JAMOL v primerjavi z odpadno vodo KAUIL je morda posledica dejstva, da sta odpadni vodi izvirali iz odstranjevanja različnih vrst lubja.

5.2 Semikvantitativna analiza fenolnih spojin v odpadni vodi

Da bi zagotovili ponovljivost podatkov, smo ekstrakcije opravili v paralelkah. Rezultate posameznih fenolnih spojin smo izrazili kot povprečne vrednosti signalov $\pm$ standardni odklon (Preglednica 6). Iz Preglednice 6 so razvidne primerjave signalov posameznih fenolnih spojin glede na tip vzorca. Ker fenolnih spojin nismo kvantificirali, torej koncentracije ne poznamo, na osnovi rezultatov ne moremo sklepati, katera fenolna spojina je najbolj zastopana v določenem vzorcu odpadne vode.

Preglednica 6: Povprečne vrednosti in standardni odkloni signalov pri različnih vzorcih odpadne vode.

Ime spojine	Vzorec KAUIL povprečje signalov $\pm$	Vzorec JAMIL povprečje signalov $\pm$	Vzorec KAUOL povprečje signalov $\pm$	Vzorec JAMOL povprečje signalov $\pm$
kininska kislina	85989 $\pm$ 1911,5	81331 $\pm$ 2084		83169 $\pm$ 2719
protokatehinska kislina	> LOQ	> LOQ		
siringaldehid	6539 $\pm$ 581	> LOQ	> LOQ	> LOQ
protokatehinska kislina	16204 $\pm$ 1184	23408 $\pm$ 695	> LOQ	11451 $\pm$ 1292
katehin	8461 $\pm$ 1419	> LOQ		
ferulična kislina	13006 $\pm$ 523	15998 $\pm$ 767		9151 $\pm$ 1304
oksireseveratrol		> LOQ		
vanilin	> LOQ			
p-kumarinska	10106 $\pm$ 2511			> LOQ

kislina				
izorhamnetin-heksozid		> LOQ		
spiraeozid		> LOQ		
evgenol		6431 +/- 727		9070 +/- 247

Opomba: V preglednici so podane relativne vrednosti intenzivnosti signalov (s površin MS ionskih kromatogramov) določenih fenolnih spojin. Podatke, vključno s popravkom za redčitev vzorca, smo normalizirali.

Legenda: * LOQ – pod mejo kvantifikacije.

Koncentracija kininske kisline je pri treh vzorcih primerljiva, medtem ko je v odpadni vodi KAU nismo identificirali. Protokatehinska kislina je bila prisotna samo v iztisnjeni odpadni vodi lubja in je bila pod mejo kvantifikacije. Fenolno kislino siringaldehid smo identificirali v vseh štirih vzorcih vode, najvišjo koncentracijo, ki je bila nekoliko višja od meje kvantifikacije, pa smo zaznali v odpadni vodi KAUIL. Protokatehinsko kislino smo prav tako našli v vseh vzorcih, najvišjo koncentracijo pa v odpadni vodi JAM, ki je bil odvzet pri stiskanju lubja pred sežigom. Katehin smo identificirali v obeh vzorcih, odvzetih pri stiskanju lubja, a je bila njegova koncentracija na meji kvantifikacije, višja pa je bila v odpadni vodi KAUIL. Ferulično kislino smo identificirali s približno enakim signalom v odpadnih vodah JAMIL in KAUIL. Nekoliko nižji signal je bil v odpadni vodi JAMOL, medtem ko v odpadni vodi KAUIL spojine nismo zaznali. Spojine oksiresveratrol, izorhamnetin-heksozid in spiraeozid smo določili samo v odpadni vodi JAMIL. Vanilin pod mejo detekcije smo zaznali samo v odpadni vodi KAUIL. P-kumarinsko kislino smo identificirali v odpadnih vodah KAUIL in JAMOL, precej višji signal pa smo zasledili v odpadni vodi KAUIL. Fenolno spojino evgenol smo identificirali v vzorcih odpadne vode JAM z nekoliko višjim signalom pri odpadni vodi JAMOL.

Evgen Multia (2018) je v magistrski nalogi opravil analizo vode in ugotovil, da je odpadna voda ob odstranjevanju lubja bolj razredčena kot voda, iztisnjena iz lubja pred sežigom. V naši raziskavi smo v večini nižje signale posameznih fenolnih spojin identificirali v odpadni vodi, ki smo jo dobili pri procesu odstranjevanja lubja, kar je lahko posledica dejstva, da je ta voda bolj razredčena. To je v skladu z ugotovitvami Evgena Multie. Iz Preglednice 6 je razvidno, da v odpadnih vodah »Mill KAU« in »Mill JAM« ni bistvenih razlik v višini signalov posameznih fenolnih spojin za iztisnjeno lubje, ugotavljamo pa bistveno razliko v profilu fenolnih spojin. Razlike med jakostjo signalov pri »Mill KAU« in »Mill JAM« so vidne pri posameznih fenolnih spojinah v odpadni vodi, ki je nastala pri odstranjevanju lubja. V odpadni vodi KAUIL smo določili samo dve fenolni spojini, in sicer pod mejo detekcije.

5.3 Določitev fenolnih spojin v različnih ekstraktih lubja

Da bi ugotovili, katero topilo je najbolj primerno za ekstrakcijo fenolnih spojin iz lubja smreke, smo pri ekstrakciji uporabili: i) vodo, ii) mešanico etanol/voda v razmerju 50 : 50 in iii) etanol. Z ultrazvočno kopeljo smo fenolne spojine ekstrahirali različno dolgo (2 minuti, 5 minut in 30 minut) in ugotavljali, ali trajanje ekstrakcije vpliva na določene fenolne spojine. Na koncu smo ugotavljali, ali temperatura vode pri ekstrakciji (80 °C) vpliva na obstojnost določenih fenolnih spojin.

5.3.1 Vpliv trajanja ekstrakcije

V Preglednici 7 prikazujemo določene fenolne spojine v vodnih ekstraktih lubja glede na trajanje ekstrakcije (2 minuti, 5 minut in 30 minut).

Preglednica 7: Identifikacija fenolnih spojin v vodnih ekstraktih lubja (MKV) ter povprečne vrednosti signalov določenih spojin in standardni odklon (X +/- SD).

IME FORMULA RT	DET. MASA	m/z	POTRDI TVENI FRAGMENTI	TIP VZORCA GLEDE NA TRAJANJE OBDELAVE		
				2 min X +/- SD	5 min X +/- SD	30 min X +/- SD
kininska kislina C₇H₁₂O₆ 1,4	192,0626	191,0555	173, 127, 111, 93, 87, 85	91055 +/- 5082	88490 +/- 4899	97538 +/- 5933
siringaldehid C₉H₁₀O₄ 4,8	182,0575	181,0501	181, 151	> LOQ	> LOQ	
protokatehinska kislina C₇H₆O₄ 5,0	154,0255	153,0182	153, 109	8274 +/- 778	9894 +/- 1117	11650 +/- 581
dihidroksifeniloc etna kislina* C₈H₈O₄ 5,2	168,0416	167,0342	123		> LOQ	
ferulična kislina C₁₀H₁₀O₄ 6,2	194,0572	193,0497	193, 178, 149, 134	7771 +/- 857	7388 +/- 416	9443 +/- 220

dihidrorobinetin (izomera 1) C₁₅H₁₂O₇ 8,3	304,0577	303,0506	303, 285	8214 +/- 65	9153 +/- 2554	16081 +/- 522
oksiresveratrol* * C₁₄H₁₂O₄ 8,4	244,0723	243,0652	225, 199, 115			> LOQ
kvercitrin C₂₁H₂₀O₁₁ 9,1	448,1004	447,0927	301	3582 +/- 911	3902 +/- 784	5816 +/- 419
izorhamnetin- heksozid (izomera 1) C₂₂H₂₂O₁₂ 9,2	478,1116	477,1043	315	> LOQ		
spiraeozid (izomera 2)** C₂₁H₂₀O₁₂ 9,5	464,0951	463,0873	301			> LOQ
izorhamnetin- ramnozid (izomera 2) C₂₂H₂₂O₁₁ 9,9	462,1162	461,1086	315	> LOQ		> LOQ

Opombe: V preglednici so podane relativne vrednosti intenzivnosti signalov (s površin MS ionskih kromatogramov) določenih fenolnih spojin. Izvedli smo normalizacijo podatkov, vključno s popravkom za redčitev vzorca. Podatki ekstrakta MKV2.

Legenda: *spojina iz ekstrakta MKV5; ** spojina iz ekstrakta MKV30; *** LOQ – pod mejo kvantifikacije.

V vodnem ekstraktu lubja (MKV) smo identificirali kininsko kislino, protokatehinsko kislino in ferulično kislino iz skupine fenolnih kislin, ki smo jih identificirali ne glede na trajanje ekstrakcije. Enako velja za flavonol kvercetin in flavanonol dihidrorobinetin. Ostale identificirane fenolne spojine, kot so flavonol spiraeozid, stilben oksiresveratrol, derivat fenolnih kislin siringaldehid, dihidroksifenilocetna kislina (fenolna kislina) ter dve izomeri izorhamnetin ramnozida (flavonol), ki smo jih identificirali pri zelo nizkih signalih, blizu meje detekcije, zato ne moremo sklepati ali je na te fenolne spojine vplivalo trajanje ekstrakcije. Glede na rezultate v Preglednici 6 lahko sklepamo, da trajanje ekstrakcije ni odločilno vplivalo na profil identificiranih spojin. V večini primerov se je koncentracija posameznih spojin s časom nekoliko povečala, a ne bistveno (v večini

primerov za manj kot 10 %) s pričakovanimi vrednostmi standardnega odklona (SD) med paralelkama.

V Preglednici 8 prikazujemo identificirane fenolne spojine, ekstrahirane iz vzorca lubja s pomočjo vode in etanola (50 : 50) glede na trajanje ekstrakiranja.

Preglednica 8: Določitev fenolnih spojin v vodno-etanolnih ekstraktih lubja (MKVE).

IME FORMULA RT	DET. MASA	m/z	POTRDI TVENI FRAGMENTI	TIP VZORCA GLEDE NA TRAJANJE OBDELAVE		
				2 min X +/- SD	5 min X +/- SD	30 min X +/- SD
kininska kislina C₇H₁₂O₆ 1,4	192,0629	191,0558	127, 111, 93, 87, 85	73973 +/- 4246	80280 +/- 1328	81208 +/- 2909
siringaldehid* C₉H₁₀O₄ 4,8	182,0568	181,0498	181, 151		> LOQ	
protokatehinska kislina C₇H₆O₄ 5,0	154,0261	153,0188	153, 109	9432 +/- 886	10745 +/- 214	10132 +/- 93
katehin C₁₅H₁₄O₆ 6,2	290,0786	289,0714	289, 245, 205, 203, 179, 125, 109	17701 +/- 729	17458 +/- 1583	18348 +/- 1169
ferulična kislina C₁₀H₁₀O₄ 6,2	194,0575	193,0504	193, 178, 149, 134	7557 +/- 261	6633 +/- 871	7490 +/- 85
aromadendrin- ramnozid C₂₁H₂₂O₁₀ 8,1 / 7,8	434,1218	433,1148	269, 179, 151	> LOQ		
dihidrorobinetin (izomera 1) C₁₅H₁₂O₇ 8,3	304,0587	303,0516	303, 285	42783 +/- 4072	47511 +/- 3313	49642 +/- 894
oksiresveratrol C₁₄H₁₂O₄ 8,4	244,0733	243,066	225, 199, 157, 133	15509 +/- 2885	17221 +/- 3324	

spiraeozid (izomera 1)** C₂₁H₂₀O₁₂ 8,5	464,0952	463,0893	301			> LOQ
kvercitrin C₂₁H₂₀O₁₁ 9,1	448,1007	447,0935	301	15565 +/- 1036	16300 +/- 732	17460 +/- 296
izorhamnetin- heksozid (izomera 1) C₂₂H₂₂O₁₂ 9,2	478,1118	477,1045	315	> LOQ		
spiraeozid (izomera 2) C₂₁H₂₀O₁₂ 9,5	464,0955	463,0882	301	29498 +/- 1639	30412 +/- 4680	30695 +/- 1565
izorhamnetin- ramnozid (izomera 2) C₂₂H₂₂O₁₁ 9,9	462,1161	461,1088	315	9333 +/- 179		9493 +/- 503
robinetin C₁₅H₁₀O₇ 10,4	302,0433	301,0359	301, 273, 245	1089 +/- 217	1404 +/- 139	1528 +/- 136

Opomba: Prikazane so tudi povprečne vrednosti signalov določenih spojin in standardni odklon (X +/- SD). V preglednici so podane relativne vrednosti intenzivnosti signalov (s površin MS ionskih kromatogramov) določenih fenolnih spojin. Izvedli smo normalizacijo podatkov, vključno s popravkom za redčitev vzorca. Podatki ekstrakta MKVE2.

Legenda: *spojina iz ekstrakta MKV5; **spojina iz ekstrakta MKV30; ***LOQ – pod mejo kvantifikacije.

V ekstraktu MKV smo identificirali kininsko kislino, protokatehinsko kislino in ferulično kislino iz skupine fenolnih kislin, in sicer v vseh treh ekstraktih, ne glede na trajanje vodne kopeli. Enako velja za flavonola kvercetin in spiraeozid (izomera 2), flavanonol dihidrorobinetin in flavanol katehin. Izjemoma spojine izorhamnetin ramnozid nismo identificirali po 30 minutah ekstrakcije in oksiresveratrola po 15 minutah ekstrakcije. To je lahko posledica negativnega vpliva daljše ekstrakcije, pri kateri zlahka pride do kemijskih sprememb spojin ali nekoliko nižjih signalov, ki lahko vplivajo na nepravilno ionizacijo ali fragmentacijo. Ostale identificirane fenolne spojine, kot so flavanol spiraeozid (izomera 1), derivat fenolnih kislin siringaldehid, flavanonol aromadendrin ramnozid, flavanol robinetin in izomera izorhamnetin heksozid (flavonol), smo odkrili pri zelo nizkih signalih, blizu meje detekcije, zato v teh primerih ne moremo sklepati, ali je trajanje ekstrakcije vplivalo na te fenolne spojine. Glede na rezultate v Preglednici 8 lahko v splošnem trdimo, da

trajanje ekstrakcije ni ključno vplivalo na profil identificiranih spojin. Signali so bili pri večini fenolnih spojin po 30 minutah nekoliko višji kot po 2 minutah in 5 minutah, a je bila razlika manjša od 10 %, kolikor znaša pričakovano odstopanje metode določanja.

V Preglednici 9 prikazujemo identificirane fenolne spojine, ekstrahirane iz vzorca lubja s pomočjo etanola v različno dolgem trajanju.

Preglednica 9: Določanje fenolnih spojin v etanolnih ekstraktih lubja z oznako MKE.

IME FORMULA RT	DET. MASA	m/z	POTRĐITVENI FRAGMENTI	TIP VZORCA GLEDE NA TRAJANJE OBDELAVE		
				2 min X +/- SD	5 min X +/- SD	30 min X +/- SD
kininska kislina C₇H₁₂O₆ 1,4	192,0629	191,0556	127, 93, 87, 85	3734 +/- 817	6093 +/- 451	8290 +/- 633
protokatehinska kislina C₇H₆O₄ 5,0	154,0259	153,0186	153, 109	1011 +/- 14	2090 +/- 381	3696 +/- 871
katehin C₁₅H₁₄O₆ 6,2	290,0788	289,0716	289, 245, 205, 203, 179, 125, 109	10004 +/- 670	13353 +/- 567	16185 +/- 105
ferulična kislina C₁₀H₁₀O₄ 6,2	194,0579	193,0507	193, 178, 149, 134		> LOQ	> LOQ
dihidrorobinetin (izomera 1) C₁₅H₁₂O₇ 8,3	304,0584	303,0512	303, 285	20044 +/- 1785	27636 +/- 3964	44938 +/- 1006
spiraeozid (izomera 1) C₂₁H₂₀O₁₂ 8,5 / 8,4	464,0927	463,0864	301			> LOQ
kvercitrin C₂₁H₂₀O₁₁ 9,1	448,1009	447,0937	301	5003 +/- 834	6667 +/- 323	9063 +/- 596

spiraeozid (izomera 2) C₂₁H₂₀O₁₂ 9,5	464,0958	463,0886	301	14107 +/- 2418	17537 +/- 695	22268 +/- 671
izorhamnetin- ramnozid (izomera 2) C₂₂H₂₂O₁₁ 9,9	462,1166	461,1093	315			> LOQ
robinetin C₁₅H₁₀O₇ 10,4	302,0421	301,0349	301, 273, 229	1612 +/- 597	2745 +/- 504	4181 +/- 352

Opomba: V preglednici so prikazane tudi povprečne vrednosti signalov določenih spojin in standardni odklon (X +/- SD) in relativne vrednosti intenzivnosti signalov (s površin MS ionskih kromatogramov) določenih fenolnih spojin. Izvedli smo normalizacijo podatkov, vključno s popravkom za redčitev vzorca. Podatki ekstrakta MKE30.

Legenda: *LOQ – pod mejo kvantifikacije.

V tem ekstraktu smo identificirali flavanol katehin, flavanonol dihidrorobinetin in spiraeozid (izomera 2), kvercitrin in kininsko kislino, in sicer v vseh treh ekstraktih, ne glede na trajanje ekstrakcije. Ostale identificirane fenolne spojine, kot so protokatehinska in ferulična kislina (fenolne kisline), flavonol spiraeozid (izomera 1), flavonol robinetin ter izomero izorhamnetin-ramnozid (flavonol), smo našli pri zelo nizkih signalih, blizu meje detekcije, zato v teh primerih ne moremo sklepati, ali je trajanje ekstrakcije vplivalo nanje. Glede na rezultate v Preglednici 8 lahko trdimo, da trajanje ekstrakcije ni ključno vplivalo na profil identificiranih spojin, vplivalo pa je na višjo intenzivnost signala po 30 minutah v primerjavi z 2 minutama. V ekstraktu so bile koncentracije posameznih fenolnih spojin po 30 minutah za 37–73 % višje kot po 2 minutah in za 26–53 % višje kot po 5 minutah.

V Preglednici 10 prikazujemo identificirane fenolne spojine, ekstrahirane iz vzorca lubja s pomočjo vode v različnem trajanju.

Preglednica 10: Določitev fenolnih spojin v ekstraktih lubja z vrelo vodo (VKV).

IME FORMULA RT	DET. MASA	m/z	POTRDITVENI FRAGMENTI	TIP VZORCA GLEDE NA TRAJANJE OBDELAVE		
				2 min X +/- SD	5 min X +/- SD	30 min X +/- SD
kininska kislina C₇H₁₂O₆ 1,4	192,0631	191,0559	173, 127, 111, 93, 87, 85	87926 +/- 2482	84382 +/- 4714	90067 +/- 570

siringaldehid C₉H₁₀O₄ 4,8	182,0572	181,0498	181, 151	> LOQ		> LOQ
protokatehinska kislina C₇H₆O₄ 5,0	154,0261	153,0188	153, 109	10773 +/- 361	11477 +/- 424	14670 +/- 1067
oksiresveratrol C₁₄H₁₂O₄ 6,2	244,073	289,0709	225, 199			> LOQ
katehin C₁₅H₁₄O₆ 6,2	290,0785	289,0709	289, 271, 245, 205, 203, 179, 109			> LOQ
ferulična kislina C₁₀H₁₀O₄ 6,2	194,0576	193,0502	193, 178, 149, 134	7731 +/- 80	8325 +/- 763	8043 +/- 57
dihidrorobinetin (izomera 1) C₁₅H₁₂O₇ 8,3	304,0587	303,0515	303, 285	10325 +/- 3840	14068 +/- 5642	14914 +/- 2224
dihidrorobinetin (izomera 2) C₁₅H₁₂O₇ 8,5	304,0582	303,0509	303, 285			> LOQ
kvercitrin C₂₁H₂₀O₁₁ 9,1	448,1016	447,0944	301	4549 +/- 299	5775 +/- 192	7951 +/- 94
izorhamnetin- heksozid (izomera 1)* C₂₂H₂₂O₁₂ 9,2	478,1129	477,1055	315		> LOQ	
spiraeozid C₂₁H₂₀O₁₂ 9,5	464,0971	463,0897	301			> LOQ

izorhamnetin- ramnozid (izomera 2) C₂₂H₂₂O₁₁ 9,9	462,1166	461,1095	315	3243 +/- 24	3873 +/- 53	5688 +/- 88
--	----------	----------	-----	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Opomba: V preglednici so prikazane tudi povprečne vrednosti signalov določenih spojin in standardni odkloni (X +/- SD). Podane so relativne vrednosti intenzivnosti signalov (s površin MS ionskih kromatogramov) določenih fenolnih spojin. Izvedli smo normalizacijo podatkov, vključno s popravkom za redčitev vzorca. Podatki ekstrakta VKV30.

Legenda: *spojina, dodana v tabelo iz ekstrakta VKV5; **LOQ – pod mejo kvantifikacije.

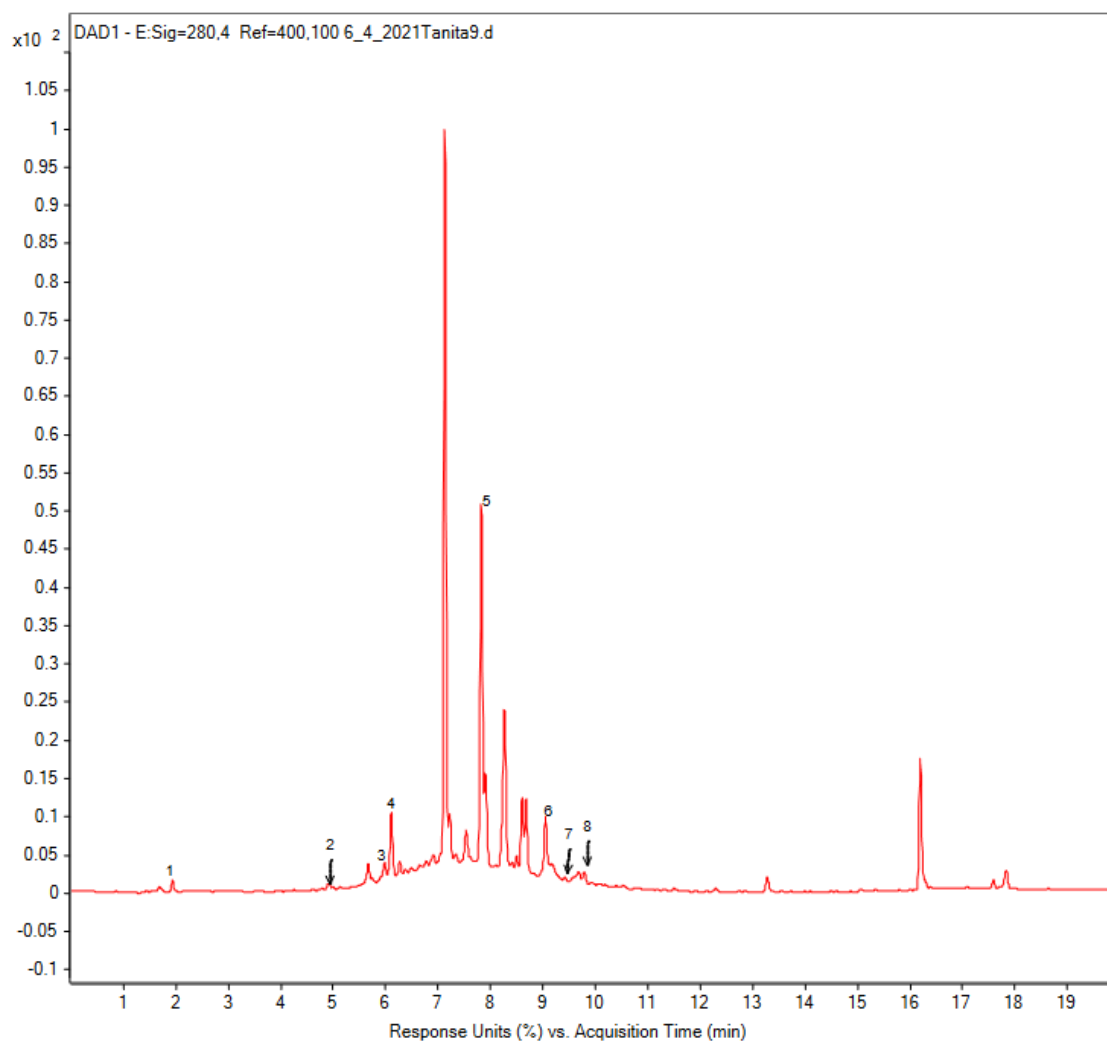
V ekstraktu smo identificirali kininsko kislino, protokatehinsko kislino in ferulično kislino iz skupine fenolnih kislin. Identificirane so bile v vseh treh ekstraktih, ne glede na trajanje ekstrakcije. Enako velja za flavanonol dihidrorobinetin (izomera 1) in kvercetrin. Ostale identificirane fenolne spojine, kot so stilben oksiresveratrol, derivat fenolnih kislin siringaldehid, flavanol katehin, flavanonol dihidrorobinetin, spiraeozid in dve izomeri izorhamnetin-ramnozida (flavonol), smo našli pri zelo nizkih signalih, blizu meje detekcije, zato v teh primerih ne moremo sklepati, ali je nanje vplivalo trajanje ekstrakcije. Glede na rezultate v Preglednici 10 lahko trdimo, da trajanje ekstrakcije ni ključno vplivalo na profil identificiranih spojin. Glede na rezultate za ekstrakte lubja v vroči kopeli lahko sklepamo, da je daljše trajanje ekstrakcije vplivalo na povečanje koncentracij določenih fenolnih spojin, in sicer smo za 3–43 % višje koncentracije zaznali pri 30 minutah v primerjavi z 2 minutama ekstrakcije in največ za 28 % višje koncentracije pri 30 minutah ekstrakcije primerjavi s 5 minutami ekstrakcije. Koncentracije posameznih fenolnih spojin v večini niso bile višje od 10 % pri 30 minutah v primerjavi s 5 minutami.

Lazar in sod. (2016) so opravili ekstrakcijo polifenolov iz smreke (*Picea abies*) in ugotovili, da trajanje kopeli ugodno vpliva na ekstrakcijo spojin. V naši raziskavi smo ugotovili, da trajanje vodne kopeli ne vpliva na profil zaznanih fenolnih spojin, a smo pri etanolnem ekstraktu zaznali vpliv na koncentracijo identificiranih spojin.

5.3.2 Vpliv topila ekstrakcije

Spojine, ki smo jih identificirali v vseh ekstrakcijah, so kininska kislina, protokatehinska kislina, ferulična kislina, dihidrorobinetin in kvercitrin. Siringaldehida nismo našli v vzorcih z dodanim etanolom, pojavil pa se je pri vodnih in vodno-etanolnih ekstraktih (MKV, MKVE in VKV). Dihidroksifenilacetno kislino smo identificirali samo pri enem vodnem ekstraktu, in sicer pod mejo kvantifikacije. Oksiresveratrol smo zasledili pri vodnih ekstraktih (MKV, VKV) in vodno-etanolnih ekstraktih (VKVE). Izorhamnetin-heksozid smo identificirali samo pod mejo kvantifikacije vodnih ekstraktov (VKV, MKV) in vodno-etanolnih ekstraktov. Izorhamnetin-ramnozid in spiraeozid smo identificirali v večini ekstraktov. Katehin smo zasledili v etanolnih in vodno-etanolnih ekstraktih. Pri ekstrakciji lubja z vrelo vodo smo ga zaznali pod mejo kvantifikacije. Prav tako smo v ekstrakcijah z dodano mešanico etanola in destilirane vode ali zgolj z etanolom identificirali robinetin. Aromadendrin-ramnozid smo identificirali samo v vodno-etanolnem ekstraktu, in sicer pod mejo kvantifikacije. Iz Preglednic 7–10 je razvidno, da topilo ključno vpliva na profil zaznanih fenolnih spojin. V vodno-etanolnem ekstraktu smo zaznali največ različnih fenolnih spojin nad mejo kvantifikacije, tj. 11, najmanj različnih fenolnih spojin pa v vodnih ekstraktih, tj. 6 v VKV in 5 v MKV. V etanolnih ekstraktih smo identificirali 7 fenolnih spojin nad mejo detekcije.

5.4 Določitev vrhov kromatograma DAD



Slika 12: Kromatogram DAD pri valovni dolžini 280 nm.

Na Sliki 12 prikazujemo kromatogram DAD vodno-etanolnega ekstrakta lubja MKVE30. S pomočjo retenzijskih časov smo z detektorjem qTOF določili vrhe kromatograma DAD posameznih identificarnih fenolnih spojin. S slike je razvidno, da obstaja kar nekaj nezanih fenolnih spojin, ki so v ekstraktu verjetno prisotne v višjih koncentracijah. V nadaljnjih raziskavah bo torej potrebno identificirati še neznane fenolne spojine.

5.5 Semikvantitativna primerjava ekstraktov lubja

Glavne fenolne spojine, ki smo jim dodelili vrh v kromatogramu DAD, smo primerjali v različnih ekstraktih (Preglednica 11).

Preglednica 11: Primerjava glavnih identificiranih fenolnih spojin v različnih ekstraktih.

Fenolne spojine	MKV30	MKVE30	MKE30	VKV30
kininska kislina – vrh 1	97538	81208	8290	90067
protokatehinska kislina – vrh 2	11650	10132	3696	14670
katehin – vrh 3		18348	16185	
ferulična kislina – vrh 4	9443	7490	16185	8043
dihidrorobinetin – vrh 5	16081	49642	44938	2062
kvercetin – vrh 6	5816	17460	9063	7951
spiraeozid – vrh 7		30695		
izorhametin–ramnozid – vrh 8		9493	4181	

Opomba: V preglednici so podane relativne vrednosti intenzivnosti signalov (s površin MS ionskih kromatogramov) določenih fenolnih spojin. Opravili smo normalizacijo podatkov, vključno s popravkom za redčitev vzorca.

Legenda: temnozeleno – nizke koncentracije; rdeče – visoke koncentracije.

Iz Preglednice 11 je razvidno, da temperatura ekstrakcije pri vodnem topilu ne vpliva na profil in na koncentracijo posameznih glavnih identificiranih fenolnih spojin. V splošnem ne moremo trditi, da temperatura ne vpliva na ekstrakcijo. Opraviti bi morali več raziskav, da bi identificirali še več spojin in jih primerjali tudi z drugimi topili.

V raziskavi iz leta 2016 so Lazar in sod. ugotovili da je ekstrakcija fenolnih spojin najboljša, če je topilo mešanica vode in etanola. Do enakega zaključka kot Lazar in sod. (2016) smo prišli tudi v naši raziskavi, saj je bila najbolj uspešna ekstrakcija, s katero smo identificirali največ spojin v ekstraktih lubja z raztopino vode in etanola v razmerju 50 : 50 (MKVE).

Lazar in sod. (2016) so domnevali, da višje temperature ugodno vplivajo na hitrost ekstrakcije fenolnih spojin, saj se pri višjih temperaturah topnost in difuznost fenolnih spojin povečata, ker se zmanjša viskoznost izvlečkov smrekovega lubja, kar izboljša prenos mase in pospeši proces ekstrakcije. Temperature, višje od 60 °C, povzročijo toplotno razgradnjo fenolnih spojin in hitrejšo izhlapevanje topila, kar zmanjša učinkovitost celotnega procesa (Wang in sod. 2008, Goula 2013). Iz naše raziskave je razvidno, da temperatura vode na ekstrakcijo ni vplivala, morda zato, ker smo v vodnih ekstraktih identificirali na oksidacijo bolj odporne spojine. Rezultati bi bili verjetno drugačni, če bi segrevali druga topila in jih primerjali.

5.6 Primerjava določenih fenolnih spojin z izsledki v literaturi

V raziskavi so Vek in sod. (2019) preučevali vsebnost fenolnih spojin v lesu robinije (*Robinia pseudoacacia*) ter zaznali robinetin, piceatanol, dihidrorobinetin, galno kislino, elagično kislino, tetrahidroksi- in trihidroksimetoksi dihidroflavonol, likviritigenin, izolikviritigenin, levkorobinetinidin, fustin, fisetin, dihidrofisetin, robtein, butein, robtin, butin, robinin, dihidromiricetin, miricetin, resveratrol, siringenin in dimerni prorobinetinidin (Scheidemann in Wetzel 1997, Meszaros in sod. 2007, Sanz in sod. 2011, Sergent in sod. 2014, Destandau in sod. 2016).

Tako kot Vek in sod. (2019) v lesu robinije smo tudi v naši raziskavi v lubju smreke identificirali robinetin in dihidrorobinetin. V sledeh smo prepoznali tudi galno kislino, elagično kislino, fustin in fisetin.

V raziskavi so Talmaciu in sod. (2016) identificirali osem fenolnih spojin: 3,4- in 2,4-dihidroksibenzojsko kislino, ferulično kislino, p-kumarinsko kislino, sinapinsko kislino, kvercitrin, taksifolin in vanilin. S kalibracijskimi krivuljami so uspeli kvantificirati le ferulično in p-kumarinsko kislino, ostale pa so bile prisotne le v sledovih.

V raziskavi Tanase in sod. (2019) so zapisali, da so najpogostejše benzojske kisline, ki jih najdemo v lubju dreves, vanilinska, galna, protokatehinska in siringinska kislina (Pereira in sod. 2009, Bocalandro in sod. 2012, García-Pérez in sod. 2012). Najpogostejše cimetne kisline so p-kumarinska, kavna, ferulična in sinapinska kislina (Maldini in sod. 2009, Pawar in Dasgupta 2018). Najpogostejše podskupine flavonoidov, ki jih najdemo v lubju lesnatih rastlin, so flavonoli (kvercetin, kemferol, miricetin) (Vázquez in sod. 2008, Chew in sod. 2011, García-Pérez in sod. 2012, Brusotti in sod. 2015, Keshari in sod. 2016), flavononoli (taksifolin) (Vázquez in sod. 2008, Chew in sod. 2011, Comandini in sod. 2014), flavoni (apigenin, luteolin) (Kemppainen in sod. 2014), flavanoli (katehin, epikatehin) (Vázquez in sod. 2008, Chew in sod. 2011, Bocalandro in sod. 2012, Tamashiro Filho in sod. 2012) in tanini (Comandini in sod. 2014, Kemppainen in sod. 2014).

Nekatere izmed naštetih spojin iz raziskav, ki so jih opravili Talmaciu in sod. (2016) ter Tanase in sod. (2019), smo identificirali tudi v naši raziskavi. Spojine, ki smo jih potrdili v ekstraktih lubja, so ferulična kislina, kvercitrin, katehin in protokatehinska kislina. Spojine, ki smo jih identificirali v ekstraktih vode, so protokatehinska kislina, p-kumarinska kislina, ferulična kislina in katehin. V ekstraktih smo zasledili še nekatere druge spojine, a so bile prisotne pod mejo kvantifikacije ali v premajhnih koncentracijah, da bi prišlo do fragmentacije in bi jih lahko potrdili.

5.7 Primerjava fenolnih spojin, določenih v ekstraktih lubja, s fenolnimi spojinami, določenimi v odpadni vodi

Največ različnih fenolnih spojin smo zaznali v vodno-etanolnem ekstraktu, in sicer 11. V odpadni vodi smo največ spojin zaznali v KAUIL (6) in najmanj v KAUOL, pri čemer ni bila nobena spojina nad mejo detekcije. Spojine, ki smo jih identificirali tako v vodi kot v lubju, so kininska kislina, protokatehinska kislina, ferulična kislina in spiraeozid. Vanilin, p-kumarinsko kislino in evgenol smo zasledili samo v vodi. V vseh ekstraktih lubja smo identificirali dihidrorobinetin in izorhamnetin-ramnozid. Siringaldehid, oksiresveratrol in izorhamnetin-heksozid smo prepoznali v vseh ekstraktih lubja, razen v etanolnem ekstraktu (MKE). Katehin smo našli v vseh ekstraktih lubja, razen v vodnem ekstraktu (MKV). Dihidroksifenilacetno kislino smo našli samo v vodnem ekstraktu lubja (MKV), aromadendrin-ramnozid pa samo v vodno-etanolnem ekstraktu lubja (MKVE). Robinetin smo identificirali v dveh ekstraktih lubja, in sicer v vodno-etanolnem ekstraktu in v etanolnem ekstraktu (MKVE, MKE).

5.8 Analiza DPPH

Eno paralelko vzorcev smo prefiltrirali v centrifugalne 2-mililitrske filtre, ki smo jih dali v centrifugo, da je nanje delovala centrifugalna sila, ki je spojine potisnila skozi filtre na dno centrifugirke. Nato smo obe paralelki poslali na Fakulteto za vede o zdravju (UP), kjer so opravili test DPPH.

V Preglednici 12 prikazujemo rezultate testa filtriranih in nefiltriranih vzorcev.

Preglednica 12: Rezultati testa DPPH.

	VZORCI			FILTRIRANI VZORCI	
Oznaka vzorca	EC50 [µg/ml]	mg EGK/g na suho snov	Oznaka vzorca	EC50 [µg/ml]	mg EGK/g na suho snov
MKV2	171	3,91	MKV2	560	1,26
KAUIL	135	4,51	KAUIL	391	1,73
KAUIL	133	3,52			
JAMIL	139	3,42	JAMIL	391	1,04
MKV2	136	2,54			
JAMIL	132	3,63			
MKV5	191	2,12			
KAUOL	3750	0,14	KAUOL	3006	0,18
KAUOL	2915	0,19			
MKV5	214	2,35			
JAMOL	314	1,70	JAMOL	1340	0,24
JAMOL	340	1,53			
MKV30	222	1,80	MKV30	971	0,42
MKV30	203	2,11			
MKVE2	94	5,44	MKVE2	425	1,02
MKVE2	60	8,35			
MKVE5	108	3,06	MKVE5	450	0,49
MKVE5	102	5,47			
MKVE30	96	3,64	MKVE30	432	0,51
MKVE30	74	5,43			
MKE2	332	1,22	MKE2	332	1,38
MKE2	302	1,29			
MKE5	181	1,88	MKE5	166	2,26

MKE5	295	0,73			
MKE30	170	1,14	MKE30	153	1,41
MKE30	152	2,54			
VKV2	108	5,91	VKV2	584	0,86
VKV2	108	4,63			
VKV5	124	4,29	VKV5	901	0,51
VKV5	102	3,97			
VKV30	120	2,83	VKV30	1030	0,34
VKV30	214	1,96			

Sposobnost lovljenja radikalov smo podali kot koncentracijo substrata, ki povzroči 50-odstotno izgubo aktivnosti DPPH[•] (ED50). Večja kot je vrednost ED50, slabša je sposobnost lovljenja radikalov (Miklavčič Višnjevec in sod. 2021).

Iz Preglednice 11 je razvidno, da so vrednosti ED50 pri večini filtriranih vzorcev večje, kar pomeni, da imajo ekstrakti manjši antioksidativni potencial. To je pričakovano, saj smo vzorce s centrifugo spustili skozi zelo drobne filtre in s tem izgubili del spojin v vzorcih.

Pri vzorcih ekstrakcije MKVE, s katero smo odkrili največ fenolnih spojin, in z relativno visoko intenzivnostjo signalov so vrednosti ED50 najmanjše, torej imajo vodno-etanolni ekstrakti največji antioksidativni potencial.

Pri vzorcih vode vidimo, da so vrednosti ED50 nizke z izrazito najvišjimi vrednostmi pri odpadni vodi KAUOL. Pri tej paralelki smo identificirali najmanj znanih fenolnih spojin, kar lahko pojasnimo z dejstvom, da so vzorci vode, odvzete pri procesu odstranjevanja lubja, zelo razredčeni.

5.9 Identificirane fenolne spojine in njihovi potencialni vplivi na zdravje

V raziskavi, ki sta jo opravila Ambike in Chauhan (2014), so ugotovili, da so glavne spojine, ki so morda odgovorne za antioksidativni vpliv ekstrakta *Terminalia arjuna*, galna kislina, apigenin, luteolin, kvercetin, epikatehin in elagična kislina. Tudi Santos in sod. (2012) so ugotovili, da imajo nekatere spojine v *Eucalyptus maidenii* antioksidativni vpliv. Antioksidativni potencial ekstraktov so povezali s kininsko kislino, galno kislino, protokatehinsko kislino, katehinom, klorogensko kislino, elagično kislino, taksifolinom, kvercetinom, mearnsetinom, naringeninom in elagično kislino – ramnozidom. V raziskavi sta Pawar in Dasgupta (2018) povzela izsledke v literaturi, ki nekaterim spojinam v *Hugonia mystax* pripisujejo protivnetno, antioksidativno in protirevmatsko delovanje. To je morda sposobnost spojin, kot so galna kislina, katehol, kavna kislina, vanilin, p-kumarinska kislina in ferulična kislina. Tudi Enkhtaivan in sod. (2015) so prišli do zaključka, da imajo lahko nekatere spojine v *Strychnos minor* antioksidativno, protivirusno in citotoksično funkcijo. Te spojine so kvercetin, kumarinska kislina, ferulična kislina in galna kislina.

V naši raziskavi smo v ekstraktih lubja smreke (*Picea abies*) in odpadni vodi lesne industrije identificirali nekatere fenolne spojine iz omenjenih raziskav. V vzorcih smo zasledili galno kislino, elagično kislino, klorogensko kislino in kavno kislino, a so bile njihove koncentracije premajhne oziroma se spojine niso fragmentirale. Potrdili pa smo prisotnost kininske kisline, protokatehinske kisline, katehina, vanilina, p-kumarinske kisline in ferulične kisline.

6 ZAKLJUČEK

Hedenström in sod. (2016) so v raziskavi zapisali, da industrija celuloze in papirja proizvaja velike količine odpadnih vod (Allen in Back 2000). Te običajno reciklirajo po odstranitvi trdnih delcev, blato, ki nastane po odstranitvi, pa uporabijo za proizvodnjo bioplina. Odpadne vode vsebujejo strupene snovi, ki neugodno vplivajo na biološko čiščenje in torej predstavljajo tudi tveganje za okolje. Zato o razstrupljanju odpadnih voda in pridobivanje snovi iz njih poteka veliko raziskav (Ledakowicza in sod. 2006, Persson in Jönsson 2010, Shen in sod. 2013). Ker je voda, ki jo uporabljamo za odstranjevanje lubja, zelo slabo raziskana, tega bogatega vira naravnih kemikalij ne uporabljamo v komercialne namene.

Čeprav vemo, kakšno škodo povzroča lesna industrija tako okolju kot ljudem, je raziskanost potencialne ponovne uporabe spojin v stranskih proizvodih nadvse pomanjkljiva. Zato smo se v magistrski nalogi osredotočili na sestavo lubja in vode, da bi pred sežigom lubja ekstrahirali fenolne spojine, ki so zelo dragocene za zdravje ljudi in imajo veliko antioksidativno sposobnost. Z okoljskega in ekonomskega vidika bi bilo smiselno drevesno lubje, ki je velik odpadni proizvod lesne industrije, uporabiti za industrijsko proizvodnjo bioaktivnih spojin, kot so antioksidanti (Co in sod. 2012). Količina ekstrahiranih fenolnih spojin se med vrstami dreves razlikuje, vse pa vsebujejo veliko zanimivih polifenolov, ki bi jih potencialno lahko uporabili kot antioksidante v hrani, farmacevtskih izdelkih in naravnih biocidih, kot so baktericidi, pesticidi in fungicidi (Välimaa in sod. 2007).

S tekočinsko kromatografijo visoke zmogljivosti (HPLC) in masno spektrometrijo (MS) smo določili prisotnost fenolnih spojin v lubju in v odpadni vodi smreke (*Picea abies*), ki je najbolj razširjena drevesa vrsta na območju Evrope. Dobili smo osnovne informacije o prisotnosti nekaterih fenolnih spojin po različnih metodah ekstrakcije. S testom DPPH smo določili tudi antioksidativni potencial ekstraktov lubja in odpadne vode lesne industrije.

V raziskavi smo preverjali veljavnost treh hipotez.

V prvi hipotezi smo opredelili, da je v odpadni vodi več različnih fenolnih spojin kot v lubju. To hipotezo lahko zavrnamo, saj smo v raziskavi raziskave ugotovili, da je v vodi manj različnih znanih fenolnih spojin kot v lubju. V vodi, iztisnjeni iz lubja, smo sicer identificirali več fenolnih spojin kot v vodi ob procesu odstranjevanja lubja, saj je bila slednja razredčena.

V drugi hipotezi smo trdili, da temperatura vode vpliva na ekstrakcijo fenolnih spojin v vzorcu. To hipotezo lahko zavrnemo, saj v naši raziskavi opaznih odstopanj med ekstrahiranjem, ki so potekale v mrzli vodni kopeli, in ekstrahiranjem v vreli kopeli ni bilo. Za potrditev ali zavrnitev te hipoteze bi morali izvesti še več poskusov, tudi z drugimi topili, in identificirati še več doslej nepoznatih spojin.

Tretja hipoteza, ki smo jo preverjali, predvideva, da je v vzorcih, ki so bili dalj časa v vodni kopeli, več fenolnih spojin. To hipotezo lahko delno potrdimo, saj smo v etanolnih ekstraktih in ekstraktih z vrelo vodo identificirali več fenolnih spojin po 30 minutah ekstrakcije kot po dveh minutah ekstrakcije. Vendar v primeru vodnih in vodno-etanolnih ekstraktov ta hipoteza ne drži popolnoma, saj so bile posamezne fenolne spojine zastopane v približno v enakih koncentracijah po 30 minutah ekstrakcije kot po 2 minutah ekstrakcije oziroma je bilo povišanje koncentracij manjše od 10 %. Trajanje ekstrakcije v večini ni vplivalo na profil fenolnih spojin.

V naši raziskavi smo tudi dokazali, da lubje smreke vsebuje fenolne spojine z znanstveno potrjenim vplivom na zdravje. Te spojine imajo velik potencial za industrijsko ekstrakcijo iz lubja, s katero bi zmanjšali neugodni vpliv lesne industrije na okolje. Danes namreč lubje večinoma uporabljamo samo za pridobivanje energije.

Industrija celuloze in papirja se je v zadnjih letih zelo spremenila in postala veliko bolj »ozaveščena« glede vpliva na okolje. V ta namen danes potekajo različne »dejavnosti«, od so kroženje vode v predelovalnih procesih lesa, čiščenje odpadne vode in skrb za manjše izpuste v okolje. Tudi tu je mogoč korak naprej, da bi pred sežiganjem iz vode in lubja ekstrahirali uporabne spojine. V prihodnosti bi bile torej smiselne dodatne raziskave, da bi zmanjšali izjemno neugoden vpliv industrije celuloze in papirja na okolje.

7 LITERATURA IN VIRI

Abram V., Žlender B., Gašperlin L. 2000. Antioksidativno delovanje flavonoidov. *Antioksidanti v živilstvu* 20: 23–32.

Albaayit S.F., Abba Y., Rasedee A., Abdullah N. 2015. Effect of *Clausena excavata* Burm. f. (Rutaceae) leaf extract on wound healing and antioxidant activity in rats. *Drug Design, Development and Therapy* 9: 3507–3518.

Allen L, Back E. 2000. Pitch control, wood resin and deresination. Tappi Press.

Ambika S., Chauhan S. 2014. Activity-guided isolation of antioxidants from the leaves of *Terminalia arjuna*. *Natural Product Research* 28: 760–763.

Andersen O. M., Markham K. R. 2005. *Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications* (1st Edition).

Anderson J., Berthod A., Pino V., Stalcup A. M. 2015. *Analytical separation science*, 5 volume set (Vol. 5). John Wiley & Sons.

Anslem E. O., Oluighbo S. N. 2012. Mitigating the impact of climate change through waste recycling. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 4(8):776–781.

API. 1992. Report on the use of pulping and bleaching chemicals in the US pulp and paper industry. New York: American Paper Institute.

Avşar E., Demirer G. N. 2008. Cleaner production opportunity assessment study in SEKA Balıkesir pulp and paper mill. *Journal of Cleaner Production* 16(4): 422–431.

Bajpai P. 2010. *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*. Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper.

Bajpai P. 2015. *Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry*.

Balasundram N., Sundram K., Samman S. 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry* 99(1): 191–203.

Belščak–Cvitanović A., Durgo K., Huđek A., Bačun–Družina V., Komes, D. 2018. Overview of polyphenols and their properties. *Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications*.

Berry R. M., Fleming B. I., Voss R. H., Luthe C. E., Wrist, P. E. 1989. Toward preventing the formation of dioxins during chemical pulp bleaching. *Pulp & Paper Canada* 90(8): 48–58.

Bloknina O., Virolainen S., Fagerstedt K.V. 2003. Antioxidants, Oxidative Damage and Oxygen Deprivation Stress: A Review. *Annals of Botany* 91: 179–194.

Bocalandro C., Sanhueza V., Gómez–Caravaca A.M., González–Álvarez J., Fernández K., Roeckel M., Rodríguez–Estrada M.T. 2012. Comparison of the composition of *Pinus radiata* bark extracts obtained at bench–and pilot–scales. *Industrial Crops and Products* 38: 21–26.

Brusotti G., Andreola F., Sferrazza G., Grisoli P., Merelli A., della Cuna F.R., Calleri E., Nicotera G., Pierimarchi P., Serafino A. 2015. In vitro evaluation of the wound healing activity of *Drypetes klainei* stem bark extracts. *Journal of Ethnopharmacology* 175: 412–421.

Caldwell M.M., Ballaré C.L., Bornman J.F., Flint S.D., Bjorn L.O., Teramura A.H., Kulandaivelu G., Tevini M. 2003. Terrestrial ecosystems, increased solar ultraviolet radiation and interactions with other climatic change factors. *Photochemical Photobiological Sciences* 2: 29–38.

Caretto S., Linsalata V., Colella G., Mita G., Lattanzio V. 2015. Carbon fluxes between primary metabolism and phenolic pathway in plant tissues under stress. *International Journal of Molecular Sciences* 16(11): 26378–26394.

CEPI: Confederation Of European Paper Industries. KEY STATISTICS 2019: European pulp and paper industry.

Chahal A., Ciolkosz D. 2019. A review of wood–bark adhesion: Methods and mechanics of debarking for woody biomass. *Wood and Fiber Science* 51(3): 288–299.

Chen G., Li X., Saleri F., Guo, M. 2016. Analysis of flavonoids in *Rhamnus davurica* and its antiproliferative activities. *Molecules* 21(10): 1–14.

Chew K., Khoo M., Ng S., Thoo Y., Aida W.W., Ho C. 2011 Effect of ethanol concentration, extraction time and extraction temperature on the recovery of phenolic compounds and antioxidant capacity of *Orthosiphon stamineus* extracts. *International Food Research Journal* 18(4): 1427–1435.

Co M, Fagerlund A, Engman L, Sunnerheim K, Sjöberg P, Turner C. 2012. Extraction of antioxidants from spruce (*Picea abies*) bark using eco-friendly solvents. *Phytochemical Analysis* 23: 1–11.

Comandini P., Lerma-García M.J., Simó-Alfonso E.F., Toschi T.G. 2014. Tannin analysis of chestnut bark samples (*Castanea sativa* Mill.) by HPLC–DAD–MS. *Food Chemistry* 157: 290–295.

Counet C., Callemien D., Collin, S. 2006. Chocolate and cocoa: New sources of trans-resveratrol and trans-piceid. *Food Chemistry* 98(4): 649–657.

Creative Proteomics. Dostopno na: <https://www.creative-proteomics.com/pronalyse/the-principle-of-high-performance-liquid-chromatography-hplc.htm> (18. 10. 2021).

Crozier A., Jaganath I. B., Clifford, M. N. 2009. Dietary phenolics: Chemistry, bioavailability and effects on health. *Natural Product Reports* 26(8): 1001–1043.

Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta.

da Silva A. A., do Nascimento E. S. P., Cardoso D. R., Franco D. W. 2009. Coumarins and phenolic fingerprints of oak and Brazilian woods extracted by sugarcane spirit. *Journal of separation science* 32(21): 3681–3691.

de Camargo A. C., da Silva Lima R. 2019. A perspective on phenolic compounds, their potential health benefits, and international regulations: The revised Brazilian normative on food supplements. *Journal of Food Bioactives*, 7.

De Hoffmann E. 1996. Tandem mass spectrometry: a primer. *Journal of mass spectrometry* 31(2): 129–137.

Del Rio D., Rodriguez-Mateos A., Spencer J. P. E., Tognolini M., Borges G., Crozier, A. 2013. Dietary (poly)phenolics in human health: Structures, bioavailability, and evidence of protective effects against chronic diseases. *Antioxidants and Redox Signaling* 18(14): 1818–1892.

Destandau E., Charpentier J.P., Bostyn S., Zubrzycki S., Serrano V., Seigneuret J. M., Breton C. 2016. Gram-scale purification of dihydrorobinetin from *Robinia pseudoacacia* L. wood by centrifugal partition chromatography. *Separations* 3: 23.

Ding F., Ibrahim F., Gagné P. 2012. MPC based ring debarking process optimization. 25th IEEE Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering (CCECE).

Dixon R.A., Paiva N.L. 1995. Stress-induced phenylpropanoid metabolism. *Plant Cell* 7(7): 1085–1097.

Downard K. 2007. Mass spectrometry: a foundation course. Royal Society of Chemistry.

Droge W. 2002. Free radicals in the physiological control of cell function. *Physiological Reviews* 82(1): 47–95.

Działo M., Mierziak J., Korzun U., Preisner M., Szopa J., Kulma A. 2016. The potential of plant phenolics in prevention and therapy of skin disorders. *International journal of molecular sciences* 17(2): 160.

Elsadig Karar M. G., Kuhnert N. 2015. UPLC–ESI–Q–TOF–MS/MS Characterization of Phenolics from *Crataegus monogyna* and *Crataegus laevigata* (Hawthorn) Leaves, Fruits and their Herbal Derived Drops (Crataegutt Tropfen). *Journal of Chemical Biology & Therapeutics* 01(02): 1–23.

Enkhtaivan G., John K.M., Ayyanar M., Sekar T., Jin K. J., Kim D.H. 2015. Anti-Influenza (H1N1) potential of leaf and stem bark extracts of selected medicinal plants of South India. *Saudi Journal of Biological Sciences* 22(5): 532–538.

Environmental Paper Network. 2002. A common vision for transforming the paper industry: striving for environmental and social sustainability.

Farber J. L. 1994. Mechanisms of cell injury by activated oxygen species. *Environmental Health Perspectives* 102 (Suppl 10): 17–24.

Fiehn O. 2002. Metabolomics — the link between genotypes and phenotypes. *Functional Genomics*, 155–171.

Field J. A., Leyendeckers M. J. H., Sierra Alvarez R., Lettinga G., Habets L. H. A. 1988. The methanogenic toxicity of bark tannins and the anaerobic biodegradability of water soluble bark matter. *Water Science and Technology* 20(1): 219–240.

Francezon N., Meda N. S. B. R., Stevanovic T. 2017. Optimization of bioactive polyphenols extraction from *Picea mariana* bark. *Molecules* 22(12): 2118.

Frei B. 1997. Reactive oxygen species and antioxidant vitamins. Linus Pauling Institute. Oregon State University.

G-biosciences. Dostopno na: https://www.gbiosciences.com/Bioassays/DPPH_Antioxidant_Assay (18. 10. 2021).

García-Pérez M. E., Royer M., Herbette G., Desjardins Y., Pouliot R., Stevanovic T. 2012. *Picea mariana* bark: A new source of trans-resveratrol and other bioactive polyphenols. *Food Chemistry* 135(3): 1173–1182.

Gavrilov T., Stankevich T., Anpilogova O., Kolesnikov G., Chernyaev L. A. 2016. Debarking waste processing: a systematic review. *Resources and Technology* 3(13): 71–77.

Gielen D., Tam C. 2006. Energy use, technologies and CO₂ emissions in the the pulp and paper industry (October): 1–18.

Goula A. M. 2013. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil–Kinetic modeling. *Journal of Food Engineering* 117(4): 492–498.

Gozd in gozdarstvo. Dostopno na: <https://www.gozd-les.com/slovenski-gozdovi/drevesa/smreka> (9. 8. 2021).

Grobbelaar F.R., Manyuchi K.T. 2000. Eucalypt debarking: An international overview with a Southern African perspective. *Forest Engineering Southern Africa*.

Gross J. H. 2017. Mass spectrometry: a textbook. Third Edition. Springer Science & Business Media.

Gupta M.L., George D.L., Bedane G.M. 2015. Improving latex extraction technology by debarking guayule. RIRDC Publication No. 15/039. Rural Industries Research and Development Corporation, Australian Government. Charles Sturt University.

Harborne J. B., Simmonds N. W. 1964. *Biochemistry of Phenolic Compounds*, Academic Press, London, pp 101.

Harborne J. B. 1973. Phenolic Compounds. *Phytochemical Methods* 33–88.

Harkin J. M., Rowe J. W. 1971. Bark and its possible uses. (Research note FPL, 091). US Department of Agriculture, Forest Products Laboratory.

Harman D. 1956. Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry. *Journal of Gerontology* 11(3): 298–300.

Hartsough B., Spinelli R., Pottle S., Klepac, J. 2000. Fiber recovery with chain flail delimbing/debarking and chipping of hybrid poplar. *Journal of Forest Engineering* 11(2): 59–68.

Hedenström E., Fagerlund Edfeldt A., Edman M., Jonsson B. G. 2016. Resveratrol, piceatannol, and isorhapontigenin from Norway spruce (*Picea abies*) debarking wastewater as inhibitors on the growth of nine species of wood-decaying fungi. *Wood Science and Technology* 50(3): 617–629.

Heldt H. W. 1997. *Plant biochemistry and molecular biology*. Oxford University Press.

Huang H., Chen G., Lu Z., Zhang J., Guo, D. A. 2010. Identification of seven metabolites of oxyresveratrol in rat urine and bile using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Biomedical Chromatography* 24(4): 426–432.

Huang J. T., Cheng Y. Y., Lin L. C., Tsai, T. H. 2017. Structural Pharmacokinetics of Polymethoxylated Flavones in Rat Plasma Using HPLC–MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 65(11): 2406–2413.

Inštitut Jožef Stefan: Oddelek – Center za masno spektrometrijo. Dostopno na: <https://www.ijs.si/ijsw/Center%20za%20masno%20spektrometrijo/Desno> (18. 10. 2021).

Isokangas A., Laitinen O., Hyvonen A., Leiviska K. 2006. The study of mechanical abrasion of logs in tumble debarking pilot drum. In Conference paper. University of Oulu, Finland.

Jang G. H., Kim H. W., Lee M. K., Jeong S. Y., Bak A. R., Lee D. J., Kim J. B. 2018a. Characterization and quantification of flavonoid glycosides in the *Prunus* genus by UPLC–DAD–QTOF/MS. *Saudi Journal of Biological Sciences* 25(8): 1622–1631.

Jang J. Y., Shin H., Lim J. W., Ahn J. H., Jo Y. H., Lee K. Y., Hwang B. Y., Jung S. J., Kang S. Y., Lee M. K. 2018b. Comparison of antibacterial activity and phenolic constituents of bark, lignum, leaves and fruit of *Rhus verniciflua*. *PLoS One* 13(7), e0200257.

Kähkönen M. P., Hopia A. I., Vuorela H. J., Rauha J. P., Pihlaja K., Kujala T. S., Heinonen, M. 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(10): 3954–3962.

Kalogianni A. I., Lazou T., Bossis I., Gelasakis, A. I. 2020. Natural phenolic compounds for the control of oxidation, bacterial spoilage, and foodborne pathogens in meat. *Foods* 9(6): 1–28.

Kang N. J., Shin S. H., Lee H. J., Lee, K. W. 2011. Polyphenols as small molecular inhibitors of signaling cascades in carcinogenesis. *Pharmacology and Therapeutics* 130(3): 310–324.

Karna K. K., Choi B. R., You J. H., Shin Y. S., Cui W. S., Lee S. W., Kim J. H., Kim C. Y., Kim H.K., Park, J. K. 2019. The ameliorative effect of monotropein, astragaloside, and spiraeoside on oxidative stress, endoplasmic reticulum stress, and mitochondrial signaling pathway in varicocelized rats. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 19(1): 1–13.

Kemppainen K., Siika-aho M., Pattathil S., Giovando S., Kruus K. 2014. Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars. *Industrial Crops and Products* 52: 158–168.

Keshari A.K., Kumar G., Kushwaha P.S., Bhardwaj M., Kumar P., Rawat A., Kumar D., Prakash A., Ghosh B., Saha S. 2016. Isolated flavonoids from *Ficus racemosa* stem bark possess antidiabetic, hypolipidemic and protective effects in albino wistar rats. *Journal of Ethnopharmacology* 181: 252–262.

Kim D. O., Lee K. W., Lee H. J., Lee C. Y. 2002. Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolic phytochemicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(13): 3713–3717.

Kindsigo M., Kallas J. 2009. Wet oxidation of debarking water: Changes in lignin content and biodegradability. *Environmental Chemistry Letters* 7(2): 121–126.

Klemenčič B. 2017. Antioksidativna učinkovitost rženega slada. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta.

Kubler H. 1990. Natural loosening of the wood/bark bond: A review and synthesis. *Forest Products Journal* 40(4): 25–31.

Larson R. A. 1988. The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry* 27(4): 969–978.

Lattanzio V., Kroon P.A., Quideau S., Treutter D. 2008. Plant phenolics – secondary metabolites with diverse functions. *Recent Advances in Polyphenol Research* 1: 1–35.

Lattanzio V. 2013. Phenolic Compounds: Introduction 50. *Natural Products*: 1543–1580.

Lazar L., Talmaciu A. I., Volf I., Popa V. I. 2016. Kinetic modeling of the ultrasound-assisted extraction of polyphenols from *Picea abies* bark. *Ultrasonics Sonochemistry* 32: 191–197.

Ledakowicz S., Michniewicz M., Jagiella A., Stufka-Olczyk J., Martynelis M. 2006. Elimination of resin acids by advanced oxidation processes and their impact on subsequent biodegradation. *Water Research* 40(18): 3439–3446.

Lewandowska U., Szewczyk K., Hrabec E., Janecka A., Gorlach S. 2013. Overview of metabolism and bioavailability enhancement of polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61(50): 12183–12199.

Li Z., Jiang H., Xu C., Gu L. 2015. A review: Using nanoparticles to enhance absorption and bioavailability of phenolic phytochemicals. *Food Hydrocolloids* 43: 153–164.

Lin L. Z., Sun J., Chen P., Monagas M. J., Harnly J. M. 2014. UHPLC–PDA–ESI/HRMS n profiling method to identify and quantify oligomeric proanthocyanidins in plant products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(39): 9387–9400.

Maldini M., Sosa S., Montoro P., Giangaspero A., Balick M. J., Pizza C., Della Loggia R. 2009. Screening of the topical anti-inflammatory activity of the bark of *Acacia cornigera*

Willdenow, *Byrsonima crassifolia* Kunth, *Sweetia panamensis* Yakovlev and the leaves of *Sphagneticola trilobata* Hitchcock. *Journal of Ethnopharmacology* 122(3): 430–433.

McCord J.M. 2000. The evolution of free radicals and oxidative stress. *The American Journal of Medicine* 108(8): 652–659.

McMaster M. C. 2007. *HPLC: a practical user's guide*. John Wiley & Sons.

Meszaros E., Jakab E., Varhegyi G. 2007. TG/MS, Py–GOMS and THM–GIC/MS study of the composition and thermal behavior of ex–tractive components of *Robinia pseudoacacia*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79(1–2): 61–70.

Meyer V.R. 2005. *High–Performance Liquid Chromatography (HPLC). Practical Methods in Cardiovascular Research* (pp. 661–685). Springer, Berlin, Heidelberg.

Miklavčič Višnjevec A., Baker P. W., Peeters K., Schwarzkopf M., Krienke D., Charlton A. 2021. HPLC–DAD–qTOF compositional analysis of the phenolic compounds present in crude tomato protein extracts derived from food processing. *Molecules* 26(21), 6403.

Miklavčič Višnjevec A., Baker P., Charlton A., Preskett D., Peeters K., Tavzes Č., Kramberger K., Schwarzkopf M. 2021. Developing an olive biorefinery in Slovenia: analysis of phenolic compounds found in olive mill pomace and wastewater. *Molecules* 26(1), 7.

Molyneux P. 2004. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 26(2): 211–219.

Multia E. 2018. Potential and utilization of water extracts from spruce bark. Master thesis, Aalto University.

Nakabayashi R., Saito K. 2015. Integrated metabolomics for abiotic stress responses in plants. *Current Opinion in Plant Biology* 24: 10–16.

Nichols J.A., Katiyar S.K. 2010. Skin photoprotection by natural polyphenols: anti–inflammatory, antioxidant and DNA repair mechanisms. *Archives of Dermatological Research* 302: 71–83.

Northern Woodlands. Dostopno na: https://northernwoodlands.org/articles/article/peeling_logs (10. 12. 2021).

Olajuyigbe O. O., Afolayan A. J. 2011. Phenolic content and antioxidant property of the bark extracts of *Ziziphus mucronata* Willd. subsp. *mucronata* Willd. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 11(1): 1–8.

Pandey K. B., Rizvi S. I. 2009a. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2(5): 270–278.

Pandey K., Rizvi S. 2009b. Current Understanding of Dietary Polyphenols and their Role in Health and Disease. *Current Nutrition & Food Science* 5(4): 249–263.

Panzella L. 2020. Natural phenolic compounds for health, food and cosmetic applications. *Antioxidants* 9(5).

Pawar S.S., Dasgupta D. 2018. Quantification of phenolic content from stem–bark and root of *Hugonia mystax* Linn. using RP–HPLC. *Journal of King Saud University–Science* 30(3): 293–300.

Pereira D., Valentão P., Pereira J., Andrade P. 2009. Phenolics: From chemistry to biology. *Molecules* 14(6): 2202–2211.

Persson T., Jönsson A. S. 2010. Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water: influence of operating conditions. *Chemical Engineering Research and Design* 88(12): 1548–1554

Pham–Huy L. A., He H., Pham–Huy C. 2008. Free radicals, antioxidants in disease and health. *International Journal of Biomedical Science : IJBS* 4(2): 89.

Poole C. F., Poole S. K. 1991. *Chromatography Today*. Elsevier.

Poljanšek I., Vek V., Oven P. 2015. Razvoj metode za HPLC–analizo izbranih fenolnih spojin lesa. *Acta Silvae et Ligni* 108: 11–17.

Quideau S., Deffieux D., Douat–Casassus C., Pouységu L. 2011. Plant polyphenols: Chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* 50(3): 586–621.

Reinstaller A. 2005. Policy entrepreneurship in the co-evolution of institutions, preferences, and technology. Comparing the diffusion of totally chlorine free pulp bleaching technologies in the US and Sweden. *Research Policy* 34(9): 1366–1384.

Rice–Evans C. A., Miller N. J., Paganga G. 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science* 2(4): 152–159.

Rodrigues F., de la Luz Cádiz–Gurrea M., Nunes, M. A., Pinto, D., Vinha, A. F., Linares, I. B., Oliveira M. B. P. P., Carretero, A. S. 2018. Cosmetics. Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications (pp. 393–427). Woodhead Publishing.

Santos S. A., Freire C. S., Domingues M. R. M., Silvestre A. J., Neto C. P. 2011. Characterization of phenolic components in polar extracts of *Eucalyptus globulus* Labill. bark by high–performance liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry* 59(17): 9386–9393.

Santos S.A., Villaverde J.J., Freire C.S., Domingues M.R.M., Neto C.P., Silvestre A.J. 2012. Phenolic composition and antioxidant activity of *Eucalyptus grandis*, *E. urograndis* (*E. grandis* x *E. urophylla*) and *E. maidenii* bark extracts. *Industrial Crops and Products* 39: 120–127.

Sanz M., Fernández de Simón B., Esteruelas E., Muñoz Á. M., Cadahía E., Hernández T., Estrella I., Pinto E. 2011. Effect of toasting intensity at cooperage on phenolic compounds in *Acacia* (*Robinia pseudoacacia*) heartwood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(7): 3135–3145.

Scalbert A., Manach C., Morand C., Rémésy C., Jiménez L. 2005. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 45(4): 287–306.

Scalbert A., Williamson G. 2000. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *The Journal of Nutrition* 130(8): 2073S–2085S.

Scheidemann P., Wetzel A. 1997. Identification and characterization of flavonoids in the root exudate of *Robinia pseudoacacia*. *Trees* 11(5): 316–321.

Sergent T., Kohnen S., Jourez B., Beauve C., Schneider Y. J., Vincke C. 2014. Characterization of black locust (*Robinia pseudoacacia* L.) heartwood extractives: identification of resveratrol and piceatannol. *Wood Science and Technology* 48(5): 1005–1017.

Shahidi F., Zhong Y. 2015. Measurement of antioxidant activity. *Journal of functional foods* 18: 757–781.

Sharma N. 2014. Free radicals, antioxidants and disease. *Biology and Medicine* 6(3): 1–6.

Shen J., Kaur I., Baktash M.M., He Z., Ni Y. 2013. A combined process of activated carbon adsorption, ion exchange resin treatment and membrane concentration for recovery of dissolved organics in prehydrolysis liquor of the kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource Technology* 127: 59–65.

Simons R., Vincken J. P., Roidos N., Bovee T. F. H., Van Iersel M., Verbruggen M. A., Gruppen, H. 2011. Increasing soy isoflavonoid content and diversity by simultaneous malting and challenging by a fungus to modulate estrogenicity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(12): 6748–6758.

Sjostrom, E. 1993. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Gulf professional publishing.

Skrøppa T. 2003. EUFORGEN Technical Guidelines for genetic conservation and use for Norway spruce (*Picea abies*). International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy.

Spigoni V., Mena P., Fantuzzi F., Tassott M., Brighenti F., Bonadonna R. C., Del Rio D., Dei Cas A. 2017. Bioavailability of bergamot (*Citrus bergamia*) flavanones and biological activity of their circulating metabolites in human pro-angiogenic cells. *Nutrients* 9(12): 1328.

Stephens W.E. 1946. A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion. *Physical Review* 69: 691.

Talmaciu A. I., Ravber M., Volf I., Knez Ž., Popa V. I. 2016. Isolation of bioactive compounds from spruce bark waste using sub- and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids* 117: 243–251.

Tamashiro Filho P., Olaitan B.S., de Almeida D.A.T., da Silva Lima J.C., Marson-Ascêncio P.G., Ascêncio S.D., Rios-Santos F., de Oliveira Martins D.T. 2012. Evaluation of antiulcer activity and mechanism of action of methanol stem bark extract of *Lafoensia pacari* (Lytraceae) in experimental animals. *Journal of Ethnopharmacology* 144(3): 497–505.

Tanase C., Cosarcă S., Muntean D. L. 2019. A critical review of phenolic compounds extracted from the bark of woody vascular plants and their potential biological activity. *Molecules* 24(6): 1182.

Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C. F. 2001. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology* 77: 275–286.

Thompson M. A., Sturos J. A. 1991. Performance of a portable chain flail delimber/debarker processing Northern hardwoods (Vol. 297). U.S. Department of Agriculture, Forest Service, North Central Forest Experiment Station.

Tlais A. Z. A., Fiorino G. M., Polo A., Filannino P., Cagno R. Di. 2020. High-value compounds in fruit, vegetable and cereal byproducts: An overview of potential sustainable reuse and exploitation. *Molecules* 25(13): 2987.

Toepfer K. 2002. Keynote address. In: UNEP's 7th international high level seminar on cleaner production, 29–30 April 2002.

Torelli N. 1990. Les in skorja – slovar strokovnih izrazov. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta.

Välimaa A. L., Honkalampi-Hämäläinen U., Pietarinen S., Willför S., Holmbom B., von Wright A. 2007. Antimicrobial and cytotoxic knotwood extracts and related pure compounds and their effects on food-associated microorganisms. *International Journal of Food Microbiology* 115(2): 235–243.

Valko M., Morris H., Cronin M. T. D. 2005. Metals, toxicity and oxidative stress. *Current Medicinal Chemistry* 12(10): 1161–1208.

Valko M., Rhodes C. J., Moncol J., Izakovic M., Mazur M. 2006. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions* 160(1): 1–40.

Vázquez G., Fontenla E., Santos J., Freire M.S., González-Álvarez J., Antorrena G. 2008. Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) shell and Eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts. *Industrial Crops and Products* 28(3): 279–285.

Vek V., Vivod B., Poljanšek I., Oven P. 2019. Vsebnost ekstraktivov v skorji in lesu robinije (*Robinia pseudoacacia* L.). *Acta Silvae et Ligni* 119: 13–25.

Vermerris W., Nicholson R. 2006. Families of phenolic compounds and means of classification. *Phenolic Compound Biochemistry*. (pp. 1–34). Dordrecht: Springer Netherlands.

Waksmundzka-Hajnos M., Sherma J. 2010. High performance liquid chromatography in phytochemical analysis. CRC Press.

Wang J., Sun B., Cao Y., Tian Y., Li X. 2008. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran. *Food chemistry* 106(2): 804–810.

Watson W. F., Twaddle A. A., Hudson J. B. 1993. Review of chain flail delimbing–debarking. *Journal of forest engineering* 4(2): 37–52.

Wikipedia. Dostopno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Picea_abies (10. 8. 2021).

Willcox J. K., Ash S. L., Catignani G. L. 2004. Antioxidants and prevention of chronic disease. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 44(4): 275–295.

Williamson G., Holst B. 2008. Dietary reference intake (DRI) value for dietary polyphenols: are we heading in the right direction? *British Journal of Nutrition* 99: S55–S58.

Wu S., Chappell J. 2008. Metabolic engineering of natural products in plants; tools of the trade and challenges for the future. *Current Opinion in Biotechnology* 19(2): 145–152.

Wu F. P., Liu L. H., Jin P., Pu H., Yao Z. F., Cai W. 2019. Determination of metabolites of phloretin in rats using UHPLC–LTQ–Orbitrap mass spectrometry. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 18(10): 2167–2173.

Young I., Woodside J. 2001. Antioxidants in health and disease. *Journal of Clinical Pathology* 54(3): 176–186.

Zengin G., Aumeeruddy M. Z., Diuzheva A., Jekő J., Cziáky Z., Yıldızıtugay A., Yıldızıtugay E., Mahomoodally M. F. 2019. A comprehensive appraisal on *Crocus chrysanthus* (Herb.) Herb. flower extracts with HPLC–MS/MS profiles, antioxidant and

enzyme inhibitory properties. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 164: 581–589.

Zhang B., Cai J., Duan C. Q., Reeves M. J., He F. 2015. A review of polyphenolics in oak woods. *International journal of molecular sciences* 16(4): 6978–7014.

Zhao C., Liu Y., Cong D., Zhang H., Yu J., Jiang Y., Ciu X., Sun J. 2013. Screening and determination for potential α -glucosidase inhibitory constituents from *Dalbergia odorifera* T. Chen using ultrafiltration–LC/ESI–MSn. *Biomedical Chromatography* 27(12): 1621–1629.

Zhong X., Guo J., Wang L., Luo D., Bei W., Chen Y., Yan K., Peng J. 2012. Analysis of the constituents in rat serum after oral administration of Fufang Zhenzhu Tiaozhi capsule by UPLC–Q–TOF–MS/MS. *Chromatographia* 75(3): 111–129.

Zule J., Kozjan G. 2008. Polifenoli v različnih vrstah macesna (*Larix spp.*) Zbornik gozdarstva in lesarstva (86): 51–58.

PRILOGE

PRILOGA A: Identificirane spojine v vzorcih vode.

VZOREC	IME FORMULA RT	MASA, TGT MASA	DIFF (ppm)	m/z	SIGNAL	ZNANI FRAG.	NAJDENI FRAG.	SIGNAL
1.1 KAUIL	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,4	192,0628 192,0634	-3,2	191,0556	87901	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,037 111,046 93,0335 87,0085 85,029	84,89 60,59 134,35 218,53 1195,01
	klorogenska kislina <chem>C16H18O9</chem> 2,217	354,0925 354,0951	-7,43	413,1028	3581	191	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 4,325	138,0309 138,0317	-5,49	137,0237	11898	/	93,0348 137,0252 136,8605	807,53 172,82 34,72
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,803	154,0254 154,0266	-7,54	153,0182	2654	153, 109	153,0184 109,0282	22,5 451,43
	siringaldehi d <chem>C9H10O4</chem> 4,844	182,0572 182,0579	-4,1	181,05	5958	181, 166, 151	181,0471 151,0395	187,72 528,79
	p- hidroksiben zaldehyd <chem>C7H6O2</chem> 4,844	122,036 122,0368	-6,15	181,05	5958	/	151,0395 133,0285 105,0346	528,79 448,81 423,7
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,994	154,0258 154,0266	-5,31	153,0185	15020	153, 109	153,0185 109,0289	344,29 1886,01
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,976	138,0309 138,0317	-5,81	137,0236	11931	/	137,0234 136,0184 81,035	2396,24 138,93 85,64
	katehin <chem>C15H14O6</chem> 6,175	290,0793 290,079	1,02	289,0713	7042	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0691 245,081 205,0508 179,033* 125,0231 109,0305	1064,32 144,78 82,57 93,85 59,29 72,5

	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,175	194,0575 194,0579	-2,24	193,05	12483	193, 178, 149, 134	193,0455 178,0258 149,0582 134,0375	215,94 236,14 192,4 434,66
	oksiresverat rol $C_{14}H_{12}O_4$ 6,175	244,0731 244,0736	-2,03	289,0714	10406	225, 199, 157, 133, 115	/	/
	vanilin $C_8H_8O_3$ 6,738	152,0462 152,0473	-7,69	151,039	3124	151, 137, 136, 123, 108, 107	151,0382 136,0135 108,0189 106,9917	591,17 113,71 97,19 94,78
	(E)- oksiresverat rol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 7,189	406,1263 406,1264	-0,17	405,119	94171	/	243,0651 201,0549 159,0427	6528,51 586,49 227,41
	p- kumarinska kislina $C_9H_8O_3$ 7,839	164,0467 164,0473	-3,95	163,0395	12618	163, 119, 94	163,0378 119,0494	431,64 3046,17
	transresvera trol $C_{14}H_{12}O_3$ 7,954	228,0776 228,0786	-4,69	227,0704	5513	/	227,0713 185,0587 143,0493	684,59 511,42 273,91
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,967	436,1369 436,1369	-0,19	435,1296	54279	273	/	/
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,28	304,0578 304,0583	-1,76	303,0507	5260	303, 285	303,0441 285,0383	222,36 493,48
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,19	478,1106 478,1111	-1,18	477,1038	2422	315	314,7444	29,16
	sekoizolaric iresinol $C_{20}H_{26}O_6$ 9,555	362,172 362,1729	-2,64	361,1649	3961	/	44,9975 165,0538 122,0369	284,05 237,01 129,56
1.2 KAUIL	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 1,26	288,0612 288,0634	-7,61	333,0592	3624	109	/	/

	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,405	192,0627 192,0634	-3,56	191,0555	84078	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0065 127,0386 111,0079 93,0349 87,0087 85,0296	115,47 167,67 426,74 82,38 104,35 301,38
	klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$ 2,231	354,0918 354,0951	-9,38	413,1031	4477	191	/	/
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,824	154,0254 154,0266	-7,78	153,0181	1930	153, 109	153,0167 109,0285	101,49 776,3
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,852	182,0571 182,0579	-4,56	181,0499	7121	181, 166, 151	181,0517 151,0393	245,19 593,29
	p- hidroksiben zaldehyd $C_7H_6O_2$ 4,852	122,0359 122,0368	-6,93	181,0499	7121	/	133,028 151,0393 105,0331	882,36 593,29 440,21
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 5,002	154,0258 154,0266	-5,29	153,0185	17389	153, 109	153,018 109,0279	464,89 1738,88
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,982	138,0308 138,0317	-6,32	137,0236	13319	/	137,0231 136,0164 108,0195	555,25 523,86 401,57
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,166	290,0785 290,079	-1,93	289,0713	9880	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0715 245,0761 203,0727 125,0284 109,0264	894,13 104 283,35 232,06 120,81
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,178	194,0572 194,0579	-3,44	193,05	13530	193, 178, 149, 134	193,051 178,025 149,0588 134,0357	224,19 574,07 166,25 324,24
	vanilin $C_8H_8O_3$ 6,739	152,0464 152,0473	-6,23	151,0391	2492	151, 137, 136, 123, 108, 107	151,0382 108,0214 106,9571	823,09 307,1 78,28
	oksiresverat rol $C_{14}H_{12}O_4$ 7,189	244,073 244,0736	-2,24	243,0658	6496	225, 199, 157, 133, 115	199,0755 157,0698 133,0228	76,64 54,72 53,05

	p-kumarinska kislina <chem>C9H8O3</chem> 7,845	164,0464 164,0473	-5,58	163,0391	7595	163, 119, 94	163,042 119,0496	359,77 4129,6
	transresveratrol <chem>C14H12O3</chem> 7,972	228,0777 228,0786	-4,07	227,0705	5911	/	227,0704 185,0628 183,0808	1882,68 395,29 150,68
	florizin <chem>C21H24O10</chem> 7,972	436,1368 436,1369	-0,42	435,1294	47385	273	/	/
	(E)-oksiresveratrol 3'O-b-D-glukozid <chem>C20H22O9</chem> 8,332	406,1263 406,1264	-0,22	465,1401	103876	/	257,0818 419,1334 465,14	2270,96 2203,82 133,9
	izorhamnetin-heksozid <chem>C22H22O12</chem> 9,189	478,1102 478,1111	-2,03	477,1035	2236	315	/	/
	sekoizolariciresinol <chem>C20H26O6</chem> 9,552	362,1721 362,1729	-2,41	361,1649	3523	/	44,9991 165,0535 121,0259	300,57 225,09 208,68
	kavna kislina <chem>C9H8O4</chem> 19,272	180,044 180,0423	9,85	239,0588	1758	179, 135	/	/
2.1 JAMIL	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,399	192,0626 192,0634	-3,87	191,0554	79247	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0376 111,0077 93,0339 87,0091 85,029	207,74 99,66 331,05 104,13 724,11
	protokatehinska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,192	154,0256 154,0266	-6,42	153,0182	1276	153, 109	153,0184 109,0261	77,03 361,45
	aldehid protokatehinske kisline <chem>C7H6O3</chem> 4,337	138,0308 138,0317	-6,37	137,0235	21077	/	93,0345 137,0247 65,0371	1063,94 65,54 34,63
	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,842	182,0568 182,0579	-6,09	181,0495	4463	181, 166, 151	181,0507 151,0385	87,59 420,72

	p- hidroksiben zaldehyd $C_7H_6O_2$ 4,842	122,0357 122,0368	-8,97	181,0495	3930	/	151,0385 133,0276 105,0323	420,72 360,91 358,35
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,991	154,0256 154,0266	-6,48	153,0184	22713	153, 109	153,0175 109,0282	444,55 2159,24
	p- kumarinska kislina $C_9H_8O_3$ 5,737	164,0465 164,0473	-5,14	163,0392	19948	163, 119, 94	163,0418 119,0499	209,03 1013,15
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,175	290,0785 290,079	-1,83	289,071	3650	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0706 205,06 203,0677 125,0194 109,0289*	555,01 63,03 121,34 92,29 88,07
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,175	194,0573 194,0579	-3,15	193,0501	15231	193, 178, 149, 134	193,0477 178,0256 149,0531 134,0367	161,4 251,66 125,47 312,83
	oksiresverat rol $C_{14}H_{12}O_4$ 7,193	244,0726 244,0736	-3,76	243,0652	4660	225, 199, 157, 133, 115	224,9772 199,041* 157,064	48,02 50,6 77,56
	(E)- oksiresverat rol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 7,193	406,1259 406,1264	-1,23	405,1186	100428	/	243,0655 405,1191 159,0461	9194,6 3429,62 128,1
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,964	436,1365 436,1369	-0,92	435,1293	56728	273	/	/
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,192	478,1112 478,1111	0,21	477,1037	3324	315	315,052	144,8
	spiraecozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,527	464,0946 464,0955	-1,91	463,0876	1649	301	301,0362	614,06
	sekoizolaric iresinol $C_{20}H_{26}O_6$ 9,554	362,1704 362,1729	-6,97	361,1644	1658	/	361,1634 165,0534 638,8505	238,39 56 50,13
	evgenol $C_{10}H_{12}O_2$ 13,239	164,0828 164,0837	-5,6	209,081	5704	163, 149, 147, 137	162,9532	109,67

	pahipodol $C_{18}H_{16}O_7$ 16,618	344,0889 344,0896	-2,19	343,0816	891	/	328,0605 259,0597 139,9049	295,12 259,56 100,73
2.2 JAMIL	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,401	192,0627 192,0634	-3,72	191,0554	83415	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0446 127,0362 111,0416 93,0291 87,0061 85,0272	72,18 77,37 65,5 86,61 67,39 369,93
	klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$ 2,235	354,0923 354,0951	-7,8	413,1031	6758	191	/	/
	galna kislina $C_7H_6O_5$ 3,164	170,0204 170,0215	-6,56	169,0129	1213	169, 154, 125, 124, 81, 79, 51	169,0091 125,0258 124,9627 81,17* 78,9805*	134,26 189,02 95,13 14,04 16
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,194	154,0251 154,0266	-9,53	153,018	1512	153, 109	153,021 109,031	122,82 573,01
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,341	138,0308 138,0317	-6,41	137,0236	22577	/	93,0345 137,0211 44,9993	1124,2 196,38 27,5
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,844	182,0566 182,0579	-7,08	181,0493	3609	181, 166, 151	181,0487 151,0405	212,2 466,07
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,992	154,0257 154,0266	-6,15	153,0184	24103	153, 109	153,0182 109,0288	682,17 2644,41
	izosakuranetin $C_{16}H_{14}O_5$ 5,275	286,0834 286,0841	-2,4	345,0984	2667	270, 243	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,994	138,0308 138,0317	-6,65	137,0235	7004	/	137,0233 108,0196 136,015	712,72 503,82 353,87
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,173	290,0785 290,079	-1,71	289,0712	4238	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0729 245,0808 203,0716 179,033* 125,0244* 109,0287*	1294,19 287,94 110,33 179,16 312,08 226,93

	oksiresveratrol $C_{14}H_{12}O_4$ 6,173	244,0729 244,0736	-2,69	289,0712	5595	225, 199, 157, 133, 115	199,0752	53,72
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,186	194,0572 194,0579	-3,53	193,05	16766	193, 178, 149, 134	193,0493 178,0269 149,0596 134,0371	338,82 310,39 92,84 549,71
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,968	436,1366 436,1369	-0,83	435,1294	63993	273	/	/
	transresveratrol $C_{14}H_{12}O_3$ 7,968	228,0779 228,0786	-3,18	227,0707	7797	/	227,0709 185,061 208,9728	2910,05 412,12 199,32
	(E)-oksiresveratrol 3'O-b-D-glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 8,323	406,1262 406,1264	-0,42	465,1401	102544	/	257,0811 419,1334 465,1404	2990,74 2463,22 179,03
	izorhamnetin-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,193	478,1114 478,1111	0,6	477,1041	3194	315	/	/
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,541	464,0946 464,0955	-1,84	463,0876	2123	301	301,0342	684,47
	sekoizolariciresinol $C_{20}H_{26}O_6$ 9,569	362,1716 362,1729	-3,79	361,1658	2349	/	361,1606 670,6691 325,0498	457,49 87,94 86,01
	evgenol $C_{10}H_{12}O_2$ 13,245	164,0827 164,0837	-6,33	209,0808	7159	163, 149, 147, 137	162,9519	92,94
	pahipodol $C_{18}H_{16}O_7$ 16,623	344,0887 344,0896	-2,58	343,0817	1484	/	343,079 274,8817 328,0455	206,8 127,05 48,02
3.1 KAUOL	p-hidroksibenaldehid $C_7H_6O_2$ 4,849	122,0356 122,0368	-9,4	181,0495	2248	/	105,0331 77,0412 92,9954	526,66 159,23 138,01
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,849	182,0566 182,0579	-6,96	181,0494	1832	181, 166, 151	151,0387	274,06
	protokatehinska kislina $C_7H_6O_4$ 4,987	154,0256 154,0266	-6,6	153,0184	2093	153, 109	153,0231 109,0305	130,35 484,48

	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 6,005	138,0307 138,0317	-7,29	137,0235	1903	/	136,013 137,0206 108,019	253,49 156,75 60,33
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 6,184	138,0304 138,0317	-9,3	137,0232	2031	/	93,0341 137,0211 118,9358	710,84 166,01 44
	proantociani din $C_{31}H_{28}O_{12}$ 6,734	592,1574 592,1581	-1,16	591,1512	2249	/	112,9824 545,1319 495,1886	367,19 344,1 93,76
	eribraedin B $C_{25}H_{26}O_4$ 8,796	390,1864 390,1831	8,42	449,2011	918	/	449,1906 929,7655 161,5691	101,64 66,57 47,37
	sekoizolaric iresinol $C_{20}H_{26}O_6$ 9,566	362,1711 362,1729	-4,94	361,1656	803	/	139,6988 361,1703 121,0271	124,09 73,64 43,22
	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 10,851	288,0624 288,0634	-3,38	287,0553	1545	109	/	/
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 19,916	194,0598 194,0579	9,86	239,0589	2033	193, 178, 149, 134	149,0079	120,74
3.2 KAUOL	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,328	138,0319 138,0317	1,47	137,0247	885	/	136,86 247,8875 52,4904	94,64 71,27 37,44
	siringaldehi d $C_9H_{10}O_4$ 4,852	182,0565 182,0579	-7,76	181,0493	2184	181, 166, 151	151,0383	140
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 5,003	154,0259 154,0266	-4,49	153,0187	2385	153, 109	153,0184 109,0284	246,02 556,27
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,994	138,0309 138,0317	-5,68	137,0237	2188	/	137,0249 118,9385 108,0165	621,55 104,53 68,59
	proantociani din $C_{31}H_{28}O_{12}$ 6,737	592,1561 592,1581	-3,25	591,1515	1663	/	112,9851 545,1339 815,4531	411,05 243,5 112,05

	evgenol C ₁₀ H ₁₂ O ₂ 7,342	164,0838 164,0837	0,44	209,0821	967	163, 149, 147, 137	162,9533 149,0617	128,42 72,8
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 7,562	594,1899 594,1949	-8,28	593,1825	573	/	959,8692 59,0147 547,1571	190,63 66,77 65
	(E)- oksiresverat rol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 9,035	406,1228 406,1264	-8,89	465,1364	965	/	465,1299 242,9177 433,0832	126,86 62,56 49
	fustin C ₁₅ H ₁₂ O ₆ 10,83	288,0633 288,0634	-0,44	287,056	1249	109	/	/
	sekoizolaric iresinol C ₂₀ H ₂₆ O ₆ 14,297	362,1696 362,1729	-9,22	361,1628	1629	/	293,1759 193,1599 221,1561	451,28 100,8 82,68
4.1 JAMOL	kininska kislina C ₇ H ₁₂ O ₆ 1,408	192,0627 192,0634	-3,47	191,0555	80450	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0381 127,0393 111,0047 93,0341* 87,0095 85,0285	82,19 62,89 71,32 275,16 47,47 168,37
	klorogenska kislina C ₁₆ H ₁₈ O ₉ 2,23	354,0922 354,0951	-8,12	413,1036	3535	191	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline C ₇ H ₆ O ₃ 4,328	138,0307 138,0317	-6,86	137,0235	11199	/	93,033 65,0411 91,0159	1253,26 35,92 26
	p- hidroksiben zaldehyd C ₇ H ₆ O ₂ 4,849	122,0356 122,0368	-9,6	181,0494	4233	/	133,0274 151,0387 105,0345	553,2 432,41 305,97
	siringaldehi d C ₉ H ₁₀ O ₄ 4,849	182,0567 182,0579	-6,43	181,0494	4233	181, 166, 151	181,0473 151,0387	169,43 432,41
	protokatehin ska kislina C ₇ H ₆ O ₄ 4,986	154,0257 154,0266	-5,84	153,0184	10159	153, 109	153,0182 109,029	428,16 1515,91

	dihidroksife nilocetna kislina $C_8H_8O_4$ 5,233	168,0406 168,0423	-9,71	167,0333	745	123	122,9463	77,78
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,176	194,057 194,0579	-4,71	193,0497	7847	193, 178, 149, 134	193,0497 178,026 149,0593 134,0381	47,8 340,46 73,81 270,51
	p- kumarinska kislina $C_9H_8O_3$ 7,855	164,0466 164,0473	-4,66	163,0394	3989	163, 119, 94	163,0395 119,0483	397,74 2555,46
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,976	436,1362 436,1369	-1,66	435,1289	3124	273	/	/
	(E)- oksiresverat rol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 8,342	406,1267 406,1264	0,71	465,1406	14945	/	419,1339 257,0791 465,1481	1085,66 1042,67 221,39
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 9,395	138,0309 138,0317	-5,94	137,0237	5549	/	93,0348 137,022 187,6556	1296,27 477,87 42,53
	sekoizolaric iresinol $C_{20}H_{26}O_6$ 9,573	362,1719 362,1729	-2,87	407,1697	961	/	361,1621 271,0504 51,6711	791,96 89,67 71,2
	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 10,843	288,0628 288,0634	-1,92	287,0556	7275	109	/	/
	evgenol $C_{10}H_{12}O_2$ 13,249	164,0828 164,0837	-5,48	209,081	8823	163, 149, 147, 137	162,9556	127,93
4.2 JAMOL	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,395	192,0626 192,0634	-4,32	191,0554	85888	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,046 127,0358 111,0336* 93,0343 87,0074 85,0298	131,75 92,24 36,6 311,81 213,78 507,91
	klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$ 2,223	354,0917 354,0951	-9,52	413,104	4236	191	/	/

	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,334	138,0309 138,0317	-5,82	137,0236	12278	/	93,0336 137,0235 65,0406	863,22 201,31 65,47
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,853	182,0568 182,0579	-6,24	181,0494	5012	181, 166, 151	181,0466 151,039	208,33 340,49
	p- hidroksiben zaldehyd $C_7H_6O_2$ 4,853	122,0356 122,0368	-9,68	181,0494	3966	/	105,0337 77,0386 133,0279	832,34 246,05 109,54
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 5,004	154,0258 154,0266	-5,36	153,0185	12744	153, 109	153,0183 109,0285	545,86 1893,03
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 6,003	138,031 138,0317	-5,35	137,0237	4940	/	137,0235 109,0264 987,6604	1533,74 80,72 45,12
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,179	194,0572 194,0579	-3,61	193,0499	10455	193, 178, 149, 134	193,0504 178,0255 149,0574 134,0373	92,84 212,81 35,55 392,96
	p- kumarinska kislina $C_9H_8O_3$ 7,842	164,0466 164,0473	-4,75	163,0395	3545	163, 119, 94	163,0405 119,049	430,03 2888,24
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,977	436,1371 436,1369	0,41	435,1293	3781	273	/	/
	(E)- oksiresverat rol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 8,341	406,1269 406,1264	1,16	465,1409	29088	/	257,0801 419,1335 465,1433	1661,28 1377,88 128,48
	sekoizolaric iresinol $C_{20}H_{26}O_6$ 9,569	362,1722 362,1729	-2	361,1656	1758	/	361,1598 44,9955 180,9171	1042,91 158,92 79,04
	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 10,837	288,0629 288,0634	-1,77	287,0558	8116	109	/	/
	evgenol $C_{10}H_{12}O_2$ 13,255	164,0831 164,0837	-4,06	209,0813	9317	163, 149, 147, 137	162,9539	74,68

Legenda: *Fragmente smo našli v različnih tabelah.

PRILOGA B: *Identificirane spojine v vzorcih lubja.*

VZOREC	IME FORMULA RT	MASA, TGT MASA	DIFF (ppm)	m/z	SIGNAL	ZNANI FRAG.	NAJDENI FRAG.	SIGNAL
1. MKV2	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,403	192,0626 192,0634	-4,05	191,0555	96138	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0435 127,038 111,039 93,0341 85,0292	61,6 113,93 56,89 61,27 267,37
	klorogenska kislina <chem>C16H18O9</chem> 2,235	354,0922 354,0951	-8,25	413,1028	2124	191	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 4,324	138,0308 138,0317	-6,34	137,0236	4234	/	123,0916 93,0309 292,4703	260,5 209,14 74,44
	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,847	182,0575 182,0579	-2,25	181,0501	2192	181, 166, 151	181,0499 151,0361	158,33 274,64
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,999	154,0255 154,0266	-7,31	153,0182	7496	153, 109	153,0176 109,0285	392,15 2202,31
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 6,003	138,031 138,0317	-4,74	137,0237	7721	/	137,0245 136,0127 108,0187	2049,19 141,04 97,01
	ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,174	194,0572 194,0579	-3,79	193,0497	8629	193, 178, 149, 134	193,0492 178,0276 149,0594 134,0347	29,5 205,04 46,74 438,46
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid <chem>C20H22O9</chem> 7,198	406,1268 406,1264	1,06	405,1197	100351	/	243,0655 159,0449 201,0552	4184,76 297,78 267,13
	florizin <chem>C21H24O10</chem> 7,974	436,1364 436,1369	-1,17	435,13	11720	273	273,076	32,89
	dihidrorobin etin <chem>C15H12O7</chem> 8,295	304,0577 304,0583	-1,85	303,0506	8279	303, 285	303,0518 285,0385	358,39 1381,19
	kvercitrin <chem>C21H20O11</chem> 9,051	448,1004 448,1006	-0,29	447,0927	4493	301	301,0362	378

	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,202	478,1116 478,1111	0,89	477,1043	1477	315	315,0483	27,03
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,54	464,0954 464,0955	-0,19	463,0881	4110	301	301,0342	800,77
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,746	594,1975 594,1949	4,39	593,1901	2483	/	593,1868 557,2491 153,3386	1084,2 65,06 59,61
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,869	462,1162 462,1162	-0,1	461,1086	2909	315	315,0481	45,05
	sekoizolarici resinol $C_{20}H_{26}O_6$ 14,28	362,1704 362,1729	-7,02	361,1634	1193	/	193,1622 249,1835 293,1721	344,04 119,26 73,01
2. MKV2	elagična kislina $C_{14}H_6O_8$ 1,206	302,0061 302,0063	-0,7	301,0017	1152	301, 283, 257, 229, 185, 173, 157, 146	301,0005	749,2
	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,396	192,0628 192,0634	-3,22	191,0556	85973	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0375 93,0341 87,0068 85,0296	64,65 134,24 119,88 715,61
	klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$ 2,221	354,093 354,0951	-6,02	413,1039	1678	191	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,669	138,0311 138,0317	-4,62	137,0239	1050	/	481,5142 93,0335 137,0275	179,43 88,51 78,76
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,848	182,0569 182,0579	-5,76	181,0496	1887	181, 166, 151	181,0476 151,0393	206,96 547,2
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,999	154,0259 154,0266	-4,7	153,0186	9052	153, 109	153,0175 109,0288	394,57 2176,33
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,99	138,031 138,0317	-5,38	137,0236	7757	/	137,0237 136,0151 108,0205	948,03 549 351,48

	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,165	194,0571 194,0579	-4,26	193,0498	6914	193, 178, 149, 134	193,0508 178,0244 149,0578 134,0357	137,5 203,41 142,96 285,23
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 7,194	406,1265 406,1264	0,33	405,1193	64077	/	243,066 201,0561 159,0446	2855,16 324,67 185,18
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,293	304,0576 304,0583	-2,27	303,0504	8149	303, 285	303,0501 285,0413	211,65 905,52
	kvercitrin $C_{21}H_{20}O_{11}$ 9,068	448,101 448,1006	0,93	447,094	2671	301	301,0317	101,79
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,205	478,1111 478,1111	0	477,1039	1499	315	315,0446	40,94
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,75	594,1964 594,1949	2,53	593,1886	2625	/	285,0377 125,0215 259,0593	271,01 191,02 134,73
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,873	462,1168 462,1162	1,24	461,1091	1888	315	315,0572	66,27
	sekoizolarici resinol $C_{20}H_{26}O_6$ 14,29	362,1708 362,1729	-6	361,1636	1490	/	193,1594 249,1827 293,1742	344,73 164,05 127,41
3. MKV5	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,407	192,0627 192,0634	-3,32	191,0556	83591	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0384 111,044 93,0348 87,007 85,0284	153,73 90,14 88,23 71,66 137,8
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,691	138,0311 138,0317	-4,27	137,0237	1597	/	343,2787 121,0735 137,0251	91,67 61,01 34,34
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,842	182,0569 182,0579	-5,68	181,0496	1454	181, 166, 151	151,0374	155,55
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,994	154,0257 154,0266	-6,16	153,0185	8777	153, 109	153,0179 109,029	425,74 1446,59

	dihidroksife nilocetna kislina $C_8H_8O_4$ 5,214	168,0416 168,0423	-4,12	167,0342	1000	123	122,942	13,08
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,984	138,0309 138,0317	-5,49	137,0237	8475	/	137,0228 136,0155 108,0188	755,87 510,44 376,9
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,172	194,0573 194,0579	-3,18	193,0499	6972	193, 178, 149, 134	193,0514 178,0268 149,0536 134,0333	175,85 222,46 13,89 221,55
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,971	436,1373 436,1369	0,9	435,1295	4557	273	/	/
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,292	304,0576 304,0583	-2,3	303,0505	6599	303, 285	303,0523 285,0398	401,32 1611,03
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 8,333	406,1261 406,1264	-0,62	465,14	32843	/	419,1333 257,0814 465,1428	1698,97 1609,35 184,36
	kvercitrin $C_{21}H_{20}O_{11}$ 9,056	448,1006 448,1006	0	447,0934	3118	301	301,0357	252,62
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,192	478,1106 478,1111	-1,03	477,1036	1404	315	315,051	41,79
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,751	594,1968 594,1949	3,33	593,1899	2491	/	593,187 555,2163 57,0373	1021,31 82,41 68,1
	sekoizolarici resinol $C_{20}H_{26}O_6$ 14,292	362,1702 362,1729	-7,65	361,1626	1310	/	193,1566 249,1852 293,1778	375,46 168,56 119,57
4. MKV5	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,403	192,0629 192,0634	-2,78	191,0557	93389	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0397 111,0476* 93,033 87,009 85,0301	251,27 43,99 188,71 79,1 717,17
	klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$ 2,239	354,0919 354,0951	-8,99	413,1034	2315	191	/	/

	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,851	182,0567 182,0579	-6,6	181,0494	2381	181, 166, 151	181,0534 151,0388	123,13 503,13
	p- hidroksibenz aldehid <chem>C7H6O2</chem> 4,851	122,0356 122,0368	-9,85	181,0494	2381	/	133,0284 105,0314 151,0388	576,96 571,53 503,13
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,988	154,026 154,0266	-3,83	153,0187	11012	153, 109	153,0197 109,0289	414,43 2721,35
	dihidroksife nilocetna kislina <chem>C8H8O4</chem> 5,222	168,0417 168,0423	-3,45	167,0344	1088	123	123,0453	91,01
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,978	138,031 138,0317	-4,71	137,0237	9014	/	137,0238 108,0208 136,0151	708,5 330,49 311,94
	ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,177	194,0572 194,0579	-3,41	193,05	7805	193, 178, 149, 134	193,0464 178,0277 149,0549 134,0367	75,66 204,33 56,04 214,11
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid <chem>C20H22O9</chem> 7,199	406,1266 406,1264	0,45	405,1194	106632	/	243,0658 405,1191 105,1726	4491,53 1749,68 66,08
	aromadendri n-ramnozid <chem>C21H22O10</chem> 7,782	434,1222 434,1213	2,16	433,1148	1815	287, 269, 259, 180, 179, 151	/	/
	florizin <chem>C21H24O10</chem> 7,984	436,1366 436,1369	-0,73	435,1294	14127	273	/	/
	dihidrorobin etin <chem>C15H12O7</chem> 8,29	304,0582 304,0583	-0,38	303,0509	11708	303, 285	303,0503 285,0405	260,96 1369,23
	kvercitrin <chem>C21H20O11</chem> 9,06	448,1003 448,1006	-0,55	447,0931	4686	301	301,0293	169,02
	izorhamneti n-heksozid <chem>C22H22O12</chem> 9,197	478,1132 478,1111	4,41	477,1058	2159	315	/	/

	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 9,37	138,0307 138,0317	-7,38	137,0235	4857	/	93,0342 137,0239 850,4022	2105,02 446,37 63,78
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,547	464,0952 464,0955	-0,54	463,0881	1347	301	301,039	783,28
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,753	594,1967 594,1949	3,15	593,1893	3504	/	593,1898 269,1837 565,2081	1539,41 74,52 69,76
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,876	462,1162 462,1162	-0,02	461,1091	3520	315	315,0494	258,03
	eribraedin B $C_{25}H_{26}O_4$ 14,149	390,1793 390,1831	-9,82	389,1723	6273	/	194,0818 179,0576 164,082	3525,03 288,01 73,78
5. MKV30	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,401	192,0627 192,0634	-3,74	191,0555	103471	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0431 127,0392* 111,0441* 93,0333 87,0073 85,0286	49,95 149,95 73,81 100,83 75,31 258,86
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,334	138,0308 138,0317	-6,41	137,0236	4484	/	93,0349 294,0061 853,4109	696,98 86,14 44,82
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,995	154,0258 154,0266	-5,14	153,0185	12231	153, 109	153,0171 109,0283	558,14 1558,08
	dihidroksife nilocetna kislina $C_8H_8O_4$ 5,214	168,0416 168,0423	-3,8	167,0343	726	123	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,984	138,031 138,0317	-5,37	137,0237	9438	/	136,0161 137,0227 108,0209	604,48 420,71 304,16
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,17	194,0573 194,0579	-3,18	193,05	9663	193, 178, 149, 134	193,0484 178,0268 149,0641 134,0372	22,61 247,97 175,91 291,64
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,021	436,1366 436,1369	-0,79	495,1508	1034	273	/	/

	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 7,193	406,1267 406,1264	0,74	405,1193	97364	/	243,0654 405,1173 201,0563	4665,31 1763,09 49,11
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,303	304,0579 304,0583	-1,29	303,0506	16604	303, 285	303,0499 285,0392	480,72 1148,33
	oksiresveratr ol $C_{14}H_{12}O_4$ 8,419	244,0723 244,0736	-4,99	243,0652	1524	225, 199, 157, 133, 115	224,8653 198,9061	123,02 33,28
	kvercitrin $C_{21}H_{20}O_{11}$ 9,054	448,1003 448,1006	-0,66	447,093	6235	301	301,0344	391,39
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,191	478,1118 478,1111	1,39	477,1042	3283	315	315,043	22,56
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,528	464,0951 464,0955	-0,74	463,0873	2118	301	301,0302	305,56
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,745	594,1969 594,1949	3,5	593,1895	3877	/	593,1871 259,0596 354,0622	1760,72 107,51 94,54
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,867	462,1153 462,1162	-1,9	461,1083	4894	315	315,0487	504,97
6. MKV30	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,401	192,0628 192,0634	-3,31	191,0556	91605	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0422* 127,0353 93,0331 87,0053 85,0296	56,73 71,59 272,76 148,06 678,32
	klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$ 2,236	354,0933 354,0951	-4,95	413,104	2175	191	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,324	138,0308 138,0317	-6,53	137,0234	4121	/	93,0341 118,9358 65,0391	456,25 81,77 46,78
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,847	182,0569 182,0579	-5,3	181,0498	2087	181, 166, 151	181,0468 151,0391	45,45 172,24

	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,998	154,0255 154,0266	-7,4	153,0181	11069	153, 109	153,018 109,0286	476,02 1426,83
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,988	138,031 138,0317	-5,37	137,0237	9510	/	136,0151 137,0223 108,0202	590,26 444,54 266,29
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,174	194,0576 194,0579	-1,72	193,0501	9223	193, 178, 149, 134	193,052 178,0294 149,058 134,0356	77,86 149,9 126,51 232,5
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,013	436,1389 436,1369	4,54	495,1524	1624	273	/	/
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 7,195	406,1265 406,1264	0,2	405,1192	95944	/	243,0655 405,1192 225,0539	5061,35 1608,26 70,67
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,3	304,0579 304,0583	-1,35	303,0507	15559	303, 285	303,0511 285,0421	263,44 888,1
	oksiresveratr ol $C_{14}H_{12}O_4$ 8,403	244,0731 244,0736	-1,7	243,0659	3108	225, 199, 157, 133, 115	199,0721 114,9854	72,35 44,03
	kvercitrin $C_{21}H_{20}O_{11}$ 9,055	448,1011 448,1006	1,22	447,0938	5397	301	301,035	153,88
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,205	478,1123 478,1111	2,5	477,1048	2660	315	/	/
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,543	464,0965 464,0955	2,26	463,0892	1853	301	301,032	634,12
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,748	594,1982 594,1949	5,59	593,1908	3577	/	593,1886 555,2206 83,0127	1734,22 182,45 79,58
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,87	462,1165 462,1162	0,69	461,1094	4582	315	315,052	175,19
	sekoizolarici resinol $C_{20}H_{26}O_6$ 14,295	362,1707 362,1729	-6,25	361,1635	1030	/	293,175 315,1504 91,2373	623,76 74,09 65,59

7. MKVE2	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,396	192,0629 192,0634	-2,35	191,0558	69727	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0387 93,0346 87,006 85,0289	117,06 256,51 86,66 652,26
	galna kislina <chem>C7H6O5</chem> 3,145	170,0206 170,0215	-5,18	169,0132	800	169, 154, 125, 124, 81, 79, 51	169,5136 125,0231 79,018* 51,0227	21,11 381,26 95,54 45,03
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,989	154,0261 154,0266	-3,31	153,0188	8546	153, 109	153,0182 109,0294	376,06 1742,9
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,993	138,031 138,0317	-4,87	137,0237	11211	/	137,0228 136,0181 108,0204	643,32 372,29 324,07
	katehin <chem>C15H14O6</chem> 6,167	290,0786 290,079	-1,6	289,0714	16972	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,07 245,0794 205,0464 203,0657 125,0231* 109,0299	723,7 343,64 105,67 65,12 138,34 166,03
	ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,18	194,0575 194,0579	-2,04	193,0504	7818	193, 178, 149, 134	193,056 178,0282 149,0599 134,037	27,59 151,04 45,79 173,57
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid <chem>C20H22O9</chem> 7,192	406,1266 406,1264	0,53	451,1246	39129	/	243,0657 405,1178 172,0511	1585,22 1213,21 20,37
	transresverat rol <chem>C14H12O3</chem> 7,979	228,0782 228,0786	-1,92	227,071	4379	/	227,0717 114,9906 41,0057	1677,56 219,92 104,06
	florizin <chem>C21H24O10</chem> 7,979	436,1375 436,1369	1,17	435,1305	35517	273	/	/
	aromadendri n-ramnozid <chem>C21H22O10</chem> 8,135	434,1218 434,1213	1,21	433,1148	1845	287, 269, 259, 180, 179, 151	269,3362 179,0352 151,0006	41,31 91 79,19
	fisetin <chem>C15H10O6</chem> 8,298	286,0478 286,0477	0,1	285,0403	2204	135	135,0486	57,13

	dihidrorobinetin <chem>C15H12O7</chem> 8,298	304,0587 304,0583	1,23	303,0516	38711	303, 285	303,0504 285,0398	425,45 1739,43
	oksiresveratrol <chem>C14H12O4</chem> 8,421	244,0733 244,0736	-0,93	243,066	12624	225, 199, 157, 133, 115	225,0506 199,0716 157,0618	87,4 94,61 67,41
	dihidrorobinetin <chem>C15H12O7</chem> 8,461	304,0581 304,0583	-0,64	303,0509	2305	303, 285	303,0503 285,0375	169,35 267,14
	kvercitrin <chem>C21H20O11</chem> 9,062	448,101 448,1006	0,95	447,0935	14529	301	301,035	533,66
	izorhamnetin-heksozid <chem>C22H22O12</chem> 9,197	478,1118 478,1111	1,47	477,1045	6310	315	315,2328	36
	spiraeozid <chem>C21H20O12</chem> 9,55	464,0955 464,0955	-0,05	463,0882	27859	301	301,0349	1746,05
	poncitrin <chem>C28H34O14</chem> 9,767	594,1975 594,1949	4,41	593,1893	6297	/	593,1874 555,2231 557,2298	2280,37 95,74 89,93
	izorhamnetin-ramnozid <chem>C22H22O11</chem> 9,876	462,1161 462,1162	-0,19	461,109	9154	315	315,0521	309,04
	robinetin <chem>C15H10O7</chem> 10,399	302,0433 302,0427	2,02	301,0359	872	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0249 245,0258	79,1 40,88
	eribraedin B <chem>C25H26O4</chem> 18,638	390,1835 390,1831	0,97	435,1826	4746	/	100,9337 130,9447 283,5774	919,07 714,59 169,1
8. MKVE2	elagična kislina <chem>C14H6O8</chem> 1,221	302,0068 302,0063	1,7	301,001	1293	301, 283, 257, 229, 185, 173, 157, 146	301,2436	20,41
	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,406	192,0628 192,0634	-2,97	191,0556	78219	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0391 111,0447 93,0339 87,0075 85,0286	194,79 67,34 171,9 107,78 631,39

	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,838	182,0569 182,0579	-5,49	181,0496	2080	181, 166, 151	180,8064 151,0355	27,06 85,59
	p- hidroksibenz aldehid <chem>C7H6O2</chem> 4,838	122,0358 122,0368	-8,19	181,0496	2080	/	133,0293 105,0343 151,0355	262,9 174,54 85,59
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,989	154,0255 154,0266	-7,35	153,0182	10318	153, 109	153,0181 109,029	464,57 1301,29
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,992	138,0307 138,0317	-7,06	137,0234	13318	/	136,0154 137,0237 53,0411	731,6 663,94 248,54
	ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,165	194,0572 194,0579	-3,42	193,0498	7296	193, 178, 149, 134	193,0474 178,0242 149,0609 134,0364	37,83 87,18 83,49 250,45
	katehin <chem>C15H14O6</chem> 6,165	290,0786 290,079	-1,57	289,0713	18431	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,069 245,0816 205,0491* 203,0739 179,0308 125,0231 109,0277	728,56 298,2 73,93 45,7 105,13 160,56 54,07
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid <chem>C20H22O9</chem> 7,191	406,1268 406,1264	0,93	451,1251	50665	/	243,0654 201,0553 159,0434	5841,52 716,87 399,93
	aromadendri n-ramnozid <chem>C21H22O10</chem> 7,774	434,1199 434,1213	-3,16	433,1126	2148	287, 269, 259, 180, 179, 151	151,0052	75,45
	florizin <chem>C21H24O10</chem> 7,978	436,137 436,1369	0,16	435,13	39608	273	/	/
	fustin <chem>C15H12O6</chem> 8,188	288,0635 288,0634	0,32	333,062	2441	109	/	/
	dihidrorobin etin <chem>C15H12O7</chem> 8,295	304,0585 304,0583	0,69	303,0513	46855	303, 285	303,0508 285,0401	357,53 1333,64

	oksiresveratrol <chem>C14H12O4</chem> 8,403	244,0732 244,0736	-1,41	243,066	18395	225, 199, 157, 133, 115	224,9281 199,0746 133,0247	29,62 47,87 27,86
	kvercitrin <chem>C21H20O11</chem> 9,056	448,1007 448,1006	0,37	447,0935	16602	301	301,0322	455,88
	izorhamnetin-heksozid <chem>C22H22O12</chem> 9,191	478,1117 478,1111	1,19	477,1046	6815	315	315,0388	68
	aldehid protokatehinske kisline <chem>C7H6O3</chem> 9,378	138,0309 138,0317	-6	137,0236	3813	/	93,0342 137,0217 65,0363	763,59 233,59 72,02
	spiraeozid <chem>C21H20O12</chem> 9,542	464,0961 464,0955	1,24	463,089	31137	301	301,0339	2749,64
	poncirin <chem>C28H34O14</chem> 9,746	594,1984 594,1949	5,93	593,1907	6660	/	593,1863 285,0417 565,1858	1478,97 167,48 147,89
	izorhamnetin-ramnozid <chem>C22H22O11</chem> 9,867	462,116 462,1162	-0,5	461,1088	9513	315	315,0485	217,01
	robinetin <chem>C15H10O7</chem> 10,389	302,0418 302,0427	-2,81	301,0345	1306	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,031 273,0341	681,95 88,74
	lariciresinol <chem>C20H24O6</chem> 12,001	360,1552 360,1573	-5,85	359,1478	851	329, 178, 175, 160, 136, 121	/	/
	sekoizolariciresinol <chem>C20H26O6</chem> 14,281	362,1695 362,1729	-9,59	361,1644	1212	/	193,1605 249,1851 41,9553	489,92 183,01 173,45
	eribraedin B <chem>C25H26O4</chem> 18,626	390,1839 390,1831	1,99	435,1827	6094	/	130,9418 100,9344 349,7092	1166,16 615,2 112,78
9. MKVE5	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,404	192,0632 192,0634	-1,15	191,056	81609	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0386 111,045* 93,0331 87,0079 85,0297	153,95 68,84 137,04 81,64 650,37
	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,852	182,057 182,0579	-4,76	181,0498	1980	181, 166, 151	181,0475 151,0367	147,45 463,99

	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,989	154,026 154,0266	-3,99	153,0187	10531	153, 109	153,0185 109,0288	425,22 1847,89
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,98	138,0311 138,0317	-4,64	137,0238	13785	/	137,0233 136,0168 108,0209	895,17 475,64 372,96
	katehin <chem>C15H14O6</chem> 6,166	290,0788 290,079	-0,65	289,0716	15875	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0709 245,0815 205,0438 203,0728 179,0346 125,0208 109,0291*	980,43 390,43 72,2 67,4 136,59 92,27 172,82
	ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,166	194,0575 194,0579	-2,1	193,0502	5762	193, 178, 149, 134	193,0459 178,0239 134,0364	160,32 324,91 462,3
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid <chem>C20H22O9</chem> 7,194	406,1267 406,1264	0,68	405,1193	107349	/	243,066 405,1186 201,0527	4969,77 2222,27 73,5
	florizin <chem>C21H24O10</chem> 7,966	436,1372 436,1369	0,47	435,13	39199	273	/	/
	aromadendri n-ramnozid <chem>C21H22O10</chem> 8,136	434,122 434,1213	1,5	433,115	2158	287, 269, 259, 180, 179, 151	269,0457	49,37
	dihidrorobin etin <chem>C15H12O7</chem> 8,286	304,0584 304,0583	0,38	303,0512	44198	303, 285	303,0491 285,0399	327,46 959,71
	oksiresveratr ol <chem>C14H12O4</chem> 8,408	244,0736 244,0736	-0,02	243,0663	13897	225, 199, 157, 133, 115	225,0548 199,0748 133,025	71,06 199,01 101,01
	kvercitrin <chem>C21H20O11</chem> 9,063	448,1006 448,1006	0,01	447,0933	15568	301	301,0328	510,82
	izorhamneti n-heksozid <chem>C22H22O12</chem> 9,197	478,1122 478,1111	2,24	477,105	7352	315	315,047	186,96

	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 9,385	138,0306 138,0317	-7,67	137,0236	2663	/	93,0342 137,0249 205,3208	979,46 450,16 104,56
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,548	464,0963 464,0955	1,67	463,089	25732	301	301,0345	2307,23
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,753	594,1979 594,1949	5,07	593,1897	6142	/	593,1859 565,1889 125,0252	1119,78 255,71 132,15
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,862	462,1164 462,1162	0,44	461,1095	10253	315	/	/
	robinetin $C_{15}H_{10}O_7$ 10,386	302,0418 302,0427	-2,81	301,0346	1265	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0388 135,0428*	671,22 45,01
	eribraedin B $C_{25}H_{26}O_4$ 18,64	390,1834 390,1831	0,76	435,1819	5644	/	130,942 435,1853 100,9308	1495,76 456,28 382,38
10. MKVE5	elagična kislina $C_{14}H_6O_8$ 1,207	302,0066 302,0063	0,94	301,0019	1345	301, 283, 257, 229, 185, 173, 157, 146	301,0011	377,14
	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,397	192,063 192,0634	-1,82	191,0558	78952	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0411 127,0401 111,0439 93,0335* 87,0092 85,0301	46,66 42,3 141,18 105,61 70,78 124,86
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,34	138,0314 138,0317	-1,83	137,0242	2334	/	93,0346 118,9368 65,0371	338,53 196,36 120,56
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,836	182,0568 182,0579	-6,25	181,0495	2380	181, 166, 151	181,0453 151,0391	176,81 156,9
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,987	154,026 154,0266	-3,96	153,0187	10960	153, 109	153,0184 109,0286	421,81 2114,99

	dihidroksifenilacetna kislina $C_8H_8O_4$ 5,221	168,0415 168,0423	-4,37	167,0344	942	123	122,9647	74,34
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,99	138,031 138,0317	-5,11	137,0237	13222	/	137,0248 108,0197 92,0249	444,42 401,14 230,42
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,162	194,0573 194,0579	-3,02	193,0498	7505	193, 178, 149, 134	193,0475 178,0279 149,0606 134,0346	193 135 50,57 179,51
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,162	290,0785 290,079	-1,83	289,0713	19041	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0718 245,0824 205,047 203,0742 179,0363 125,024 109,0281	898,57 337,2 78,79 63,73 40,2 87,69 105,09
	aromadendri n-ramnozid $C_{21}H_{22}O_{10}$ 7,783	434,121 434,1213	-0,74	433,1139	1865	287, 269, 259, 180, 179, 151	/	/
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,971	436,1373 436,1369	0,73	435,1303	39008	273	/	/
	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 8,181	288,0631 288,0634	-1,16	333,0614	2895	109	/	/
	fisetin $C_{15}H_{10}O_6$ 8,273	286,0475 286,0477	-0,78	285,04	2896	135	/	/
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,287	304,0583 304,0583	-0,07	303,0511	50824	303, 285	303,0537 285,0402	290,02 1142,65
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 8,336	406,1267 406,1264	0,71	465,1405	103736	/	257,0819 419,1335 465,1341	2562,01 2123,11 147,18
	oksiresveratr ol $C_{14}H_{12}O_4$ 8,408	244,0734 244,0736	-0,68	243,0661	20546	225, 199, 157, 133, 115	225,0549 199,0766 157,0657 133,0248*	165,72 109,91 202,08 111,66
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 8,462	464,0949 464,0955	-1,14	463,0882	2410	301	301,031	144,69

	kvercitrin <chem>C21H20O11</chem> 9,061	448,1006 448,1006	0,14	447,0934	17032	301	301,0344	602,67
	izorhamneti n-heksozid <chem>C22H22O12</chem> 9,195	478,1117 478,1111	1,24	477,1043	8332	315	/	/
	spiraeozid <chem>C21H20O12</chem> 9,545	464,096 464,0955	1,12	463,0889	35093	301	301,0339	2177,27
	poncirin <chem>C28H34O14</chem> 9,749	594,1979 594,1949	5,21	593,19	6443	/	593,1875 565,1928 125,0236	1242,78 199,2 181,7
	izorhamneti n-ramnozid <chem>C22H22O11</chem> 9,87	462,1165 462,1162	0,57	461,1095	13474	315	315,0519	419,26
	robinetin <chem>C15H10O7</chem> 10,396	302,0419 302,0427	-2,45	301,0347	1544	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0338 273,0232 229,0599*	1112,78 50,15 43,67
	sekoizolarici resinol <chem>C20H26O6</chem> 14,312	362,1711 362,1729	-5,16	361,164	1353	/	293,1747 193,1527 932,6747	344,17 123,82 78,62
	eribraedin B <chem>C25H26O4</chem> 18,638	390,1838 390,1831	1,79	435,1824	6240	/	130,9437 100,9328 435,1865	1307,65 693,68 598,33
11. MKVE30	elagična kislina <chem>C14H6O8</chem> 1,21	302,0062 302,0063	-0,15	301,0004	2037	301, 283, 257, 229, 185, 173, 157, 146	300,9988	1070,24
	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,407	192,063 192,0634	-1,97	191,0558	84118	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,039* 127,04 111,0094 93,0346 87,0064 85,0287	107,1 141,92 63,95 79,43 53,41 129,46
	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,851	182,0571 182,0579	-4,7	181,0498	2158	181, 166, 151	181,046 151,0431	125,68 540,83
	p- hidroksibenz aldehid <chem>C7H6O2</chem> 4,851	122,0359 122,0368	-7,01	181,0498	2158	/	151,0431 105,0328 133,0332	540,83 342,68 194,82

	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,989	154,0261 154,0266	-3,26	153,0188	10225	153, 109	153,019 109,0284	433,65 2361,64
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 6,005	138,0313 138,0317	-2,65	137,024	13528	/	137,0246 108,0223 136,0156	821,91 536,74 463,74
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,178	194,0574 194,0579	-2,75	193,0502	7405	193, 178, 149, 134	193,048 178,3795 149,0611 134,0358	277,16 32,32 140,67 484,8
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,178	290,0787 290,079	-1,06	289,0714	17179	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0706 245,078 205,0491 203,0696 179,033 125,0227 109,0304	1054,36 206,7 141,48 70,24 62,01 102,12 42,51
	oksiresveratr ol $C_{14}H_{12}O_4$ 6,178	244,0732 244,0736	-1,58	289,0714	17179	225, 199, 157, 133, 115	/	/
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,02	436,1372 436,1369	0,51	495,1511	1595	273	/	/
	transresverat rol $C_{14}H_{12}O_3$ 7,976	228,0786 228,0786	-0,26	227,0712	4430	/	227,0704 185,0603 119,0502	1395,61 205,76 171,7
	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 8,186	288,0632 288,0634	-0,72	333,0612	2062	109	/	/
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,295	304,0584 304,0583	0,34	303,0511	48748	303, 285	303,0534 285,0409	251,95 1040,77
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 8,331	406,127 406,1264	1,43	465,1407	86683	/	257,0813 419,1347 465,1366	1891,94 1635,81 122,44
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 8,457	464,0952 464,0955	-0,59	463,088	1685	301	301,0326	241,48
	kvercitrin $C_{21}H_{20}O_{11}$ 9,057	448,1012 448,1006	1,39	447,0937	17164	301	301,0341	484,35

	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,191	478,1118 478,1111	1,49	477,1046	8130	315	/	/
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,541	464,0963 464,0955	1,74	463,0891	32261	301	301,0347	1953,87
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,744	594,1978 594,1949	4,96	593,1903	6624	/	593,1869 565,1895 259,0622	1598,23 283 171,24
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,865	462,1167 462,1162	1,03	461,1097	8990	315	315,046	421,99
	robinetin $C_{15}H_{10}O_7$ 10,389	302,0416 302,0427	-3,43	301,0344	1665	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0332	555,95
	eribraedin B $C_{25}H_{26}O_4$ 18,63	390,1834 390,1831	0,64	435,1821	6167	/	130,9422 435,1863 100,9346	2151,31 560,28 351,05
12. MKVE30	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,407	192,0629 192,0634	-2,44	191,0557	78299	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0094 127,0407 111,0438 93,0327 87,0093* 85,0295	44,51 56,02 42,69 168,82 146,18 328,59
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,987	154,026 154,0266	-4,15	153,0187	10039	153, 109	153,0192 109,0284	562,18 2101,54
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,991	138,0311 138,0317	-4,62	137,0238	14361	/	137,0239 108,0202 136,016	875,91 845,09 390,43
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,176	290,0787 290,079	-1,25	289,0715	19518	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0717 245,083 205,0488 203,0647 179,0373 125,0237 109,0276	828,85 76,63 78,08 93,08 41,25 106,54 64,43
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 6,176	138,031 138,0317	-5,11	137,0237	1834	/	93,0331 137,0246 369,3473	477,24 332,2 178,56

	ferulična kislin C ₁₀ H ₁₀ O ₄ 6,176	194,0573 194,0579	-3,13	193,05	7576	193, 178, 149, 134	193,0477 178,0278 149,061 134,0328	129,97 117,47 79,13 139,13
	transresverat rol C ₁₄ H ₁₂ O ₃ 7,961	228,0781 228,0786	-2,34	227,0708	4422	/	227,0728 63,2522 183,0795	1163,01 217,76 162,13
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,974	436,1372 436,1369	0,6	435,1303	39829	273	/	/
	fustin C ₁₅ H ₁₂ O ₆ 8,172	288,0632 288,0634	-0,66	333,0613	2315	109	/	/
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,294	304,0582 304,0583	-0,25	303,051	50537	303, 285	303,05 285,0401	402,95 1130,26
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 8,329	406,1267 406,1264	0,87	465,1405	78353	/	419,1339 257,0808 241,048	1930,76 1916,85 71,53
	oksiresveratr ol C ₁₄ H ₁₂ O ₄ 8,401	244,0736 244,0736	0,15	243,0664	16214	225, 199, 157, 133, 115	225,0491 199,0742 115,0501 *	86,76 95,24 54,68
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 8,455	464,095 464,0955	-0,98	463,0893	1799	301	301,0327	80,28
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,054	448,1007 448,1006	0,32	447,0937	17757	301	301,0296	442,39
	izorhamneti n-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,202	478,1118 478,1111	1,45	477,1042	7093	315	315,0487	57,76
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 9,54	464,0964 464,0955	1,92	463,0892	29130	301	301,0347	1910,25
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,743	594,1979 594,1949	5,09	593,1902	7372	/	593,1878 565,1921 275,0524	1577,05 197,59 123,94
	izorhamneti n-ramnozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁ 9,876	462,1163 462,1162	0,09	461,1091	9996	315	315,052	494,46

	robinetin C ₁₅ H ₁₀ O ₇ 10,387	302,0422 302,0427	-1,59	301,0348	1392	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0295 273,0464	30 28,76
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 14,145	390,1793 390,1831	-9,88	389,1725	6351	/	194,0819 179,0582 747,611	3801,58 149,57 73,86
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 18,642	390,1844 390,1831	3,33	435,183	7355	/	100,933 130,9444 265,4534	1368,85 1004,32 52,04
13. MKE2	kininska kislina C ₇ H ₁₂ O ₆ 1,413	192,063 192,0634	-2,04	191,0555	2917	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	111,0434 93,0346 87,0054 85,0268	177,76 241,9 83,68 341,63
	protokatehin ska kislina C ₇ H ₆ O ₄ 4,977	154,0259 154,0266	-4,43	153,0188	997	153, 109	153,0207 109,029	143,01 373,8
	aldehid protokatehin ske kisline C ₇ H ₆ O ₃ 5,996	138,0308 138,0317	-6,37	137,0236	2229	/	137,0253 92,9182 136,0122	895,4 47,81 34,11
	oksiresveratr ol C ₁₄ H ₁₂ O ₄ 6,174	244,0734 244,0736	-0,83	289,0715	9334	225, 199, 157, 133, 115	/	/
	katehin C ₁₅ H ₁₄ O ₆ 6,174	290,0788 290,079	-0,79	289,0715	9334	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0724 245,078 203,0682 125,0217 109,0269*	386,18 219,25 56,3 30,07 104,38
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 7,186	406,1266 406,1264	0,5	405,1192	83671	/	243,0662 201,0559 159,0452	5377,14 484,27 336,39
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,972	436,1371 436,1369	0,33	435,1299	16041	273	/	/
	fustin C ₁₅ H ₁₂ O ₆ 8,19	288,0628 288,0634	-1,94	333,0611	1589	109	/	/

	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,287	304,058 304,0583	-0,96	303,0508	18259	303, 285	303,0455 285,0419	340,41 1122,61
	kvercitrin $C_{21}H_{20}O_{11}$ 9,063	448,1007 448,1006	0,32	447,0934	4169	301	301,0324	198,78
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,186	478,1115 478,1111	0,74	477,1043	1612	315	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 9,379	138,0311 138,0317	-4,35	137,0244	2081	/	93,0336 464,8741 136,8625	618,42 110,88 105,75
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,53	464,0961 464,0955	1,29	463,0888	11689	301	301,0351	1243,2
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,749	594,1986 594,1949	6,31	593,1907	1467	/	593,1897 565,1951 557,2457	619,81 85,64 68,27
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,859	462,1161 462,1162	-0,25	461,1087	1937	315	315,0458	68,44
	robinetin $C_{15}H_{10}O_7$ 10,411	302,0419 302,0427	-2,39	301,0346	1015	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0335 273,4063	94,09 14,23
	eribraedin B $C_{25}H_{26}O_4$ 18,65	390,1837 390,1831	1,56	435,1829	5564	/	100,9332 130,9407 382,7323	1957,44 148,06 137,51
14. MKE2	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,399	192,0628 192,0634	-2,96	191,0556	4551	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	111,0442 93,0361 87,0065 85,0293	63,67 224,22 63,08 615,41
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,976	154,0254 154,0266	-7,72	153,0183	1025	153, 109	153,0181 109,0269	160,35 336,02
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,994	138,0309 138,0317	-6,03	137,0236	5382	/	137,0231 136,0167 92,0231	1349,92 72,3 51,51

	oksiresveratrol C ₁₄ H ₁₂ O ₄ 6,172	244,0735 244,0736	-0,24	289,0718	10674	225, 199, 157, 133, 115	/	/
	katehin C ₁₅ H ₁₄ O ₆ 6,172	290,079 290,079	-0,02	289,0718	10674	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0694 245,0795 205,0447 203,0687 178,888* 125,0248 109,0276*	873,92 305,32 86,02 143,7 56,74 102,71 309,41
	ferulična kislina C ₁₀ H ₁₀ O ₄ 6,172	194,0576 194,0579	-1,81	193,0501	1514	193, 178, 149, 134	193,0482 178,0255 134,0306	95,32 85,22 25,65
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,965	436,1368 436,1369	-0,32	435,1297	19214	273	/	/
	fustin C ₁₅ H ₁₂ O ₆ 8,168	288,0625 288,0634	-3,06	333,0609	1633	109	/	/
	dihidrorobinetin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,292	304,0583 304,0583	-0,09	303,051	21829	303, 285	303,0523 285,0393	178,05 1039,87
	(E)-oksiresveratrol 3'O-b-D-glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 8,329	406,1269 406,1264	1,17	465,1407	80305	/	419,1344 257,0817 465,1349	1692,2 1603,37 66,81
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,052	448,1011 448,1006	1,2	447,0939	5838	301	301,0375	189,54
	izorhamnetin-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,202	478,1105 478,1111	-1,21	477,1034	2311	315	314,9408	16,8
	aldehid protokatehinske kisline C ₇ H ₆ O ₃ 9,38	138,0306 138,0317	-7,63	137,0238	989	/	500,5817 93,0329 65,0393	261 163,36 111,27
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 9,531	464,0958 464,0955	0,68	463,0883	16526	301	301,0335	1547,47
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,75	594,1983 594,1949	5,75	593,1901	2429	/	593,1879 175,7489 463,2571	712,08 57,98 41,86

	robinetin C ₁₅ H ₁₀ O ₇ 10,387	302,0418 302,0427	-2,73	301,0346	2210	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0297 229,0494	77,59 78,5
	sekoizolarici resinol C ₂₀ H ₂₆ O ₆ 14,3	362,1697 362,1729	-8,82	361,1644	988	/	293,1743 193,159 309,1471	319,07 140,25 128,81
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 18,629	390,1837 390,1831	1,55	435,1824	6437	/	130,9444 100,934 435,1843	1476,14 590,71 205,33
15. MKE5	kininska kislina C ₇ H ₁₂ O ₆ 1,41	192,0631 192,0634	-1,25	191,0559	6545	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,3617* 93,0294 87,0073 85,0293	70,14 101,05 105,31 623,94
	protokatehin ska kislina C ₇ H ₆ O ₄ 4,985	154,0253 154,0266	-8,57	153,018	2471	153, 109	153,0163 109,0287	292,24 770,69
	aldehid protokatehin ske kisline C ₇ H ₆ O ₃ 5,99	138,0314 138,0317	-2,24	137,0241	8039	/	137,0239 108,0208 136,0149	396,86 264,01 213,69
	katehin C ₁₅ H ₁₄ O ₆ 6,167	290,079 290,079	-0,1	289,0718	12786	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0703 270,9427 245,0803 205,0525 203,0741 125,0237 109,0276*	656,23 56,62 247,11 82,45 58,92 115,66 152,48
	ferulična kislina C ₁₀ H ₁₀ O ₄ 6,167	194,0577 194,0579	-1,32	193,0505	1930	193, 178, 149, 134	193,0452 178,0244 134,0356	48,4 89,13 414,89
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,977	436,1375 436,1369	1,38	435,1304	23701	273	/	/
	fustin C ₁₅ H ₁₂ O ₆ 8,18	288,0631 288,0634	-1,16	333,0614	2813	109	108,9909	64,34
	fisetin C ₁₅ H ₁₀ O ₆ 8,29	286,0475 286,0477	-0,83	285,0405	1531	135	/	/
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,29	304,0583 304,0583	0,09	303,0511	31600	303, 285	303,0493 285,0407	280,78 847,36

	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 8,327	406,127 406,1264	1,58	465,1408	105245	/	241,0499 257,0805 224,0474	1802,36 1239,87 158,49
	oksiresveratr ol C ₁₄ H ₁₂ O ₄ 8,401	244,0734 244,0736	-0,8	243,0661	9261	225, 199, 157, 133, 115	199,0782	156,84
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 8,442	464,0924 464,0955	-6,63	463,0874	915	301	301,0317	75,56
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,061	448,1008 448,1006	0,49	447,0935	6344	301	301,0331	253,23
	izorhamneti n-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,198	478,1119 478,1111	1,52	477,1052	2751	315	315,0487	56,04
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 9,54	464,0963 464,0955	1,79	463,0891	18233	301	301,0364	1596,14
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,745	594,1983 594,1949	5,84	593,191	2853	/	593,187 303,0432 575,1852	819,93 65,17 49,01
	izorhamneti n-ramnozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁ 9,868	462,1159 462,1162	-0,57	461,1088	3338	315	315,05	422,16
	robinetin C ₁₅ H ₁₀ O ₇ 10,393	302,0423 302,0427	-1,02	301,0352	3250	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0325 273,046	733,13 30,58
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 18,661	390,1832 390,1831	0,34	435,1823	5754	/	130,9421 100,9329 435,1791	870,31 690,93 346,37
16. MKE5	kininska kislina C ₇ H ₁₂ O ₆ 1,398	192,0627 192,0634	-3,35	191,0555	5642	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0431 127,0381 93,0348* 87,0106 85,0274	64,62 99,57 149,45 56,44 58,04
	protokatehin ska kislina C ₇ H ₆ O ₄ 4,987	154,0266 154,0266	0,06	153,0193	1709	153, 109	153,0182 109,028	134,3 324,73

	Aldehyd protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,978	138,0313 138,0317	-2,88	137,024	3351	/	137,0238 108,0215 136,0157	645,39 446,46 433,53
	oksiresveratr ol $C_{14}H_{12}O_4$ 6,169	244,0737 244,0736	0,54	289,0718	13920	225, 199, 157, 133, 115	/	/
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,169	290,0792 290,079	0,43	289,0718	13920	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0708 245,0776 205,049* 203,0691 179,0342 125,0223 109,0306	674,38 82,01 115,39 69,34 64,95 43,34 38,76
	ferulična kisline $C_{10}H_{10}O_4$ 6,169	194,0583 194,0579	2,22	193,0509	2340	193, 178, 149, 134	193,0592 178,0263 148,996 134,0374	37,68 67,41 56,73 108,6
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 7,187	406,1271 406,1264	1,65	405,1197	91743	/	243,0662 201,0552 159,0445	5458,8 521,87 340,64
	transresverat rol $C_{14}H_{12}O_3$ 7,969	228,0778 228,0786	-3,83	227,0705	2367	/	227,071 158,9818 114,9875	609,24 263,54 86,61
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,969	436,1376 436,1369	1,6	435,1305	26685	273	/	/
	aromadendri n-ramnozid $C_{21}H_{22}O_{10}$ 8,131	434,1222 434,1213	2,09	433,1153	654	287, 269, 259, 180, 179, 151	/	/
	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 8,172	288,0627 288,0634	-2,49	333,0609	1804	109	/	/
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,295	304,0585 304,0583	0,53	303,0512	23672	303, 285	303,0506 285,0409	400,22 1425,03
	kvercitrin $C_{21}H_{20}O_{11}$ 9,055	448,1008 448,1006	0,54	447,0936	6990	301	301,0328	180,86
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,192	478,1122 478,1111	2,14	477,105	3136	315	/	/

	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 9,534	464,096 464,0955	1,08	463,0888	16842	301	301,0337	1335,68
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,753	594,1988 594,1949	6,58	593,1907	2713	/	593,1883 557,2429 565,1853	1398,36 99,67 99,27
	robinetin $C_{15}H_{10}O_7$ 10,388	302,0428 302,0427	0,53	301,0358	2241	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0361 135,0073*	555,02 43,4
	eribraedin B $C_{25}H_{26}O_4$ 18,644	390,1838 390,1831	1,82	435,1826	5575	/	100,9325 130,9446 152,9905	755,26 644,88 62,09
17. MKE30	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,395	192,0629 192,0634	-2,7	191,0556	7657	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0416 93,0343 87,0116* 85,0299	129,51 141,02 57,58 828,49
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,846	182,0567 182,0579	-6,74	181,0496	809	181, 166, 151	151,0408	306,74
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 5,011	154,0259 154,0266	-4,7	153,0186	2825	153, 109	153,0175 109,0293	263,14 692,6
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 6,001	138,031 138,0317	-4,95	137,0238	11242	/	137,0236 136,018 108,0211	819,4 414,88 315,74
	oksiresveratr ol $C_{14}H_{12}O_4$ 6,177	244,0733 244,0736	-0,86	289,0716	16080	225, 199, 157, 133, 115	/	/
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,177	290,0788 290,079	-0,87	289,0716	16080	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0696 245,0772 205,0509 203,074 179,0339 125,0245 109,0267	712,41 227,75 154,16 31,87 154,01 98,71 45,36
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,177	194,0579 194,0579	-0,29	193,0507	2124	193, 178, 149, 134	193,0478 178,0261 149,0522 134,0358	52,2 115,82 76,7 180,42

	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 7,185	406,127 406,1264	1,44	451,1252	39887	/	243,0655 405,118 652,4681	1692,06 1133,98 20,99
	sakuranin C ₂₂ H ₂₄ O ₁₀ 7,735	448,1367 448,1369	-0,53	507,1506	854	/	327,082 345,1009 476,5323	239,69 85 84,04
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,968	436,1372 436,1369	0,64	435,1302	31877	273	/	/
	fisetin C ₁₅ H ₁₀ O ₆ 8,292	286,0474 286,0477	-1,07	285,0403	2144	135	/	/
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,292	304,0584 304,0583	0,33	303,0512	43932	303, 285	303,0498 285,039	231,09 814,5
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 8,459	464,0927 464,0955	-5,9	463,0864	993	301	301,0277	116,24
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,049	448,101 448,1006	0,99	447,0937	8467	301	301,0341	363
	izorhamneti n-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,185	478,1123 478,1111	2,38	477,1049	4263	315	315,049	68,66
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 9,541	464,0958 464,0955	0,62	463,0886	21597	301	301,0343	1624,19
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,746	594,1986 594,1949	6,37	593,1901	3642	/	593,186 555,2331 565,1864	1194,55 61,68 61,37
	izorhamneti n-ramnozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁ 9,869	462,1166 462,1162	0,9	461,1093	3903	315	315,047	210,86
	robinetin C ₁₅ H ₁₀ O ₇ 10,382	302,0421 302,0427	-1,78	301,0349	3829	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0348 273,0384	300,1 76,99
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 14,146	390,1793 390,1831	-9,79	389,1724	6546	/	194,082 179,0549 149,0576	4466,7 258,5 101,25
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 18,627	390,1837 390,1831	1,64	435,1827	5522	/	130,9436 100,9321 200,8606	1128 900,29 92,2

18. MKE30	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,407	192,0634 192,0634	0,01	191,0562	8924	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0432 93,0358 87,0081* 85,029	90,05 204,12 54,54 316,86
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,991	154,026 154,0266	-4,18	153,0188	4567	153, 109	153,0177 109,0289	371,75 1085,71
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,995	138,0312 138,0317	-3,24	137,024	14575	/	137,0235 108,0221 136,0154	869,83 758,59 393,55
	katehin $C_{15}H_{14}O_6$ 6,171	290,0789 290,079	-0,39	289,0717	16291	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0714 245,0817 205,0539 203,0691* 125,0211 109,0251	707,16 207,42 124,34 134,78 44,81 49,78
	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,171	194,0577 194,0579	-1,03	193,0506	3896	193, 178, 149, 134	193,06 178,0252 149,232 134,0357	66 130,59 35 45,85
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 7,177	406,1271 406,1264	1,71	405,1197	97273	/	243,0663 201,0554 159,0452	5881,27 590,99 333,29
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,97	436,1379 436,1369	2,17	435,1308	29970	273	/	/
	transresverat rol $C_{14}H_{12}O_3$ 7,97	228,0787 228,0786	0,11	227,0715	3669	/	227,0692 185,0566 182,9738	716,72 130,25 121,81
	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 8,172	288,0642 288,0634	2,92	333,0625	2752	109	108,9919	48,26
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,294	304,0591 304,0583	2,64	303,0519	45945	303, 285	303,0484 285,0401	314,6 1006,15
	oksiresveratr ol $C_{14}H_{12}O_4$ 8,404	244,0734 244,0736	-0,68	243,0661	20270	225, 199, 157, 133, 115	225,0536* 199,0746 157,0632	48,56 234,89 157,31
	spiraeozid $C_{21}H_{20}O_{12}$ 8,444	464,0947 464,0955	-1,68	463,0879	1252	301	301,0334	256,16

	kvercitrin <chem>C21H20O11</chem> 9,06	448,1009 448,1006	0,73	447,0936	9659	301	301,034	454,13
	izorhamneti n-heksozid <chem>C22H22O12</chem> 9,195	478,1115 478,1111	0,84	477,1049	4780	315	/	/
	spiraeozid <chem>C21H20O12</chem> 9,537	464,0962 464,0955	1,64	463,089	22940	301	301,0354	1450,16
	poncirin <chem>C28H34O14</chem> 9,741	594,1982 594,1949	5,68	593,1904	3940	/	593,189 565,194 125,0207	816,99 171,09 106,04
	izorhamneti n-ramnozid <chem>C22H22O11</chem> 9,863	462,1169 462,1162	1,56	461,1097	4757	315	315,0465	273,81
	robinetin <chem>C15H10O7</chem> 10,388	302,0429 302,0427	0,82	301,0356	4533	301, 273, 245, 229, 135, 91	301,0353 229,0475	1283,82 53,49
	eribraedin B <chem>C25H26O4</chem> 18,627	390,1839 390,1831	2,14	435,1828	5614	/	130,944 435,1838 100,9328	1550,54 355,31 350,82
19. VKV2	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,398	192,0631 192,0634	-1,34	191,0559	85444	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0459 127,0414* 111,0077 93,0334 87,0046 85,0303	40,32 89,17 46,03 69,49 31,96 124,76
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 4,683	138,031 138,0317	-5,27	137,0238	1199	/	92,9227 95,012 136,8861	188,14 140,17 68,9
	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,848	182,057 182,0579	-5,19	181,0497	1730	181, 166, 151	181,0495 151,0386	134,09 418,15
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,986	154,026 154,0266	-3,99	153,0188	10412	153, 109	153,0179 109,0285	472,74 1668,46
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,99	138,0312 138,0317	-3,36	137,0239	8672	/	136,0174 137,0231 108,0188	545,04 463,64 274,24

	katehin C ₁₅ H ₁₄ O ₆ 6,163	290,0791 290,079	0,15	289,0717	2612	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0824 205,0467 203,0676 125,0267 109,0244*	98,14 54,04 219,41 136,03 103
	ferulična kislina C ₁₀ H ₁₀ O ₄ 6,176	194,0573 194,0579	-3,01	193,05	7651	193, 178, 149, 134	193,0507 178,0279 149,059 134,0365	128,62 211,62 28,08 267,1
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 7,192	406,127 406,1264	1,58	405,1197	97774	/	243,0665 405,1202 179,0843	5792,81 2163,89 65,83
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,975	436,1369 436,1369	0,01	435,13	5299	273	/	/
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,297	304,0583 304,0583	0,08	303,051	14165	303, 285	303,051 285,039	258,98 525,34
	oksiresveratr ol C ₁₄ H ₁₂ O ₄ 8,414	244,073 244,0736	-2,48	243,0658	2964	225, 199, 157, 133, 115	198,923 133,0274*	27,1 42,85
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,069	448,1011 448,1006	1,1	447,0936	4849	301	301,0342	269,58
	izorhamneti n-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,205	478,1133 478,1111	4,46	477,1057	2375	315	/	/
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 9,544	464,0968 464,0955	2,88	463,0898	2854	301	301,0355	527,05
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,75	594,1966 594,1949	2,98	593,1892	3387	/	593,1869 555,2236 557,2425	1472,51 83,91 58,83
	izorhamneti n-ramnozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁ 9,86	462,1164 462,1162	0,32	461,1086	3268	315	315,0461	233,82
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 14,169	390,1794 390,1831	-9,46	389,1721	6560	/	194,0815 179,0558 178,0469	4694,22 347,44 53,67
	sekoizolarici resinol C ₂₀ H ₂₆ O ₆ 14,3	362,171 362,1729	-5,49	361,1641	1641	/	193,158 249,1867 293,1713	314,86 174,21 130,31

20. VKV2	elagična kislina $C_{14}H_6O_8$ 1,206	302,0071 302,0063	2,65	301,0012	1346	301, 283, 257, 229, 185, 173, 157, 146	300,9989	819,07
	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,404	192,0632 192,0634	-1,02	191,0559	90409	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0463 127,0383 111,0444 93,0353 87,006 85,0293	93,85 124,17 163,14 226,15 160,31 983,61
	klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$ 2,243	354,0954 354,0951	0,84	413,1059	1727	191	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 4,319	138,0314 138,0317	-2,28	137,024	3398	/	136,8613 93,033 65,0374	223,03 173,68 162,96
	siringaldehid $C_9H_{10}O_4$ 4,855	182,0578 182,0579	-0,72	181,0504	2019	181, 166, 151	151,0444	301,43
	p- hidroksibenz aldehid $C_7H_6O_2$ 4,855	122,0366 122,0368	-1,08	181,0504	2019	/	151,0444 133,0234 105,0335	301,43 234,27 180,11
	protokatehin ska kislina $C_7H_6O_4$ 4,993	154,026 154,0266	-3,92	153,0187	11134	153, 109	153,0186 109,0281	253,63 1861,21
	dihidroksife nilocetna kislina $C_8H_8O_4$ 5,226	168,0413 168,0423	-5,41	167,0337	888	123	122,9329	89,23
	vanilin $C_8H_8O_3$ 5,557	152,0461 152,0473	-8,11	211,0606	667	151, 137, 136, 123, 108, 107	151,0406 136,9517	47,02 58
	aldehid protokatehin ske kisline $C_7H_6O_3$ 5,997	138,0313 138,0317	-2,7	137,0241	9486	/	137,0234 136,0144 108,0224	2168,9 254,87 84,87

	ferulična kislina $C_{10}H_{10}O_4$ 6,183	194,0578 194,0579	-0,8	193,0503	7812	193, 178, 149, 134	193,0521 178,0251 149,0532 134,038	140,08 212,47 47,32 271,17
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid $C_{20}H_{22}O_9$ 7,197	406,1272 406,1264	2,1	451,1251	26033	/	243,0659 405,1187 57,0366	5003,76 1218,46 62,7
	sakuranin $C_{22}H_{24}O_{10}$ 7,743	448,1399 448,1369	6,56	507,1539	1672	/	327,0884 315,0862 471,0099	391,99 335,08 121,11
	aromadendri n-ramnozid $C_{21}H_{22}O_{10}$ 7,783	434,1238 434,1213	5,77	433,1165	1676	287, 269, 259, 180, 179, 151	/	/
	florizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ 7,972	436,1365 436,1369	-1,03	435,1301	10873	273	/	/
	dihidrorobin etin $C_{15}H_{12}O_7$ 8,294	304,0584 304,0583	0,23	303,0512	6485	303, 285	303,0509 285,0405	232,74 927,54
	kvercitrin $C_{21}H_{20}O_{11}$ 9,068	448,1012 448,1006	1,5	447,0937	4250	301	301,0348	284,33
	izorhamneti n-heksozid $C_{22}H_{22}O_{12}$ 9,191	478,1126 478,1111	3,13	477,1057	2211	315	315,0447	70,63
	poncirin $C_{28}H_{34}O_{14}$ 9,75	594,1986 594,1949	6,33	593,1919	2862	/	593,1877 557,0176 259,0642	1487,79 62,6 50,53
	izorhamneti n-ramnozid $C_{22}H_{22}O_{11}$ 9,86	462,117 462,1162	1,75	461,1099	3219	315	315,0466	272,35
21. VKV5	fustin $C_{15}H_{12}O_6$ 1,262	288,0608 288,0634	-8,82	333,0591	743	109	/	/
	kininska kislina $C_7H_{12}O_6$ 1,395	192,0632 192,0634	-1,05	191,056	89096	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	127,0375 93,0362 87,0088 85,0292	132,73 167,03 144,59 689,6
	klorogenska kislina $C_{16}H_{18}O_9$ 2,229	354,0921 354,0951	-8,31	413,1039	2068	191	/	/

	p- hidroksibenz aldehid C ₇ H ₆ O ₂ 4,855	122,0365 122,0368	-2,23	181,0504	1512	/	151,0387 133,0291 105,0346	477,15 366,88 225
	protokatehin ska kislina C ₇ H ₆ O ₄ 4,993	154,0263 154,0266	-1,96	153,019	11902	153, 109	153,018 109,0288	560,63 1720,92
	aldehid protokatehin ske kisline C ₇ H ₆ O ₃ 5,997	138,0315 138,0317	-1,2	137,0243	12334	/	137,0248 108,0211 136,015	862,2 549,34 325,47
	ferulična kislina C ₁₀ H ₁₀ O ₄ 6,17	194,0574 194,0579	-2,46	193,0501	9089	193, 178, 149, 134	193,0471 178,0213 149,0602 134,0349	114,23 258,75 59,11 143,02
	aldehid protokatehin ske kisline C ₇ H ₆ O ₃ 6,183	138,0316 138,0317	-0,58	137,0244	1884	/	93,0344 137,024 147,1854	928,35 364,06 44,01
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 7,187	406,1275 406,1264	2,65	451,1253	22916	/	243,0666 405,1191 172,0601	7633,72 2205,34 102,08
	aromadendri n-ramnozid C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀ 7,774	434,1223 434,1213	2,26	433,1154	1623	287, 269, 259, 180, 179, 151	151,0025	148,03
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,965	436,1371 436,1369	0,37	435,13	12783	273	273,1287	64,1
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,286	304,0585 304,0583	0,77	303,0513	8426	303, 285	303,0543 285,0388	258,59 1284,79
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,059	448,1009 448,1006	0,67	447,0937	5583	301	301,0349	238,05
	izorhamneti n-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,195	478,1129 478,1111	3,63	477,1055	2430	315	315,0337	52,81
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,755	594,1969 594,1949	3,44	593,1897	3317	/	593,1862 565,1951 303,0437	1035,15 148,05 143,16

	izorhamneti n-ramnozid <chem>C22H22O11</chem> 9,865	462,1163 462,1162	0,19	461,1089	3820	315	315,0447	75,13
	eribraedin B <chem>C25H26O4</chem> 14,173	390,1796 390,1831	-9,01	389,1724	7065	/	194,0816 179,0598 164,0845	4347,51 224,64 56,93
22. VKV5	elagična kislina <chem>C14H6O8</chem> 1,206	302,0062 302,0063	-0,36	301,0015	1579	301, 283, 257, 229, 185, 173, 157, 146	301,0113 145,8893	283,42 16,03
	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,407	192,0629 192,0634	-2,54	191,0557	79668	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0416 127,0365 93,0355 87,0077 85,0284	51,68 79 51,28 118,96 333,83
	klorogenska kislina <chem>C16H18O9</chem> 2,231	354,0935 354,0951	-4,54	413,1048	1469	191	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 4,321	138,0312 138,0317	-3,29	137,024	3293	/	93,0343 136,9513 90,9078	378,42 96,55 24,28
	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,858	182,0578 182,0579	-0,73	181,0505	2061	181, 166, 151	151,0402	168,74
	p- hidroksibenz aldehid <chem>C7H6O2</chem> 4,858	122,0366 122,0368	-1,09	181,0505	2061	/	105,0339 537,1595 93,0367	731,93 242,17 89,11
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,996	154,0262 154,0266	-2,65	153,0189	11053	153, 109	153,0182 109,0295	329,42 1173,37
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,986	138,0312 138,0317	-3,49	137,0239	11558	/	137,0234 136,0148 108,0217	846,17 489,85 350,69
	ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,174	194,0577 194,0579	-0,86	193,0503	7562	193, 178, 149, 134	193,0454 178,0296 134,0368	84,21 205,21 368,18

	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 7,192	406,1277 406,1264	3,19	405,1204	68438	/	243,0664 405,1179 451,1161	4232,19 1503,76 53,12
	sakuranin C ₂₂ H ₂₄ O ₁₀ 7,739	448,1391 448,1369	4,83	507,1543	1419	/	327,0859 315,0926 821,8579	434,65 61,28 59,72
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,982	436,1374 436,1369	1,05	435,1303	14201	273	/	/
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,303	304,0588 304,0583	1,64	303,0515	19710	303, 285	303,0545 285,0406	219,02 936,92
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,462	304,0586 304,0583	1,04	303,0511	2033	303, 285	303,0596 285,038	126 502,84
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,062	448,1012 448,1006	1,47	447,0941	5968	301	301,0338	400,28
	izorhamneti n-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,198	478,1122 478,1111	2,2	477,1052	2166	315	315,0559	59,63
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,757	594,1984 594,1949	6,01	593,1911	3487	/	593,188 557,2379 285,036	1390,99 110,92 45,01
	izorhamneti n-ramnozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁ 9,867	462,1168 462,1162	1,23	461,1101	3927	315	315,0502	520,11
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 14,168	390,1792 390,1831	-9,93	389,1723	6968	/	194,0829 179,0588 149,06	4120,43 227,21 88,85
23. VKV30	elagična kislina C ₁₄ H ₆ O ₈ 1,205	302,0065 302,0063	0,91	301,0014	1530	301, 283, 257, 229, 185, 173, 157, 146	301,0018	487,17
	fustin C ₁₅ H ₁₂ O ₆ 1,261	288,0613 288,0634	-7,2	333,0596	405	109	/	/

	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,405	192,0631 192,0634	-1,67	191,0559	90637	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0104 127,039* 111,0433 93,0346 87,007 85,0288	42,14 70,15 77,8 65,83 36,54 252,47
	klorogenska kislina <chem>C16H18O9</chem> 2,225	354,0936 354,0951	-4,2	413,1046	2085	191	/	/
	galna kislina <chem>C7H6O5</chem> 3,145	170,0215 170,0215	-0,43	169,0142	1390	169, 154, 125, 124, 81, 79, 51	169,012 125,0241 81,032 79,0157*	44,07 231,65 52,02 42,17
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 4,328	138,0312 138,0317	-3,4	137,024	4104	/	93,0338 137,0258 533,064	345,16 45,18 37,17
	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,851	182,0572 182,0579	-4	181,0498	2389	181, 166, 151	181,0492 151,0397	103,72 212,48
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,989	154,0261 154,0266	-3,3	153,0188	15738	153, 109	153,0184 109,0289	468,59 2248,78
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,978	138,0313 138,0317	-3,04	137,024	16379	/	137,0234 136,0163 108,0219	818,38 577,72 388,89
	oksiresveratr ol <chem>C14H12O4</chem> 6,177	244,073 244,0736	-2,13	289,0709	4272	225, 199, 157, 133, 115	224,982	46,98
	katehin <chem>C15H14O6</chem> 6,177	290,0785 290,079	-1,79	289,0709	3323	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0715* 271,0654 245,0814* 205,0508 203,0651 179,0261* 109,0265	586,44 65,8 323,11 234,88 101,33 44,31 137,92
	ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,177	194,0576 194,0579	-1,66	193,0502	7986	193, 178, 149, 134	193,0513 178,0255 149,0579 134,036	207,62 181,19 139,21 250,61

	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 7,187	406,127 406,1264	1,57	405,1198	76748	/	243,066 201,0542 159,043	5481,18 479,59 388,66
	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,969	436,1371 436,1369	0,24	435,1302	7460	273	/	/
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,289	304,0587 304,0583	1,36	303,0515	12690	303, 285	303,0496 285,0409	526,32 1344,3
	ferulična kislina C ₁₀ H ₁₀ O ₄ 8,303	194,0576 194,0579	-1,63	193,0502	3064	193, 178, 149, 134	193,0514 178,0286 149,0569 134,036	444,84 368,03 91,2 745,14
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,461	304,0582 304,0583	-0,24	303,0509	1728	303, 285	303,0534 285,0405	226,72 103,32
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,06	448,1016 448,1006	2,42	447,0944	7857	301	301,0331	412,05
	izorhamneti n-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,197	478,1118 478,1111	1,34	477,1042	4063	315	/	/
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 9,534	464,0971 464,0955	3,54	463,0897	10162	301	301,0353	1911,26
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,754	594,1994 594,1949	7,58	593,1915	3498	/	593,1893 557,224 125,0234	1165,25 125,46 79,51
	izorhamneti n-ramnozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁ 9,876	462,1166 462,1162	0,84	461,1095	5600	315	315,0495	289,43
	lariciresinol C ₂₀ H ₂₄ O ₆ 11,985	360,1555 360,1573	-5	359,1504	806	329, 178, 175, 160, 136, 121	/	/
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 14,161	390,1794 390,1831	-9,39	389,1726	6747	/	194,0816 179,0593 440,6385	4006,96 218,32 85,2

24. VKV30	kininska kislina <chem>C7H12O6</chem> 1,405	192,0632 192,0634	-1,13	191,056	89497	173, 149, 127, 111, 93, 87, 85	173,0438 127,0386 111,0442 93,0347 87,0089 85,0293	87,97 85,55 73,42 112,39 139,22 396,78
	klorogenska kislina <chem>C16H18O9</chem> 2,324	354,0916 354,0951	-9,93	413,1053	1818	191	/	/
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 4,319	138,0313 138,0317	-2,67	137,024	2993	/	93,0337 118,9342 90,9033	406,37 47,7 44,76
	p- hidroksibenz aldehid <chem>C7H6O2</chem> 4,843	122,0364 122,0368	-2,91	181,0504	2145	/	151,0424 133,0261 75,4475	526,98 363,89 167,12
	siringaldehid <chem>C9H10O4</chem> 4,843	182,0576 182,0579	-1,95	181,0504	2145	181, 166, 151	181,0529 151,0424	77,74 526,98
	protokatehin ska kislina <chem>C7H6O4</chem> 4,98	154,0264 154,0266	-1,39	153,0191	13603	153, 109	153,0187 109,0287	358,9 1817,32
	aldehid protokatehin ske kisline <chem>C7H6O3</chem> 5,983	138,0312 138,0317	-3,55	137,0239	15074	/	137,0232 136,0166 108,0202	893,9 492,53 339,05
	oksiresveratr ol <chem>C14H12O4</chem> 6,169	244,074 244,0736	1,9	289,0721	3492	225, 199, 157, 133, 115	224,9238 199,0437*	82,89 89,66
	katehin <chem>C15H14O6</chem> 6,169	290,0797 290,079	2,45	289,0721	3492	289, 271, 245, 205, 203, 179, 125, 109	289,0669 245,0811 203,0694* 179,0325 109,0268	638,81 171,46 62,13 219,54 55,37
	ferulična kislina <chem>C10H10O4</chem> 6,169	194,0577 194,0579	-1,25	193,0504	8101	193, 178, 149, 134	193,0527 178,0297 149,0568 134,0337	133,21 243,29 46,7 94,68
	sakuranin <chem>C22H24O10</chem> 7,74	448,1381 448,1369	2,57	507,1519	1654	/	327,0877 451,1189 315,0854	402 124,96 84,42

	florizin C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ 7,97	436,1367 436,1369	-0,58	435,13	14187	273	/	/
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,291	304,0586 304,0583	1,06	303,0514	17139	303, 285	303,0472 285,0394	607,65 1653,52
	(E)- oksiresveratr ol 3'O-b-D- glukozid C ₂₀ H ₂₂ O ₉ 8,33	406,1276 406,1264	2,95	465,1415	64526	/	257,0809 419,1348 465,1272	2778,17 2492,28 162,2
	dihidrorobin etin C ₁₅ H ₁₂ O ₇ 8,463	304,0577 304,0583	-2,02	303,0502	2397	303, 285	303,0489 285,0406	102,21 408
	kvercitrin C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ 9,063	448,101 448,1006	1,01	447,0937	8046	301	301,0358	517,29
	izorhamneti n-heksozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ 9,186	478,1127 478,1111	3,31	477,1056	3247	315	/	/
	spiraeozid C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ 9,539	464,0965 464,0955	2,22	463,0891	3191	301	301,0346	783,89
	poncirin C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄ 9,744	594,1977 594,1949	4,83	593,1904	3400	/	593,1927 783,0284 285,0434	1073,94 129,31 112,58
	izorhamneti n-ramnozid C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁ 9,867	462,1168 462,1162	1,23	461,1094	5777	315	315,0489	482,42
	lariciresinol C ₂₀ H ₂₄ O ₆ 11,983	360,1565 360,1573	-2,15	359,1492	917	329, 178, 175, 160, 136, 121	/	/
	eribraedin B C ₂₅ H ₂₆ O ₄ 14,147	390,1793 390,1831	-9,66	389,1724	7011	/	194,0819 179,057 164,0868	3745,66 376,97 78,68

Legenda: *Fragmente smo našli v različnih tabelah.