

PROJEKTA NR. 23-00-A01612 – 000007

**“SKUJU ZAĻĀS BIOMASAS PILNA CIKLA PĀRSTRĀDE
AUGSTVĒRTĪGU IZEJVIELU ĶĪMIJAS UN FARMĀCIJAS
INDUSTRIJAI IEGUVEI”**

PĀRSKATS PAR MP4 PERIODĀ

(2024. GADA MAIJS – JŪLIJS)

VEIKTAJĀM DARBĪBĀM



SILAVA, 2024.

SATURS

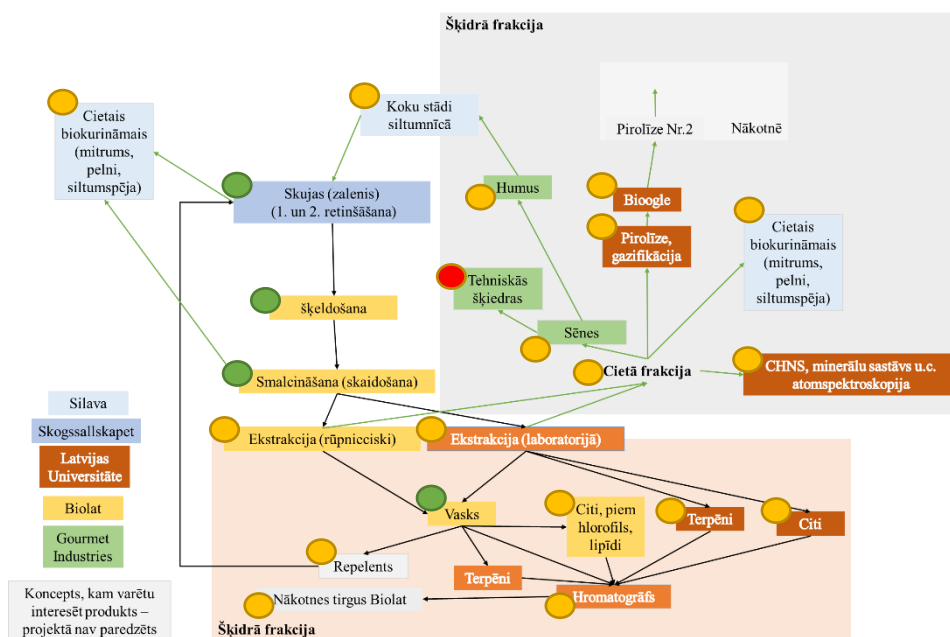
1. PROJEKTA VISPĀRĒJĀ SHĒMA	3
2. IEPĪRKUMA VEIKŠANA	3
3. BIOMASAS SAGĀDE	3
4. BIOMASAS EKSTRAKCIJA UN FRAKCIONĒŠANA	4
4.1. Sintētiskās humusvielas	4
4.1.1. Sintētisko humusvielu analīze.....	7
4.1.2. Humīnskābju fizikāli-ķīmiskais raksturojums un optimizācija.....	7
4.1.3. Humīnskābju funkcionālo grupu un īpašību raksturojums	8
4.1.4. Biomasas atkritumu hidrotermālās karbonizācijas optimizācija.....	9
4.2. Humusvielu testēšana ar priežu stādiem	14
5. CIETĀ ATLIKUMA BIOLOĢISKĀ KONVERSIJA	16
6. PUBLICITĀTES NODROŠINĀŠANA.....	17
SECINĀJUMI	18

Projekta vadošais partneris: LVMI Silava

Projekta sadarbības partneri: Latvijas Universitāte, SIA Gourmet Industries, SIA Biolat, SIA Skogssallskapet.

1. PROJEKTA VISPĀRĒJĀ SHĒMA

3. PM laikā ir veiktas (zaļš) un turpina (dzeltens) pētnieki strādāt pie projekta vairāku sadaļu realizācijas, kas atzīmētas projekta shēmā Nr.1. Ar sarkanu ir atzīmētas pētnieciskās stadijas, kuras uzsāks pētīt tuvākajā laikā.



1. att. Projekta principiālā shēma un progress. Apzīmējumi zaļš – paveikts; dzeltens – pētījums turpinās; sarkans – tuvākajā laikā tiks uzsākts.

2. IEPIRKUMA VEIKŠANA

Projekta MP4 materiālu un piederumu iepirkšana ir veikta saskaņā ar partneru izlieto materiālu atjaunošanu t.i. partneri ir saņēmuši nepieciešamos laboratorijas reaģentus un materiālus. Maksājuma dokumenti ir iekļauti MP4.

3. BIOMASAS SAGĀDE

4MP laikā jaunas skuju partijas netika piegādātas, jo pēc tām nebija nepieciešamība. Jaunas biomasas sagādes būs nepieciešamas MP5 laikā.

No biomasas pārstrādes Biolat ražotnes tiek sagādāta pārstrādātais skuju cietais atlikums, lai iegūtu izejmateriālu vēl divu barotņu izstrādei (2. un 3. att.).



2. att. Maisu pildīšana ar substrātu



3. att. Uzkrutie maisi ar substrātu

4. BIOMASAS EKSTRAKCIJA UN FRAKCIONĒŠANA

Nodaļas pētnieciskajā izstrādē iesaistītie partneri: LU, Biolat un Silavas pētnieki.

Veicot egļu skuju zaleņa ekstrakciju datu apkopojumu Biolat ražotnē, ir iegūtas ļoti aptuvenas ražotnes bielu balance, jo precīzus datus apgrūtina iegūt ražotnē izmantotās tehnoloģijas īpatnības – zaleņa uzskaitē tilpuma vienībās, ko nosaka LV biomasas uzskaites likumdošana, biomasas nehomogēniskums, zaru un gružu piejaukums. Biolat ražotnē režģus nodrošina lielā mērā operatora kompetence un pieredze. Tuvināta zaleņa ekstrakcijas bilance ir apkopota 1.tabulā.

1. tabula.

Ekstragēto vielu balance Biolat ražotnē.

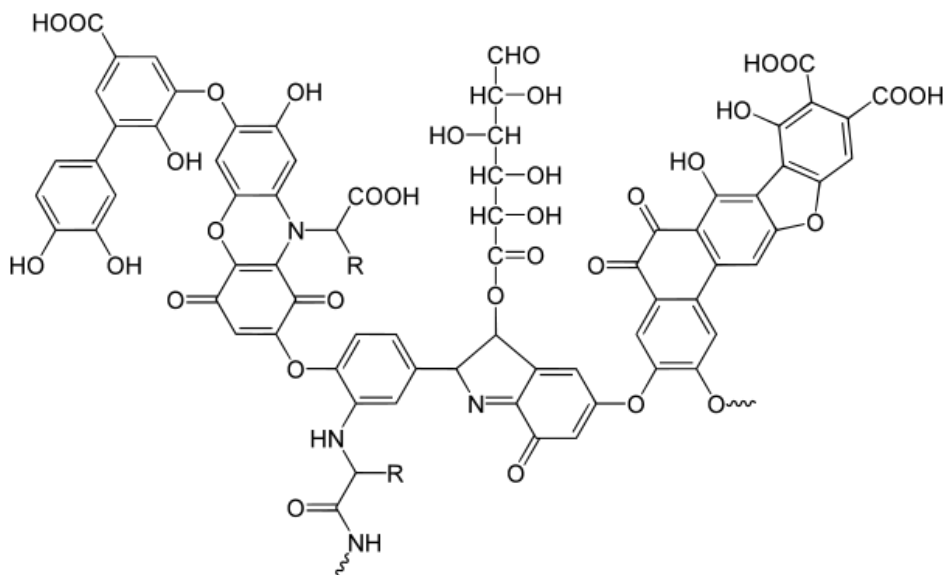
produkts	vienība	Patērētais zalenis uz vienu vienību, kg	Smalcinātās skujas tilpums, L	Nesmalcinātu zaru tilpums, L
Skuju vasks	1kg	50	200	500
Skuju ekstrakts	1 Litrs	2.5	10	25

Kā redzams 1. tabulā, lai saražotu 1kg skuju vaska, ir nepieciešams pārstrādāt 200l smalcinātas egļu skuju, kas norāda, ka egļu skuju vaska ražošana var būt iespējama, ja papildus no skujām izdala papildus ekstraktvielas.

4.1. Sintētiskās humusvielas

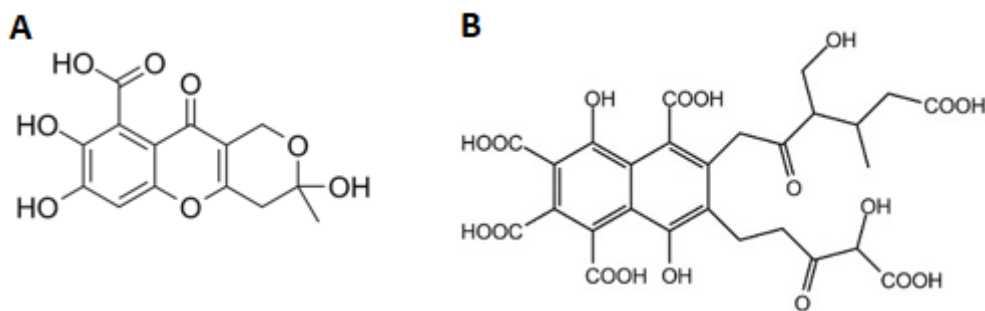
Humīnskābes (HS) ir makromolekulas, kas sastāv no fenolveida vielām ar vai bez aminoskābju klātbūtnes un ir plaši sastopamas sauszemes augsnē, dabas ūdeņos un sedimentos, kas rodas no augu un dabas atlieku sadalīšanās. Humīnskābes ir viena daļa no kopējām humusvielām (HV), kuru sastāvā ir arī nešķīstošais humīns un fulvoskābes¹⁰¹. HS šķīst sārmainās un neitrālās vidēs, bet nešķīst skābā vidē, kas <pH 2. Tās var izmantot dažādās jomās, piemēram, kā barības piedevu mājputnu barībā, augsnē

uzlabošanas līdzekli augu augšanai, adsorbentu piesārņotāju likvidēšanai un katalizatoru, pateicoties tā redoksaktivitātei. Komerčiāli HS iegūst no kūdras, akmeņoglēm un brūnoglēm, kas ir neilgtspējīgi resursi ¹⁰². Humīnskābju vispārīga formula attēlota 4. attēlā. Tipiski oglekļa procentuālais saturs humīnskābēs variē no 51-53 %, atkarībā no to veidošanās lokācijas gan augsnē, gan ūdentilpēs, gan kūdrā ¹⁰³.



4 att. Humīnskābju vispārīga formula, kur R = alifātiskas –CH₃, –CH₂, –CH ķēdes ¹⁰⁴

Fulvoskābes (FS) ir humusvielu frakcija, ko raksturo to šķīdība visā pH diapazonā, atšķirībā no humīnskābēm. FS satur alifātiskās ķēdes vai aromātiskos gredzenus ar dažādām funkcionālajām grupām (piem., –COOH, –OH, =C=O), kas veicina to ķīmisko reaģētspēju. FS piemīt atšķirīgas sorbcijas īpašības, ko ietekmē to molekulizmērs, ķīmiskā struktūra, redoksaktīvās funkcionālās grupas, kompleksēšanās vietas, aromātiskums, hidrofobiskums un polielektrolītiskās īpašības. FS var mijiedarboties ar dažādiem augsnes komponentiem, tostarp organiskajiem piesārņotājiem, pesticīdiem un metālu joniem, kas atspoguļo to ķīmisko reaģētspēju ¹⁰⁵. FS pētījumos bieži izmanto spektroskopijas (UV-VIS, VIS-nearIR) un elektroķīmiskās metodes, lai pētītu to dabu, veidošanos, sastāvu un sorbcijas īpašības. Pesticīdiem parasti ir lielāka afinitāte pret HS nekā FS, un lielāka afinitāte pret HV, kas bagātākas ar aromātisko oglekli. Metālu jonu aizture ar HV, tostarp FS, lielā mērā ir atkarīga no to karboksilgrupu un hidroksilgrupu vājam skābju grupām. FS un citu HV frakciju fizikāli ķīmiskās īpašības var ievērojami atšķirties atkarībā no vides faktoriem un augsnes organiskā materiāla izcelsmes ¹⁰⁶. Fulvoskābju molekulformulas attēlotas 5. attēlā.



5. att. Fulvoskābju molekulformulas. A – slēgta cikla tipa ¹⁰⁷; B – atvērta cikla tipa ¹⁰⁸

Dabiskos apstākļos humusvielu veidošanās prasa diezgan ilgu laiku, kur noris bioloģiskas un abiotiskas reakcijas, piemēram, sfagnu kūdrā (līdz 20 m dziļumam) notiekošā sadalīšanās, veidojot humusvielas, var ilgt līdz pat 15 000 gadu ¹⁰⁹.

Hidrotermāla humifikācija (HTH) ir hidrotermāla karbonizācija, kas veikta sārmainā vidē izmantojot bāzi, visbiežāk kālija hidroksīdu, kā katalizatoru. Biomasas hidrotermālā humifikācija autogēnā spiedienā bezskābekļa vidē ir viegls ķīmiskais process, kas imitē dabisko humifikācijas procesu, taču līdz pat 109 reizi ātrāk. Šī abiotiskā metode nodrošina lielisku oglekļa ieguvu, turklāt lielākā daļa biomasas oglekļa saglabājas humificētajā produktā. Tas ir pretstatā pirolītiskiem procesiem, kuros liela daļa oglekļa oksidējas un izdalās CO₂ un CO veidā, veicinot siltumnīcefekta gāzu emisijas. Izvairoties no bioloģiskās metabolizācijas un paplašinot hidrotermālās metodes, lai imitētu augsnes organisko vielu veidošanos, šī pieeja piedāvā alternatīvu risinājumu augsnes uzlabotāju ieguvei ar mērenu enerģijas patēriņu un augstu oglekļa efektivitāti ¹¹⁰.

Humusvielu ķīmiskās veidošanās process no ogļhidrātiem un augu biomasas atkritumiem ietver vienkāršu "vārīšanas" procesu sārmainā vidē. Šā procesa laikā ogļhidrāti sadalās šķidrā formā retroaldolās pievienošanās reakcijās, un rodas dažādas organiskās skābes, tostarp pienskābe un dzintarskābe. Šī metode imitē mikrobioloģisko acidolīzi, cukuriem neitralizējot sārmainas augsnes ¹¹¹. Lignocelulozes biomasā celulozes un hemicelulozes sadalīšanās noris pēc šāda mehānisma, taču lignīns daļēji izšķīst fenolātu veidā un paliek neizšķīdināts hidrofoobiskākā formā. Makromolekulas tiek šķeltas kā rezultātā veidojas heksozes un pentozes. Procesam turpinoties, pH pazeminās, apstādinot retroaldolās reakcijas un veidojas 5-hidroksimetilfurfuols un furfuols, kas tālāk kondensējas oglekļa stabilā kompleksā. Kontrolējot pH un sārmu līmeni, procesu var pielāgot, lai iegūtu lineārus vai nedaudz sazarotus sintētisko humusvielu (SHV) polimērus ¹¹².

Kādā nesenā literatūras avotā ¹¹³ pētīta un optimizēta humīnskābju sintēze un optimālie apstākļi. Pētījumā izmantots kukurūzas salmu substrāts pēc anaerobās digestācijas. Šie autori hidrotermālu humifikāciju biomasai veica 3 temperatūrās – 150; 165; 180 °C un trīs laikos, proti, 2; 5 un 8 stundas. Iegūtais humīnskābju iznākums bija 24-40% attiecībā pret biomasas iekrāvuma masu. Atrastie optimālie apstākļi humīnskābju bija 156 °C, 2h un 5% KOH šķīduma vidē, kur iegūts visaugstākais sintētisko humīnskābju saturs. Citā nesenā pētījumā ¹¹⁴ pētnieku grupa veica HTH govju kūtsmēsliem 6 stundas 240 °C un ieguva 37% humīnskābju iznākumu.

4.1.1. Sintētisko humusvielu analīze

Ar 15 mL Mora pipeti kvantitatīvi pārnes sintezēto humusvielu filtrātu 100 mL Erlenmeijera kolbā un pievieno 1 mL koncentrētu sālsskābi. Paraugu apmaisa un ļauj nostāties 10 minūtes. Pēc tam izgulsnētās sintētiskās humīnskābes filtrē caur filtrpapīru un filtrātu savāc tālākām analīzēm. Nofiltrētās SHS skalo ar dejonizētu ūdeni līdz neitrālam pH un žāvē.

Ar 1000 µL automātisko pipeti kvantitatīvi pārnes 500 µL kopējo sintētisko humusvielu šķīdumu 100 mL mērkolbā un atsevišķā 100 mL mērkolbā pārnes 500 µL atdalīto fulvoskābju un zemas molekulmasas savienojumu šķīdumu (turpmāk sintētisko fulvoskābju (SFS) šķīdums) un atšķaida līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni. Atšķaidītos šķīdumus analizē ar kopējā oglekļa analizatoru *Shimadzu TOC_V CSN* un rezultātu pārrēķina miligramos organiskā oglekļa uz 1 gramu. Oglekli no SHS aprēķina no kopējās frakcijas oglekļa atņemot SFS oglekļa koncentrāciju.

4.1.2. Humīnskābju fizikāli-ķīmiskais raksturojums un optimizācija

UV-VIS spektru uzņemšana. Uz analītiskajiem svāriem nosvēra 20 mg izdalītās un attīrītās sintētiskās humīnskābes un kvantitatīvi pārnesa 1 L mērkolbā un izšķīdināja 0,05 M NaHCO₃ šķīdumā. Līdzīgi sagatavoja čehu kūdras humīnskābes, *Sigma-Aldrich* references paraugu un no komerciāli iegādātā kūdras humusvielu koncentrāta GreenOK izdalītās humīnskābes, kuras izdalīja tāpat kā aprakstīts par SHS.

Šķīdumus mērīja 1 cm kvarca kivetē ar UV-VIS spektrometru UV-1800 diapazonā no 200 līdz 700 nm ar soļa garumu 1 nm. Humīnskābju relatīvai molekulmasas noteikšanai aprēķināja absorbcijas pie viļņa garuma 465 nm (E₄) attiecību pret absorbciju pie 665 nm (E₆).

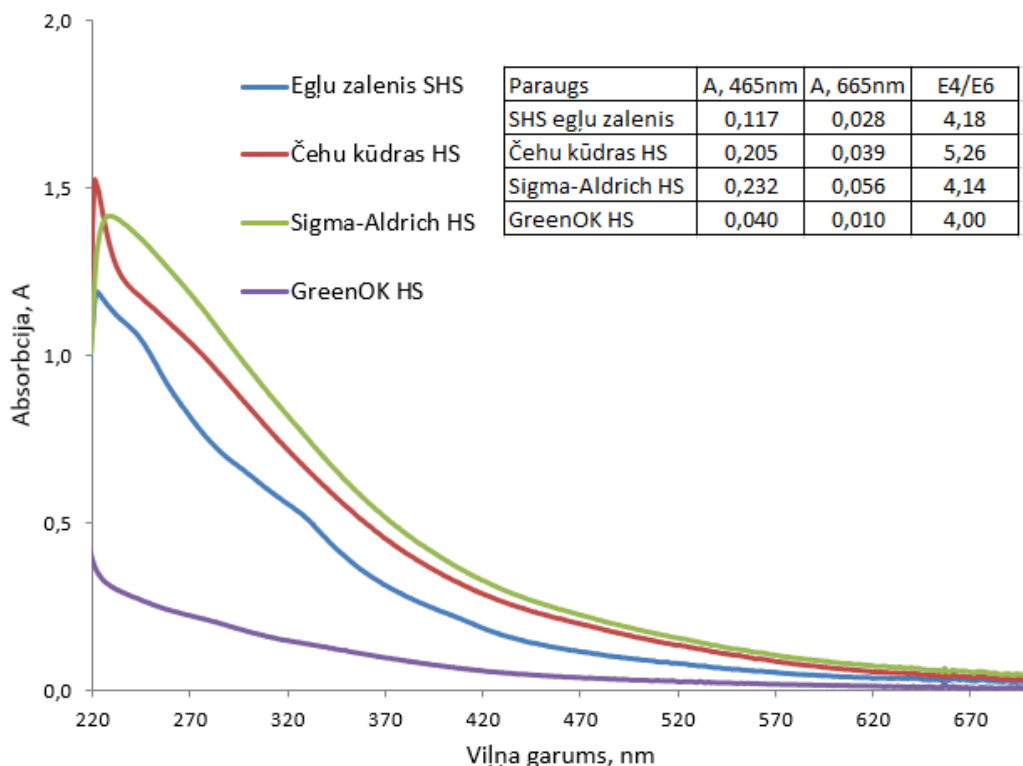
Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija. Pirms analīzēm KBr 2 stundas žāvēja 105 °C, pēc tam nosvēra 200 mg un pievienoja 2 mg humīnskābes, un samaisīja. Maisījumu sapresēja kapsulā un mērīja ar FTIR spektrometru Shimadzu IR-Tracer 100. Mērījumi veikti diapazonā no 4000 cm⁻¹ līdz 400 cm⁻¹ ar rezolūciju 8 cm⁻¹ un veica 16 skenējumus.

Optimizācija. Pētījuma ietvaros veica vienvirziena ANOVA analīzi, lai pārbaudītu dažādu temperatūru un laika ietekmi uz hidrotermālās humifikācijas kopējā oglekļa sintēzi. Pēc nozīmīga ANOVA rezultāta veikts Tukija HSD (*Honestly Significant Difference*) pēcapstrādes tests, lai identificētu, kuras konkrētās temperatūras un laika grupas ievērojami atšķiras.

Datu analīzi veica izmantojot SPSS (Versija 29, IBM Corp., Armonk, NY, USA). Vienvirziena ANOVA tika izmantota, lai noteiktu temperatūras un laika kopējo ietekmi uz hidrotermālās humifikācijas sintēzes procesu. Pēcapstrādes salīdzinājumus veica, izmantojot Tukija HSD testu, lai kontrolētu I tipa kļūdu vairākos salīdzinājumos ($p < 0,001$; $\alpha = 0,05$; $n = 3$).

4.1.3. Humīnskābju funkcionālo grupu un īpašību raksturojums

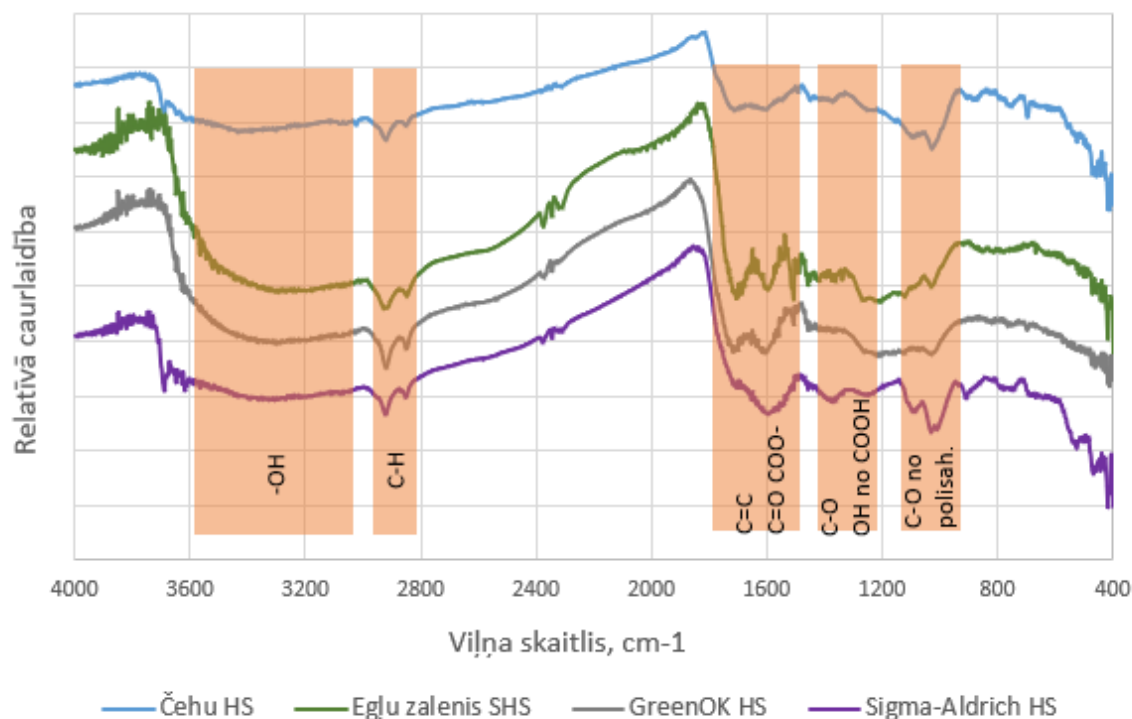
Lai salīdzinātu iegūto sintētisko humīnskābju humifikācijas pakāpi, relatīvo molekulmasu un hromoforo grupu daudzumu, uzņēma UV-VIS spektrus pašām SHS, kā arī no kūdras izdalītām, komerciāli iegādājamām un standartvielām. Spektra uzņemšanai izmantota sintētiskā humīnskābe, kas iegūta egļu zāleni hidrotermāli humificējot 14 h pie 215 °C. Spektrs attēlots attēlā 6.



6. att. No egļu zāleņa, čehu kūdras, Sigma-Aldrich un GreenOK iegūto humīnskābju UV-VIS spektri.

Pēc iegūtajiem UV-VIS spektriem secināms, ka sintētiskās humīnskābes spektrs ir samērā līdzīgs Čehijas kūdras un no Sigma-Aldrich iegādātajām. Atšķirība ir redzama GreenOK humīnskābēm, kas varētu būt skaidrojama ar zemāku signāla intensitāti pie tādas pašas koncentrācijas, taču tendence līknei ir līdzīga. Noteikts, ka E_4/E_6 attiecība gan SHS, gan standartvielai, gan GreenOK humīnskābēm ir līdzīga un ir aptuveni 4, savukārt čehu kūdras humīnskābes E_4/E_6 noteikts 5,26. Tas liecina, ka principāli no egļu zāleņa biomasas ir iespējams iegūt makromolekulāras sintētiskas humīnskābes ar lielu molekulmasu un aromātiskumu. Augstāka E_4/E_6 attiecība čehu kūdras humīnskābei liecina, ka šīs humīnskābes ir ar mazāku molekulmasu kā pārējās apskatītās un ir izteiktāks alifātiskums.

Lai salīdzinātu dabisko humīnskābju funkcionālo grupu klātesamību ar sintētiskajām, uzņēma FTIR spektrus. Salīdzinājumam izvēlējās tās pašas HS, kam uzņēma UV-VIS spektrus. FTIR spektri attēloti 7. attēlā un caurlaidība katram paraugam ir mākslīgi nobīdīta, lai signāli nepārklātos un ir definēta kā relatīva.



7. att. No egļu zaleņa, čehu kūdras, Sigma-Aldrich un GreenOK iegūto humīnskābju FTIR spektri.

FTIR spektri atklāj saišu un funkcionālo grupu dažādību, kas raksturīgas humīnskābēm. Galvenās absorbcijas joslas vērojamas $3600\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ reģionā, kas atbilst ar ūdeņradi saistītām OH grupām; $2940\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ atbilst alifātiskajam C-H; $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ raksturīgs aromātiskajam C=C, karboksilgrupai COO⁻ un ar ūdeņradi saistītajam C=O. Nākošais nozīmīgais reģions ir $1470\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, kas norāda uz C-O stiepšanos un OH deformācijām karboksilgrupā COOH. Visbeidzot $1170\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ atbilst C-O stiepšanās vibrācijām polisaharīdu atlikumos.

Salīdzinot FTIR spektrus, secināms, ka sintētiskās egļu zaleņa humīnskābes ir teju identiskas dabiskajām kūdras GreenOK humīnskābēm, taču neliela atšķirība novērojama Sigma-Aldrich humīnskābei, kurai, atšķirībā no SHS un GreenOK HS, ir saplūduši kopā signāli reģionā no $1700\text{--}1500$, kas varētu liecināt, ka šai humīnskābei ir relatīvi daudz vairāk aromātisku struktūru un karboksilgrupu, kā arī uzrādās lielāks daudzums -OH grupu no polisaharīdu atlikumiem. Tāpat novērots, ka čehu kūdras HS spektrs ir neizteiksmīgs, bet kopējā aina ir līdzīga.

4.1.4. Biomasas atkritumu hidrotermālās karbonizācijas optimizācija

Optimizācijas nolūkos veica vairākas sintēzes 4 temperatūrās un 5 laikos. 2. tabulā attēloti rezultāti katram eksperimentam. Eksperimenti veikti 3 atkārtojumos. SHV – sintētiskās kopējās humusvielas; FS – sintētiskās fulvoskābes un citi mazmolekulāri savienojumi; SHS – sintētiskās humīnskābes (mg oglekļa uz 1 gramu zaleņa iesvara).

Eksperimentāli iegūtie SHV sintēzes dati

T, °C	t, h	SHV, mg C/g	DI, mg C/g	FS, mg C/g	DI, mg C/g	SHS, mg C/g	DI, mg C/g
185	2	319	84	180	22	139	105
	4	368	93	196	40	172	95
	9	380	88	214	26	166	107
	14	423	83	218	15	204	96
	24	423	73	241	17	182	82
200	2	340	56	181	9	158	47
	4	365	81	204	50	160	43
	9	418	85	221	12	198	92
	14	430	76	235	43	196	37
	24	440	51	249	39	191	90
215	2	319	65	185	27	134	48
	4	380	29	220	10	160	21
	9	439	28	246	22	193	29
	14	437	56	270	26	167	71
	24	446	16	263	13	183	4
230	2	330	26	185	29	144	10
	4	394	117	225	43	169	114
	9	454	55	242	13	212	55
	14	456	89	258	11	197	100
	24	429	99	254	36	174	110

Pēc iegūtajiem datiem uzreiz nav iespējams saskatīt viennozīmīgu labāko temperatūras un laika režīmu, tāpēc veica datu statistisko analīzi. Datu statistiskā analīze humifijācijas laika ietekmei attēlota 3. tabulā.

Humīnskābju iznākums atkarībā no sintēzes laika

t, h		Vidējās vērtības starpība	Standart-novirze	Nozīmība	95% Ticamības pakāpe	
					Apakšējā robeža	Augšējā robeža
2	4	-21,242	12,5298	0,448	-57,028	14,545
	9	-48,267*	12,5298	0,004	-84,053	-12,480
	14	-47,108*	12,5298	0,005	-82,895	-11,322
	24	-38,325*	12,5298	0,031	-74,111	-2,539
4	2	21,242	12,5298	0,448	-14,545	57,028
	9	-27,025	12,5298	0,217	-62,811	8,761
	14	-25,867	12,5298	0,255	-61,653	9,920
	24	-17,083	12,5298	0,654	-52,870	18,703
9	2	48,267*	12,5298	0,004	12,480	84,053
	4	27,025	12,5298	0,217	-8,761	62,811
	14	1,158	12,5298	1,000	-34,628	36,945
	24	9,942	12,5298	0,931	-25,845	45,728
14	2	47,108*	12,5298	0,005	11,322	82,895
	4	25,867	12,5298	0,255	-9,920	61,653
	9	-1,158	12,5298	1,000	-36,945	34,628
	24	8,783	12,5298	0,955	-27,003	44,570
24	2	38,325*	12,5298	0,031	2,539	74,111
	4	17,083	12,5298	0,654	-18,703	52,870
	9	-9,942	12,5298	0,931	-45,728	25,845
	14	-8,783	12,5298	0,955	-44,570	27,003

Kā redzams tabulā 3., nozīmīgas atšķirības novērotas starp 2 h un 9, 14 un 24 h sintēzes gaitā (nozīmība $p < 0,05$), no kā secināms, ka optimālākais minimālais laiks, kas nepieciešams, lai sintezētu humīnskābes no biomasas ir 9 h. Lai noteiktu optimālo sintēzes temperatūru humīnskābju ieguvei, veica analoģu datu statistisko apstrādi, kas attēlota 4. tabulā.

4. tabula

Humīnskābju iznākums atkarībā no humifikācijas temperatūras

T, C		Vidējās vērtības starpība	Standart- novirze	Nozīmība	95% Ticamības pakāpe Apakšējā robeža Augšējā robeža	
185	200	-7,753	11,2070	0,900	-37,793	22,286
	215	5,333	11,2070	0,964	-24,706	35,373
	230	-6,633	11,2070	0,934	-36,673	23,406
200	185	7,753	11,2070	0,900	-22,286	37,793
	215	13,087	11,2070	0,650	-16,953	43,126
	230	1,120	11,2070	1,000	-28,920	31,160
215	185	-5,333	11,2070	0,964	-35,373	24,706
	200	-13,087	11,2070	0,650	-43,126	16,953
	230	-11,967	11,2070	0,711	-42,006	18,073
230	185	6,633	11,2070	0,934	-23,406	36,673
	200	-1,120	11,2070	1,000	-31,160	28,920
	215	11,967	11,2070	0,711	-18,073	42,006

Tabulā 4. redzams, ka visos gadījumos nozīmības līmenis ir 0,650-1,000, kas nozīmē, ka statistiski nav nekādas starpības kādā temperatūrā veikta humīnskābju sintēze. Tas liecina domāt, ka optimizācijas nolūkiem nepieciešams veikt mēģinājumus zemākā temperatūrā. Tādu pašu datu statistisko apstrādi veica fulvoskābju frakcijas ieguvei un dati attēloti 5. tabulā.

Fulvoskābju iznākums atkarībā no humifikācijas temperatūras

T, C		Vidējās vērtības starpība	Standart- novirze	Nozīmība	95% Ticamības pakāpe Apakšējā robeža Augšējā robeža	
185	200	-8,113	4,1405	0,220	-19,212	2,985
	215	-27,087*	4,1405	0,000	-38,185	-15,988
	230	-23,107*	4,1405	0,000	-34,205	-12,008
200	185	8,113	4,1405	0,220	-2,985	19,212
	215	-18,973*	4,1405	0,000	-30,072	-7,875
	230	-14,993*	4,1405	0,004	-26,092	-3,895
215	185	27,087*	4,1405	0,000	15,988	38,185
	200	18,973*	4,1405	0,000	7,875	30,072
	230	3,980	4,1405	0,772	-7,118	15,078
230	185	23,107*	4,1405	0,000	12,008	34,205
	200	14,993*	4,1405	0,004	3,895	26,092
	215	-3,980	4,1405	0,772	-15,078	7,118

Augstākās vidējās atšķirības tiek novērotas, salīdzinot zemākas temperatūras (185 °C un 200 °C) ar augstākām temperatūrām (215 °C un 230 °C). Tas liecina par ievērojamu iznākuma palielināšanos, palielinot temperatūru.

Salīdzinājumi starp 215 °C un 230 °C nerāda būtisku atšķirību ($p = 0,772$). Tas liecina, ka temperatūras palielināšana virs 215 °C neizraisa būtisku ražas palielināšanos.

Būtiskas atšķirības tiek konsekventi atrastas, salīdzinot 185 °C un 200 °C ar augstākām temperatūrām (215 °C un 230 °C), norādot, ka temperatūras palielināšana no 185 °C vai 200 °C uz augstāku temperatūru ievērojami palielina iznākumu.

Fulvoskābju frakcijas iznākuma izvērtējums atkarībā no sintēzes laika aplūkots 6. tabulā.

Fulvoskābju iznākums atkarībā no sintēzes laika

t, h		Vidējās vērtības starpība	Standart- novirze	Nozīmība	95% Ticamības pakāpe Apakšējā robeža Augšējā robeža	
2	4	-28,533*	4,6292	0,000	-41,755	-15,312
	9	-47,917*	4,6292	0,000	-61,138	-34,695
	14	-62,508*	4,6292	0,000	-75,730	-49,287
	24	-69,133*	4,6292	0,000	-82,355	-55,912
4	2	28,533*	4,6292	0,000	15,312	41,755
	9	-19,383*	4,6292	0,001	-32,605	-6,162
	14	-33,975*	4,6292	0,000	-47,196	-20,754
	24	-40,600*	4,6292	0,000	-53,821	-27,379
9	2	47,917*	4,6292	0,000	34,695	61,138
	4	19,383*	4,6292	0,001	6,162	32,605
	14	-14,592*	4,6292	0,024	-27,813	-1,370
	24	-21,217*	4,6292	0,000	-34,438	-7,995
14	2	62,508*	4,6292	0,000	49,287	75,730
	4	33,975*	4,6292	0,000	20,754	47,196
	9	14,592*	4,6292	0,024	1,370	27,813
	24	-6,625	4,6292	0,612	-19,846	6,596
24	2	69,133*	4,6292	0,000	55,912	82,355
	4	40,600*	4,6292	0,000	27,379	53,821
	9	21,217*	4,6292	0,000	7,995	34,438
	14	6,625	4,6292	0,612	-6,596	19,846

Augstākās vidējās atšķirības tiek novērotas, salīdzinot īsākus laika periodus (2 stundas) ar ilgākiem laika periodiem (14 un 24 stundas). Tas liecina par ievērojamu ražas palielināšanos, pagarinot sintēzes laiku.

Salīdzinājumā starp 24 stundām un 14 stundām vidējā atšķirība ir 6,625, kas nav statistiski nozīmīga ($p = 0,612$). Tas liecina, ka sintēzes laika pagarināšana virs 14 stundām neizraisa būtisku iznākuma palielināšanos.

Būtiskas atšķirības tiek konsekventi atrastas, salīdzinot īsākus laika periodus (2 un 4 stundas) ar ilgākiem laika periodiem (9, 14 un 24 stundas), norādot, ka sintēzes laika palielināšana no 2 vai 4 stundām uz ilgāku laiku ievērojami palielina fulvoskābju frakcijas iznākumu.

Lai izvērtētu sārmu koncentrācijas ietekmi, veica eksperimentus 215 °C 14 stundas ar 5 kālija sārmu koncentrācijām – 0,30; 0,45; 0,65; 0,80; 1,00 M.

Izvērtējot dažādu sārmu koncentrāciju ietekmi uz kopējo SHV, FS un HS frakcijām secināms, ka humīnskābju iznākums pie 0,65 M KOH sasniedz maksimumu un nav novērots lielāks iznākums palielinot koncentrāciju. Līdzīgi ir ar kopējo SHV un FS – straujākais kāpums ir līdz 0,65 M KOH koncentrācijai, taču pēc tam iznākums daudzuma palielinājums ievērojami sarūk palielinot koncentrāciju, kas liecina, ka 0,65 M KOH ir optimālākā koncentrācija pie kuras veikt hidrotermālu humifikāciju.).

4.2. Humusvielu testēšana ar priežu stādiem

Pētījuma dalībnieki, lai novērtētu izdalīto skuju humusvielu efektivitātes pārbaudi, saņēma no Latvijas Valsts Mežiem viengadīgos 111 priežu stādus, ko piegādāja 4 kasetēs, kur katra stāda substrāta tilpums ir 100ml. Lai netraumētu jaunus priežu stādus un nodrošinātu pētījumam nepieciešamos apstākļus, tos pārstādīja lielākos konteineros ar substrāta tilpumu 300ml, pieberot klāt attiecīgo substrātu – ekstrahēto skuju substrātu vai kūdras/ perlīta kontroles substrātu. Kopumā izveidoja 8 kasetes pa 15 stādiem kasetē, no kurus iekārtoja pēc shēmas (skat. 7. tabulu):

7.tabula.

Stādu un piebarošanas shēma

Kasetes Nr.	Substrāts	Humusvielu piebarošana
1	Ekstrahētas skujas	Ekstrakts ar pelniem
2	Ekstrahētas skujas	Sintētiskās humusvielas
3	Ekstrahētas skujas	Kontrole – bez papildus piebarošanas
4	Ekstrahētas skujas	Ekstrakts ar pelniem
5	Ekstrahētas skujas	Sintētiskās humusvielas
6	Kūdra + perlīts	Ekstrakts ar pelniem
7	Kūdra + perlīts	Kontrole – bez papildus piebarošanas
8	Kūdra + perlīts	Ekstrakts ar pelniem

Katrā kasetē ieviesa koordināšu sistēmu, lai katru stādu būtu iespējams precīzi identificēt – tos marķēja pēc rindu un kolonnas numuriem, norādot kasetē esošo 1-1 stādu, lai nesajauktu kasetes puses. Katru pārstādīto stādu nomērīja tā augstumu no kasetes augšas, izmantojot taisnstūra lineālu (8.att.).



8. att. Priežu stāda augstuma uzmērīšana

Pētījumā izdalītās humusvielas atšķaidīja līdz līdzīgam humusvielu koncentrācijai un ielēja vannītēs, lai substrāts to spētu uzsūkt un padot stādiem. Substrāta piesūcināšanu veica 24h. Pēc tam vannītes noņēma un stādu kasetes novietoja Silavā zem līnijveida laistītāja. Stādiem substrāta padošanu, konsultējoties ar LVM un Silavas priežu selekcijas pētniekiem, tika nolemts veikt veģetācijas laikā 1x mēnesī.



9.att. Substrātu piesūcināšana ar humusvielām un novietojums zem laistītāja.

Priežu stādu augstuma mērījumus pārmērīs veģetācijas perioda beigās (plānots oktobrī).

Pareizējie pētījumi par ekstragētās skuju izmantošanu kūdras substrāta vietā uzrāda labus rezultātus, jo egļu stādi pēc pārstādīšanas ir atguvušies un ieguvuši staltu “stāju”. Jāatzīmē, ka skuju substrāts labi drenējas un novada lieko mitrumu no auga kasetes.

5. CIETĀ ATLIKUMA BIOLOĢISKĀ KONVERSIJA

Tiek turpināta MP3 laikā uzsāktās bioloģiskās konversijas 1. varianta novērošana - mitruma analizēšana, temperatūras datēšana. Papildus labvēlīgākai micēlija augšanai, cieto atlikumu papildus aerē to ar gaisu, pielietojot kompresoru. Temperatūras datu ievākšana notiek paralēli aerācijai. Tas tiek veikts izmantojot, pašu izgatavotu aerācijas stieni, un temperatūras zondi 10. un 11. attēls.



10. att. Aerācijas stienis



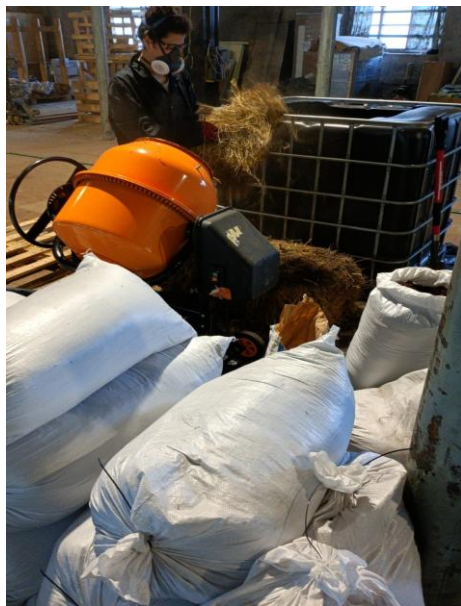
11.att. Aerēšanas un temperatūras uzmērīšana

Aerēšana un temperatūras uzmērīšana veikta, iedurot aerācijas stieni vidēji 20 vietās, kamēr tiek pludināts gaiss, tiek nolasīta temperatūra, dokumentē vidējo temperatūru. Temperatūra barotnē svārstās vidēji 3 C° grādu robežas pie straujām temperatūras maiņām vidē. Un barotne ir vidēji par 6 C° grādiem siltāka, nekā vides temperatūra. No rītiem starpība ir mazāka, dienas vidū lielāka. IBC konteineris labāk uztur temperatūras režīmu un dzesē to, nekā tas notiek komposta kaudzēs.

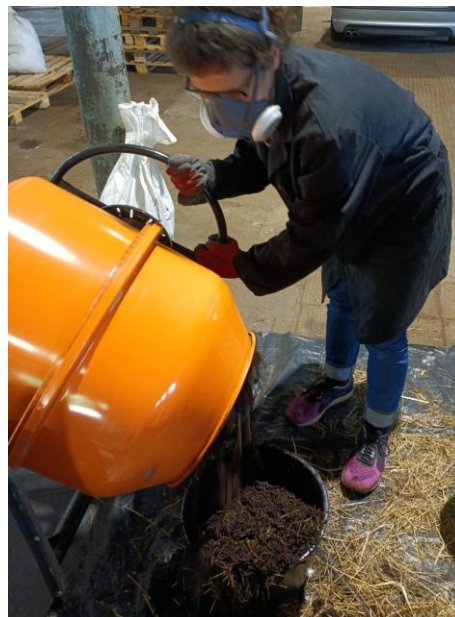
Pētījumā ir novērots, ka kultūra *Phlebiopsis gigantea* (PG) labāk aug tumšā telpā, tādēļ nolemts izgatavot arī 3. Variantu melnā IBC konteinerī. Savukārt, savvaļas kultūra, kur tika ievākta no substrāta, tiek audzēta baltos IBC konteineros, jo netika novērota atšķirība augot dažādo apstākļos. Balti IBC ir populārāki, līdz ar to pieejamāki.

Izgatavoja 3.variantu, kura saturā ir lignocelulozes substrāts, kas šajā eksperimentā ir salmi. Tiek sagatavota barotņu suspensija, kā iepriekš un pievienota maisīšanas procesā. Arī

salmi, rausis un kalcija sulfātu pievienoti maisītājā. Maisītājs tiek izkrauts spainī un tālāk ievietots konteinerī (skat. 12. un 13. att.). Procesu atkārto līdz sasniedz nepieciešamo tilpumu.



12. att. Lignocelulozes substrāta sagatavošana ar barotni



13. att. Lignocelulozes substrāta pārvešana uz IBC konteineri

Tiek izgatavots 4. variants, kas sastāv no substrāta, lignocelulozes materiāla, rauša un kalcija sulfāta. Barotne tiek sagatavota baltā IBC konteinerī un tiek pievienota savvaļās kultūra, kas iepriekš laboratoriski pavairota.

6. PUBLICITĀTES NODROŠINĀŠANA

Šajā pārskata periodā LU un Silavas pētnieki sagatavoja 4 zinātniskas publikācijas, no kurām 2 ir recenzējami konference krājumi, 1 populāri zinātnisks un 1 SCI publikācija žurnālā *Environmental and Climate Technologies*:

1. Mezulis, M.; Millere, L. L.; Arbidans, L.; Klavins, M.; Grinfelds, U.; Lauberts, M. Environmentally Friendly Processing of Forestry Biomass Side Streams – Coniferous Needles and Greenery. *Abstrakts konferencei Environmental and Climate Technologies CONECT 2024, 31.01.2024* (iesniegts recenzentam).
2. Mezulis, M.; Millere, L. L.; Arbidans, L.; Klavins, M.; Grinfelds, U.; Lauberts, M. Environmentally Friendly Processing of Forestry Biomass Side Streams – Coniferous Needles and Greenery. *Mutiska prezentācija konferencē Environmental and Climate Technologies CONECT 2024, 15-17.05.2024* (iesniegts recenzentam).

SECINĀJUMI

1. UV-VIS spektri liecina, ka sintētiskās humīnskābes ir līdzīgas dabiskajām, gan spektra kopējai ainai esot līdzīgai, gan pēc relatīvās molekulmasas E_4/E_6 attiecības.
2. FTIR spektri liecina, ka sintētiskās humīnskābes satur tādas pašas funkcionālās grupas kā dabiskās HS ar nelielām signālu intensitātes atšķirībām.
3. Optimālie HTH apstākļi SHS ieguvei ir 9 h un 185°C izmantojot 0,65 M KOH, bet, nepieciešami papildus optimizācijas eksperimenti, lai noskaidrotu, vai nav iespējams vēl pazemināt temperatūru.
4. IBC konteineris labāk uztur temperatūras režīmu un dzesē to, nekā tas notiek komposta kaudzēs, kas nozīmē, ka industrializējot zaleņa konversiju ar micēliju ir nepieciešams ierīkot bioreaktorus.
5. Kultūra *phlebiopsis gigantea* (PG) labāk attīstas tumšā telpā, tādēļ šī kultūra ir piemērota izmantošanai bioreakturos.

Projekts tiek īstenots ar Eiropas Lauksaimniecības fonda lauku attīstībai Latvijas Lauku attīstības programmas 2014.-2020. gadam 16. pasākuma „Sadarbība” 16.1. apakšpasākuma "Atbalsts Eiropas Inovāciju partnerības lauksaimniecības ražīgumam un ilgtspējai lauksaimniecības ražīguma un ilgtspējas darba grupu projektu īstenošanai" atbalstu. Projekta attiecināmās izmaksas ir 446461,25 EUR, no tiem publiskais finansējums 401815,13 EUR apmērā. Vairāk informācijas par Eiropas Lauksaimniecības fondu lauku attīstībai pieejams Eiropas Komisijas tīmekļa vietnē - http://ec.europa.eu/agriculture/rural-development-2014-2020/index_lv.htm

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
EIROPA INVESTĒ LAUKU APVIDOS
Eiropas Lauksaimniecības fonds
lauku attīstībai

Atbalsta Zemkopības ministrija un Lauku atbalsta dienests