



Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 79/2021

Arctic FingerPrint – Laatusormenjälki arktiselle luonnon raaka-aineelle

Loppuraportti

Susan Kunnas, Katja Misikangas, Jaana Liimatainen, Maarit Mäki,
Juha-Matti Pihlava, Pasi Korkalo, Veli Hietaniemi ja Tytti Sarjala

Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 79/2021

Arctic FingerPrint – Laatusormenjälki arktiselle luonnon raaka-aineelle

Loppuraportti

Susan Kunnas, Katja Misikangas, Jaana Liimatainen, Maarit Mäki, Juha-Matti Pihlava,
Pasi Korkalo, Veli Hietaniemi ja Tytti Sarjala

Luonnonvarakeskus, Helsinki 2021



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Viittausohje:

Kunnas, S., Misikangas, K., Liimatainen, J., Mäki, M., Pihlava, J.-M., Korkalo, P., Hietaniemi, V. & Sarjala, T. 2021. Arctic FingerPrint – Laatusormenjälki arktiselle luonnon raaka-aineelle : Loppuraportti. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 79/2021. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 59 s.

Susan Kunnas, ORCID ID, <https://orcid.org/0000-0002-5958-4384>



ISBN 978-952-380-305-3 (Painettu)

ISBN 978-952-380-306-0 (Verkkójulkaisu)

ISSN 2342-7647 (Painettu)

ISSN 2342-7639 (Verkkójulkaisu)

URN <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-380-306-0>

Copyright: Luonnonvarakeskus (Luke)

Kirjoittajat: Susan Kunnas, Katja Misikangas, Jaana Liimatainen, Maarit Mäki, Juha-Matti Pihlava, Pasi Korkalo, Veli Hietaniemi ja Tytti Sarjala

Julkaisija ja kustantaja: Luonnonvarakeskus (Luke), Helsinki 2021

Julkaisuvuosi: 2021

Kannen kuva: Katja Misikangas

Painopaikka ja julkaisumyynti: PunaMusta Oy, <http://luke.juvenesprint.fi>

Tiivistelmä

Susan Kunnas¹⁾, Katja Misikangas²⁾, Jaana Liimatainen³⁾, Maarit Mäki⁴⁾, Juha-Matti Pihlava⁴⁾, Pasi Korkalo¹⁾, Veli Hietaniemi⁴⁾ ja Tytti Sarjala

¹⁾ Luonnonvarakeskus (Luke), Ounasjoentie 6, 96200 Rovaniemi,
susan.kunnas@luke.fi, pasi.korkalo@luke.fi

²⁾ Arctic Warriors Oy, Jokelantie 1654, 97675 Narkaus, katja.misikangas@arcticwarriors.fi

³⁾ Luonnonvarakeskus (Luke), Tietotie 2, 02150 Espoo, jaana.liimatainen@luke.fi

⁴⁾ Luonnonvarakeskus (Luke), Myllytie 1, 31600 Jokioinen,
maarit.maki@luke.fi, juha-matti.pihlava@luke.fi, veli.hietaniemi@luke.fi

Lappilaisille erikoiskasveille ei ole koskaan määritelty erityisiä laatukriteereitä. Esimerkiksi maustekasvipuolella on tarkat vaatimukset laadusta, mutta suomalaisille luonnonkasveille sellaisia ei ole määritelty. Menestyäkseen luonnontuotealan yrityksillä on kuitenkin oltava valmiudet vastata erilaisiin laatuvaatimuksiin elintarvike- ja kosmetiikka-aloilla sekä hallita oman tuotantoprosessinsa laatutekijöitä ja menettelytapoja korkeamman jalostusarvon tuotteiden valmistamiseksi.

Haastetta luonnontuotteiden laatuun tuovat laaja luonnon raaka-aineiden ja -tuotteiden kirjo, erilaiset sato- ja kasvukaudet sekä sääolosuhteet, keruuajkojen kohdistuminen lyhyelle aikajaksolle sekä se, että laadun kriteerit ja raja-arvot määritetään käyttötarkoituksen mukaan asiakkaiden, viranomaisten ja yhteistyökumppaneiden toimesta. Haasteista huolimatta arktinen laatu ja muut vahvuustekijät, kuten pohjoisen luonnon ja luonnontuotteiden puhtaus, luomulaatu ja korkeat terveysvaikutteisten yhdisteiden pitoisuudet, korostuvat markkinoinnissa.

EAKR – Arctic FingerPrint -hankkeessa kriittisiä laatutekijöitä määritettiin kuusenkerkälle, nokkoselle, ruusujuurelle ja väinönputkelle, ja ne mitattiin kaikissa tutkimusalustana toimineen Arctic Warriors Oy:n demonstroitujen arvoketjujen solmukohdissa. Laatumääritykset tehtiin kaikille raaka-aineille erikseen puolijalosteeseen ja/tai tuotteeseen asti. Lisäksi hankkeessa testattiin spektroskopiaan, ftoniikkaan ja hygieenisen laadun mittauksiin perustuvia laboratoriomenetelmiä, joita voisi kehittää kenttämenetelmiksi luonnontuotealan yrityksiin. Tarkoituksena oli, että yrittäjä voisi itse määrittää raaka-aineensa ja tuotteensa laatutasoa kriittisimmässä tuotantoprosessin solmukohdissa, jolloin tieto laadusta saataisiin välittömästi tuotantoprosessiin.

Tuloksena hankkeessa tunnistettiin tutkittujen luonnon raaka-aineiden jalostuksessa tuotantoprosessien kriittiset solmukohdat, tehtiin laatuopas luonnontuotealalle ja vietiin kenttäsovelukseksi mikrobiologisen laadun indikoimiseen liittyvä hiivojen ja homeiden -kenttäviljelymenetelmä. Lisäksi hankkeessa kehitettiin uutujen optimointimenetelmä värin ja kokonaisfenolimääritysten kautta, kokonaisfenolipitoisuuden määrittäminen klorofyllimääritysten avulla sekä hyönteismyrkky-yhdisteiden tunnistusta ATR-menetelmällä. Tulokset ja menetelmät jaettiin ja ohjeistettiin luonnontuotealan yrityksille koulutuswebinaarien, koulutusmateriaalien ja -oppaiden kautta.

Tämä loppuraportti on tuotettu osana Lapissa toteutettua Laatusormenjälki arktiselle luonnonraaka-aineelle (Arctic FingerPrint) – EAKR -hanketta (2017–2021). Rahoitus hankkeelle on saatu Euroopan aluekehitysrahoituksesta (EAKR) Kestävää kasvua ja työtä 2014–2020.

Asiasanat: Luonnontuoteala, laatu, laadunhallinta, elintarviketurvallisuus, elintarviketutkimus



Nokkosia aamuauringossa. Kuva: Virpi Kempainen.

Sisällys

1. Johdanto	6
1.1. Laboratorioanalyysien kehittäminen kohti kenttämittauksia	6
2. Arctic FingerPrint -hankkeen tarve ja tavoitteet	8
3. Arctic FingerPrint -hankkeen toteutus ja toimenpiteet	10
3.1. Osatoteuttaja Arctic Warriors Oy	10
3.2. Yhteistyöyritykset	11
3.3. Työpakettit.....	11
3.4. Resurssit.....	12
4. Arctic FingerPrint -hankkeen tulokset	14
4.1. Esivalmistelut ja –testaukset	14
4.1.1. Laatuopas luonnontuotealalle	14
4.1.2. Raaka-aineen kartoitus sekä näyteaineiston kerääminen	15
4.1.3. Laatusormenjäljen määrittäminen.....	18
4.1.4. Soveltuvien demolaitteiden ohjaaminen mittaamaan laatusormenjälkeä.....	31
4.2. Mittaustulosten oikeellisuuden varmistus	34
4.2.1. Hiivat ja homeet – kenttämenetelmä	34
4.2.2. Torjunta-aineiden tunnistus: DEET- ja pyretriinimääritys kasvijauheista ATR- menetelmällä.....	35
4.2.3. Kokonaisfenolipitoisuuden määrittäminen klorofyllipikamittauksella tuorenokkosesta.....	38
4.2.4. Sisäinen laatu: Kokonaisfenolipitoisuuden määrittäminen värimittauksella kasviuutteista	39
4.3. Koulutukset ja tiedottaminen	42
4.3.1. Koulutukset luonnontuotealan yrittäjille.....	42
4.3.2. Päätösseminaari	43
4.3.3. Tiedottaminen.....	43
5. Arctic FingerPrint -hankkeen itsearviointi.....	46
5.1. Haasteet ja kehittämistarpeet.....	47
5.2. Vahvuudet ja onnistumiset	49
5.3. Vaikutukset luonnontuotealan yritysten tuotantoprosesseihin.....	50
5.4. Vaikuttavuus.....	50
6. Arctic FingerPrint -hankkeen johtopäätökset	52
Viitteet.....	53
Liitteet	56

1. Johdanto

Lapin ylivoimatekijät, kuten raaka-aineen hygieeninen ja kemiallinen puhtaus, korkeat terveysvaikutteisten yhdisteiden ja aromiaineiden pitoisuudet ja laajat valtion maat luomukeruualueina mahdollistavat paljon. Viime vuosina Lapissa on syntynyt monia luonnontuote-, elintarvike- ja kosmetiikka-alan yrityksiä, jotka jalostavat raaka-ainetta tuotteiksi ja suuntaavat vahvasti kansainvälisille markkinoille. Lappilaisten tuotteiden vienti ulkomaille edellyttää kuitenkin koko alkutuotannon laadunhallintaketjun varmistamista. (Honkanen 2019)

Lapin superfoodeilla ei ole tarvetta lääkeaineen kaltaiselle laadunvarmistukselle, vaan tärkeitä viennin kannalta ovat mm. hygienia, turvallisuus ja terveellisyys, eli esimerkiksi turvallisuuden varmistaminen todentamalla mikrobiologinen laatu ja terveysvaikutteisten tai bioaktiivisten yhdisteiden korkean pitoisuustason todentaminen raaka-aine-erässä. Laatutiedon saaminen raaka-aineen ja tuotteen kylkeen paikan päällä ketjun kriittisissä kohdissa sekä jäljitettävyyden edistäisivät kannattavuutta, markkinointia ja vientiä merkittävästi.

Laadunhallinnan tarkoituksena on varmistaa, todentaa ja dokumentoida raaka-aineen laatu koko raaka-ainetta jalostavalle ketjulle ja etenkin yrittäjälle itselleen. Asiakas ja viranomaiset määrittävät raja-arvot ja puhtausasteen, jotka yrityksen tuottaman raaka-aineen ja tuotteen täytyy saavuttaa. Tämä vaatii alkutuotannolta paljon kustannuksia. Epävarmuutta raaka-aineen laatuun tuovat mm. sääolosuhteet, erilaiset sato- ja kasvukaudet sekä kerääjien työtapojen ja -menetelmien vaihteleva laatu. Lisäksi tarkat laboratorioanalyysit ja laatujärjestelmien kehittäminen maksavat paljon, koska ne on ostettava yrityksiin ulkopuolelta.

Raaka-aineen laadun selvittäminen tulee esille esimerkiksi silloin kun raaka-ainetta lähetetään ulkomaan vientiin jalostusvaiheeseen tai tuotteeksi, ja ostaja määrittää laboratoriossa tarkat määritykset omien laatuksiditeereidensä perusteella. Tällöin voi tulla yllätyksiä esimerkiksi erittäin pieniin pitoisuuksiin yltävissä torjunta-ainemäärityksissä. Toinen näkökulma on myös se, että oma raaka-aine ja tuote voivat olla laadukkaampia kuin muut markkinoilla olevat tuotteet, jolloin niistä voisi saada paljon paremman hinnan. Luonnontuotealalla laadunvalvonnan laboratorionäytteenotto voi olla vielä osin puutteellista. Varsinkin pienissä yrityksissä oman raaka-aineen laatua ei välttämättä tunneta tarkasti ja tämä johtuu aika pitkälti siitä, että kemialliset termit, kaupallisten laboratorioiden laboratoriomääritysten laajuus ja tulosten tulkinta eivät ole yksiselitteisiä asioita. Näin ollen, on vaikea selvittää mitkä laboratoriomääritykset ovat olennaisia, mistä niitä voi tilata ja miten näytteet saadaan lähetetyksi laboratorioon. Lisäksi laboratorioanalyysit voivat olla kalliita riippuen näytekasetin laajuudesta. (Kunnas ym. 2020.)

Arctic FingerPrint -hankkeessa laatutekijät määritettiin kuusenkerkälle, nokkoselle, ruusujuurelle ja väinönputkelle, ja ne mitattiin kaikissa demonstroitavien arvoketjujen solmukohdissa (myös ennen ja jälkeen esikäsittelyn). Laatumääritykset tehtiin kaikille raaka-aineille erikseen projektin alkaessa puolijalosteeseen ja/tai tuotteeseen asti. Arvoketjun osat ja solmukohdat riippuvat mm. tuotteesta ja sen käyttökohteesta, tämänhetkisestä raaka-aine- ja logistiikkapolutusta sekä vientisuunnitelmista (kansallinen, EU, Asia).

1.1. Laboratorioanalyysien kehittäminen kohti kenttämittauksia

Laboratoriomittaukset ja kemia ovat vahvasti menossa kohti kenttämittauksia. Tästä hyvänä esimerkkinä ovat jo veden laadun jatkuvatoimiset mittaukset, ympäristön seuranta sekä rehu- ja viljapuolen raaka-aineen ohjausjärjestelmät. (Tarvainen ym. 2015, Huotari & Ketola 2014,

Hietaniemi 2015) Yritysten viennin kannalta kriittisin asia tällä hetkellä on raaka-aineen ja tuotteen laatu sekä jäljitettävyyys, ja etenkin alkutuotannon laadunhallintaketju.

Arctic FingerPrint -projektissa yrityksiin ja heidän koordinoimiin viljelijä- ja kerääjärensiksiin tuotiin uusia menetelmiä laadun mittaukseen ja laadun ohjausta sekä jäljitettävyyttä raaka-aineeseen. Teknisen laadun lisäksi tässä projektissa otettiin huomioon myös raaka-aineen turvallisuuden liittyvät tekijät, kuten torjunta-ainejäämät ja raskasmetallit, mutta myös tärkeimpien bioaktiivisten yhdisteiden pitoisuudet. Teknisen laadun, haitta-aineiden ja bioaktiivisten yhdisteiden määritykset on perinteisesti tehty laboratoriossa kemiallisilla menetelmillä, mutta projektissa testattiin yhdisteiden määrittystä kenttämenetelmillä.

Reaaliaikaisella laatutason mittaamisella vähennettäisiin luonnon raaka-aineen vastaanottajan edellyttämien kalliiden laboratorioanalyysien määrää. Hankkeessa testattavat ja kehiteltävät laatutason mittaamenetelmät on tarkoitettu yrittäjän itsensä tehtäväksi, jolloin oman raaka-aineen laatua voidaan ennakoita. Raaka-aineen laadun tunteminen lisää kysyntää ja raaka-aineen arvoa sekä parantaa alkutuotannon kannattavuutta. Lisäksi reaaliaikainen laadunhallinta voi tehostaa korjuun, raaka-ainevirranohjauksen ja varastoinnin logistiikkaa sekä kehittää jäljitettävyyttä. Reaaliaikaista laatutasotietoa voidaan käyttää myös markkinoinnissa ja tarkoituksena on, että jatkossa reaaliaikainen laadunhallinta lisää yritysten sekä kosmetiikka-, elintarvike- ja rehuteollisuuden keinoja löytää nopeasti käyttöönsä spesifikaatioiden mukaista raaka-ainetta ja tätä kautta saadaan tehostettua vientiä. Lisäksi projektissa edistettiin yritysten, viljelijöiden ja kerääjien yhteistyötä ja laatutietoutta. Projektissa luotiin myös pohjaa laatujärjestelmälle ja kehitettiin kemian alan yritysten hankkeeseen tuomille demomenetelmille uusia sovelluksia ja käyttötapoja uusille raaka-aineille laadun todentamiseen.



Tekninen laatu: kosteus,
valkuainen, tärkkelys ja
hlp.
Turvallisuuslaatu: DON,
T-2+HT-2.

Kuva 1. Viljan laadun mittaukseen tarkoitettu kenttälaboratorio Kasken tilalla. Kuva: Veli Hietaniemi.

2. Arctic FingerPrint -hankkeen tarve ja tavoitteet

Luonnontuoteala ja sitä myöten myös raaka-ainetuotanto, on ollut kovassa kasvussa viime vuosikymmenen aikana. Kun toimintaa muutetaan yrityksessä pienestä mittakaavasta isompaan, tulee usein haasteita laadunhallinnan kanssa. Perinteiset kasviraaka-aineiden käsittelytavat eivät välttämättä ole riittäviä, jotta saataisiin laadukasta materiaalia teolliseen tuotantoon, jossa laadun kriteerit ovat todella korkealla.

Haastetta luonnontuotteiden laatuun tuovat laaja luonnon raaka-aineiden ja -tuotteiden kirjo, erilaiset sato- ja kasvukaudet sekä sääolosuhteet, keruuajojen kohdistuminen lyhyelle aikajaksolle sekä se, että laadun kriteerit ja raja-arvot määritetään käyttötarkoituksen mukaan asiakkaiden, viranomaisten ja yhteistyökumppaneiden toimesta. Haasteista huolimatta arktinen laatu ja muut vahvuustekijät, kuten pohjoisen luonnon ja luonnontuotteiden puhtaus, luomulaatu ja korkeat terveysvaikutteisten yhdisteiden pitoisuudet, korostuvat markkinoinnissa. Arktista laatua on todennettu myös tutkimuskentällä, mutta luonnontuotealalla toimivan yrityksen oman raaka-aineen ja tuotteen laatu voi jäädä dokumentoimatta, jolloin laadulle ja markkinoinnille ei ole perusteita.

Lappilaisille erikoiskasveille ei ole koskaan määritelty erityisiä laatukriteereitä. Esimerkiksi maustekasvipuolella on tarkat vaatimukset laadusta, mutta suomalaisille luonnonkasveille sellaisia ei ole määritelty. Luonnon raaka-aineita ja -jalosteita ostavat mm. elintarvike- ja kosmetiikkateollisuus, joissa laatuajärjestelmät ja laadunhallinta on integroitu vahvasti koko johtamisjärjestelmään ja yrityksen toimintaan. Myös oman tuotteen saaminen kotimaisille ja kansainvälisille markkinoille edellyttää tiettyjen standardien mukaiset toimintatavat. Luonnontuotealan yrityksillä on siis oltava valmiudet vastata erilaisiin laatuvaatimuksiin sekä hallita oman tuotantoprosessinsa laatutekijöitä ja menettelytapoja korkeamman jalostusarvon tuotteiden valmistamiseksi. Tämä voi tarkoittaa siirtymistä omavalvonnasta laatuajärjestelmään ja tarvittaessa sertifioituun laatuajärjestelmään. Tätä siirtymää vaaditaan nyt ja tulevaisuudessa yhä pienemmiltä yrityksiltä. Sertifioitujen laadunhallintajärjestelmän vaatimukset ovat samat kaikille yrityksille, yrityksen koosta riippumatta, mutta pienemmissä yrityksissä järjestelmän perustamis- ja ylläpitokustannukset ovat suuremmat suhteessa yrityksen liikevaihtoon. Lisäksi pienemmät yritykset voivat tarvita enemmän ulkopuolista apua laadunhallintajärjestelmän saattamiseksi sertifiointia varten valmiiksi. (Kunnas 2021)

Hankkeen tarve nousi luonnontuotealan yrityksistä ja sen tavoitteiksi asetettiin

- 1) Laatuopas luonnontuotealalle
- 2) Yrityksissä kerättävän raaka-aineen kartoitus sekä edustavan ja tilastollisesti pätevän näyteaineiston kerääminen testauksiin.
- 3) Kunkin raaka-aineen laatusormenjäljen määrittäminen laboratorioissa useana kasvukautena, minkä avulla määritellään mittauslaitteiston vaatimukset ja minkä avulla mittauslaitteistot ohjataan mittamaan laatutasoa alkutuotantoketjun eri vaiheissa. Laatusormenjälki perustuu raaka-aineen käyttäjän määrittelemiin laatuajärjestelmään (esim. peruskoostumus, tiettyjen terveysvaikutteisten yhdisteiden pitoisuus, tiettyjen haitta-aineiden pitoisuus, jne.). Raaka-aineiden laatuparametrit, joita mitataan, määritellään yhdessä yritysten kanssa terveellisuuden, turvallisuuden ja viennin näkökulmasta mm. laatuoppaassa (kohta 1).
- 4) Spektroskopiaan, ftoniikkaan ja hygieenisen laadun mittauksiin perustuvan teknologian soveltuvuuden testaus Lapin viljely- ja erikoiskasvien sekä villiyrttien ja metsästä kerättävien luonnonraaka-aineiden laadun määrittämiseen paikan päällä yrityksessä. Projektissa valitaan

testattaviksi raaka-aineiksi 5–10 raaka-ainetta. Testattavat luonnon raaka-aineet ovat esim. kuusenkerkkä, ruusujuuri (juuri + versot), väinönputki (juuri + versot) ja nokkonen (villi + viljelty). Teknologiaa ja toimintamallia pilotoidaan esimerkiksi viljapuolelta, mutta kehitetään luonnontuotealan yritysten tarpeisiin.

Projektissa arvioidaan, mitkä yhdisteet ja yhdisteryhmät voidaan pikamittauslaitteistoilla teoriassa havaita ja testataan laitteistoja ko. raaka-aineilla. Tämän jälkeen laitteistot ohjataan mittaamaan laatusormenjälkeä. Projektissa ei synny uutta mittauslaitetta, vaan testataan jo olemassa olevia laitteistoja ja niiden sovelluksia, joita on jo käytetty mm. vilja- ja rehupuolella. Projektissa on tarkoitus selvittää, voiko laitteistoja ja mittausteknologiaa käyttää uusiin sovelluksiin kuten esim. bioaktiivisten yhdisteiden havaitsemiseen. Hankkeessa testataan eri spektroskopian, fotonikan ja hygieenisen laadun mittauksiin perustuvia tekniikoita ja tutkitaan niiden antamia spektrejä. Oletamus on, että niissä voisi näkyä tiettyjä muutoksia, joita voidaan yhdistää laboratorioissa mitattuihin arvoihin.

5) Mittausten tulosten oikeellisuuden varmistus, referenssimenetelmän käyttö.

Mittaustulosten oikeellisuuden varmistus dokumentoidaan kunkin mittausmenetelmän validointiraporttiin.

6) Testaus asiakkaiden/yritysten kanssa, koulutukset/demositykset luonnontuotealan yrittäjille.



Kuva 2. Ruusujuuren nostoa syksyllä 2017 Narkauksessa. Kuva: Susan Kunnas.

3. Arctic FingerPrint -hankkeen toteutus ja toimenpiteet

3.1. Osatoteuttaja Arctic Warriors Oy

Arctic Warriors Oy on Rovaniemellä v. 2014 perustettu luontaistuotealan yritys, joka valmistaa kaikki tuotteensa käsin lappilaisista raaka-aineista. Arctic Warriors Oy valmistaa lappilaisista kasveista – ruusujuuresta, väinönputkesta, nokkosesta ja kuusenkerkystä uudentyypisiä luontaistuotteita, mm. geeli- ja hunajashotteja. Lähtökohtana tuotteiden tekemisessä on ollut puhtaus ja aitous. Ne ovat sataprosenttisesti luonnollisia. Kasvien vaikuttavien aineiden voimakkuuden takaa Lapin arktiset olosuhteet, kylmä talvi ja kesän yön yö. Osa kasveista kerätään villinä Lapin puhtaasta luonnosta ja osan viljelevät paikalliset pienviljelijät. Yrityksen viljelijäverkosto kasvattaa raaka-aineet tuotteisiin vuosien kokemuksella. Tuotekehityksessä on hyödynnetty jo vuosia luontaistuotealan yrittäjänä toimineen tuotepäällikön ja hänen sukunsa perinnetietoa ja osaamista Lapin kasveihin liittyen. Myynti- ja markkinointipäälliköllä on ravintovalmentajan tausta ja vankka näkemys markkinoinnista. Arctic Warriors Oy:n toimitusjohtaja on yksi Suomen tunnetuimpia internetmarkkinoinnin asiantuntijoita ja johdon konsultti. He ovat hyödyntäneet yrityksessään myös Luken tutkimusasiantuntemusta.

Kuvassa 3 on esitetty projektin prosessikuvaus eli kuvaus siitä, miten yritys toimii Arctic FingerPrint -hankkeessa tutkimusalustana ja antaa tutkimuksen käyttöön oman toimintaympäristönsä. Hankkeeseen tuodaan osatoteuttajayrityksen tuotantoprosessin eri vaiheet, solmukohdista näytteitä laatutekijöiden määrittämiseen ja edelleen mittausmenetelmien ja laitteistojen testaukseen.



Kuva 3. Arctic FingerPrint -projektin prosessikuvaus.

3.2. Yhteistyöyritykset

Projektin suunnitteluvaiheessa v. 2017 sitoumuksen demolaitteistojen ja teknisen tuen/koulutuksen osalta antoivat Hosmed Oy, Ordior Oy (nyk. Berner Oy) ja Labema Oy. Ordior Oy:n sitoumuksessa luvattiin demolaitteiksi peruskoostumuksen määrittämiseen NIR- ja NIT-laitteistot ja Labema Oy sitoutui tuomaan projektiin homemyrkköjen määrittämiseen Accuscan® Pro Reader-laitteiston.

Labema Oy antoi projektin aikana hometoksiinien testaukseen Accuscan® Pro Reader-laitteiston sekä koulutti projektihenkilöstön mittauksiin. Luke aloitti projektin aikana yhteistyön Labema Oy:n kanssa homeet ja hiivat -menetelmän kehittämiseksi Petrifilm™ Rapid Yeast and Mold (RYM) Count Plate -kasvatusalustusten kanssa ja menetelmä saatettiin luonnontuotealan yrittäjille oppaan ja koulutuksen muodossa v. 2020. Labema Oy:n liris Ylöstalo osallistui koulutuksen järjestämiseen ja piti koulutusosion petrifilmeistä.

Projektin aikana Agilent Oy demosi ja koulutti projektihenkilöstöä Cary60- ja FTIR-laitteistoille (esim. antosyaanien mittaukseen), mutta laitteistoja ei voitu saada hankkeeseen demolaitteistoiksi eikä vuokralle.

Timegate Instruments Oy testasi Raman-laitteistollaan projektiin viisi näytettä keväällä 2018. Tulokset olivat alustavasti mielenkiintoisia tutkimuksen kannalta, mutta mittausmenetelmä osoittautui liian vaativaksi projektin tavoitteisiin nähden ja ei ollut soveltuva luonnontuotealan yrittäjille.

Mitaten Oy antoi hankkeen käyttöön klorofyllimittarin ja vuokrasi projektin käyttöön CM-5 -spektrofotometrin luonnon raaka-aineiden värimittauksiin. Lisäksi he kouluttivat hankehenkilöstön mittauksiin.

3.3. Työpaketit

Projekti oli jaettu seuraaviin työpaketteihin:

Työpaketti 1: Esivalmistelut ja -testaukset

- a) Laatuopas luonnontuotealalle (Luke, 2017–2020)
- b) Spektroskopiaan, fotoniikkaan ja hygieenisen laadun mittauksiin perustuvan teknologian demolaitteistojen ja kalibrointiohjelmien käyttökoulutukset hanketyöntekijöille (Yhteistyössä olevat laitetoimittajat kouluttavat laitteistoilla työskentelevän Luken projektihenkilöstön) (2017–2019)
- c) Yrityksiin kerättävän raaka-aineen kartoitus sekä edustavan ja tilastollisesti pätevän näyteaineiston kerääminen alkutestauksiin. (Luke + Arctic Warriors Oy, 2017–2019)
- d) Laatusormenjäljen määrittäminen kullekin raaka-aineelle ja sen mukaiset laboratorioanalyysit raaka-aine-erille. (Luke, 2017–2019)
- e) Kasvimatriisin mittauksiin soveltuvien demolaitteiden ohjaaminen mittaamaan laatusormenjälkeä. (Luke, 2017–2020)

Työpaketissa 1 näytteet kerätään ja laboratorioanalyysit tehdään laitteistojen kalibrointeja ja ohjelmointeja varten eli mittaustekniikan rakentamista varten. Projektin kustannuksiin on sisällytetty ainoastaan kehittämistoimenpiteet. Projektissa valitaan viennin kannalta tärkeimmistä

luonnon raaka-aineista 5–10 kpl testauksiin ja noin 50 % koko projektin aikana kerättävästä raaka-aineesta pyritään saamaan yrityksen perustoiminnan kautta (Arctic Warriors Oy:n tapauksessa tämä tarkoittaa n. 10–18 kg näyteraaka-ainetta).

Työpaketti 2: Mittausten tulosten oikeellisuuden varmistus, referenssimenetelmän käyttö

Mittausten oikeellisuuden varmistus, tilastollisesti pätevä validointi, näyteaineiston keräys ja referenssilaboratorioanalyysit. Kullekin laadun mittaukseen soveltuvalla mittausmenetelmälle kirjoitetaan validointiraportti. Työpaketissa 2 laboratorioanalyysit tehdään pidemmän aikasarjan validointimittauksiin eli mittausten oikeellisuuden varmistusta varten. (Luke, 2019–2020)

Työpaketti 3: Mittausteknologian käyttöönotto ja koulutukset, tiedottaminen

a) Luonnontuotealan yrittäjien koulutukset ja mittausteknologian käyttöönotto (Luke 2020)

Koulutuspaketti yrittäjien tarpeiden mukaan:

- 1) Luonnontuotteet ja laadunhallinta (mm. Laatuoppaan sisältö: riskinarviointi, näytteenotto tuotannon eri vaiheissa, kemiallinen ja fysikaalinen turvallisuus)
- 2) Luonnontuotteet ja mikrobiologinen turvallisuus (mm. hankkeessa kehitetty uusi hiivat ja homeet-menetelmä)
- 3) Luonnontuotteet ja kemiallinen turvallisuus (mm. hankkeessa kehitetyt menetelmät: ATR-tekniikka ja haitta-aineet)
- 4) Luonnontuotteista lisäarvoa uuttamalla (mm. hankkeessa kehitetyt menetelmät: uuttokokeet ja värinmittaustekniikka)

b) Tiedottaminen, loppuseminaari/esittely luonnontuotealan yrityksille ja raportointi. (Luke ja Arctic Warriors Oy 2021)

Projektin raportointi ja tiedottaminen:

Projektin alussa esitellään hanke seminaarissa ja kirjoitetaan projektista alan lehtiin tiedotteita, joissa kerrotaan projektista ja pyydetään projektiin soveltuvien mittauslaitteistojen ja -menetelmien edustajia tuomaan omat laitteensa demolaitteiksi projektiin mukaan. Projektin alussa kirjoitetaan lehdistötiedote, jolla tiedotetaan projektin alkamisesta. Projektin aikana pidetään yksi laaja-alaiselle kohdejoukolle tarkoitettu "Arctic Fingerprint" -seminaari, johon kutsutaan luonnontuotealan yrittäjien, viljelijöiden ja kerääjien lisäksi median, kaupan, luonnontuotealan, teollisuuden, neuvonnan ja tutkimuksen edustajia. Lisäksi hankkeen tuloksista kerrotaan hankkeen aikana lehdistötiedottein ja erilaisissa seminaari- ja koulutustilaisuuksissa.

3.4. Resurssit

Taulukossa 1 on esitetty Arctic FingerPrint -hankkeen kustannusarvio ja rahoitussuunnitelma kevään 2020 muutoshakemuksen jälkeen. Henkilöstöresursseista suurin osa oli Luken tutkijoiden ja laboratoriohenkilöstön palkkakustannuksia. Ostopalveluihin kuuluivat mm. alihankintana ostetut laboratorioanalyysit, laitteiden vuokrauskustannukset ja graafiset palvelut.

Taulukko 1. Hankkeen kustannusarvio ja rahoitussuunnitelma.

Kustannukset	Yhteensä €	Rahoitus	Yhteensä €	% nettokustannuksista
Palkkakustannukset	290 590	EAKR:n ja valtion rahoitus	335 140	80
Ostopalvelut	46 594	Kuntien rahoitus	0	0
Kone- ja laiteinvestoinnit	0	Muu julkinen rahoitus: tuensaajan omarahoitus	78 003	18,62
Muut kustannukset	11 996	Yksityinen rahoitus: tuensaajan omarahoitus	5 783	1,38
Flat rate	68 746			
Kustannukset yhteensä	418 926	Rahoitus yhteensä	418 926	100

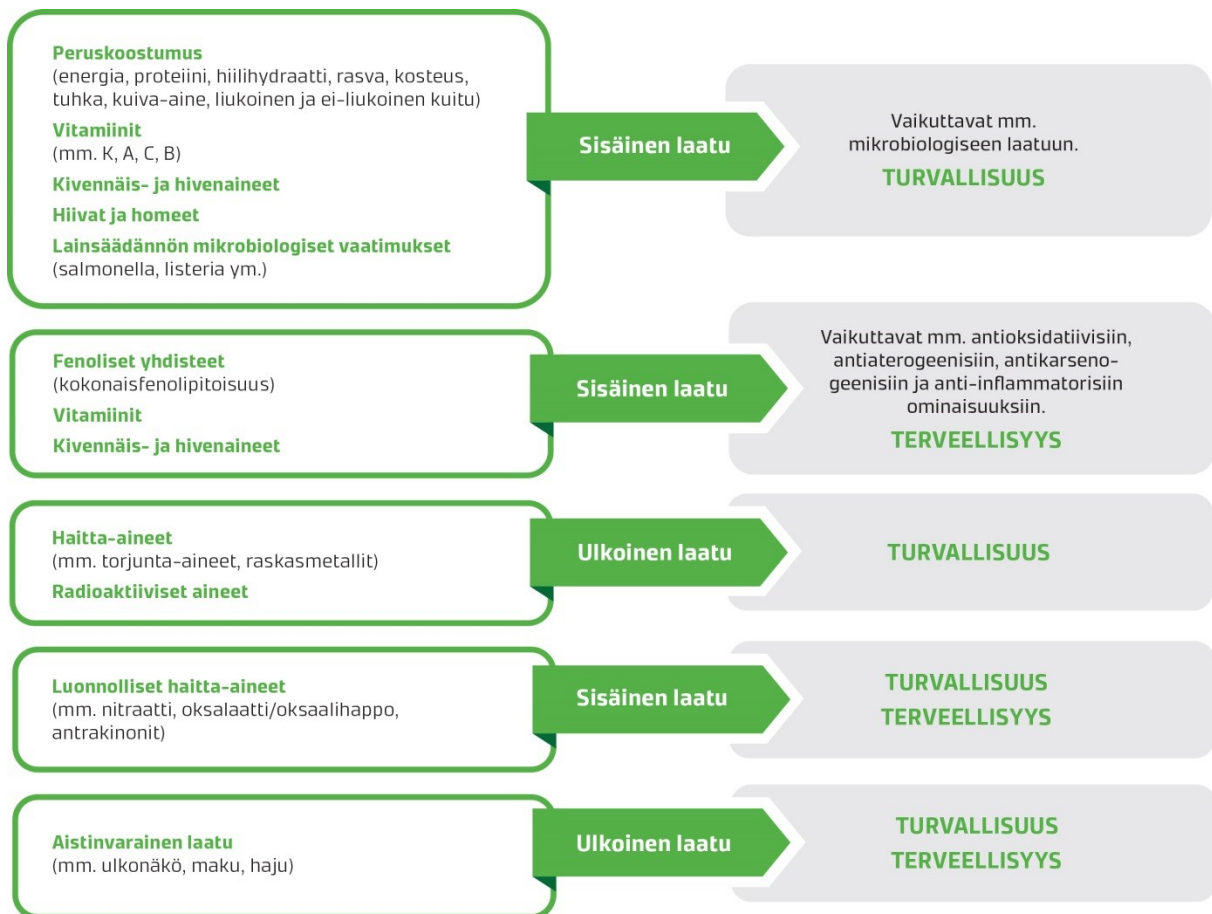


Kuva 4. Näytteenottoa ja raaka-aineiden esikäsittelyä Narkauksen kylässä Arctic Warriors Oy:n tilalla. Kuvat: Susan Kunnas.

4. Arctic FingerPrint -hankkeen tulokset

4.1. Esivalmistelut ja -testaukset

Esivalmistelut ja -testaukset -vaiheessa taustoitettiin tyypillisen luonnontuotealan yrityksen tuotantoprosessi ja valittujen raaka-aineiden (kuusenkerkkä, nokkonen, ruusujuuri ja väinönputki) kriittiset laadunhallintapisteet sekä lainsäädäntöä ja sallittuja raja-arvoja. Kunkin raaka-aineen laatusormenjäljen määrittämiseen kerättiin näytteitä yrityksen tuotantoprosessin eri vaiheista ja koottiin laboratorioanalyysidataa vähintään kaksi vuotta ja tuloksena saatiin raaka-ainekohtaiset profiilit peruskoostumukselle, vitamiini-, kivennäis- ja hivenainepitoisuuksille sekä kartoitettiin mikrobiologisen laadun, haitta-aineiden (torjunta-aineet, raskasmetallit) riskit ja esiintyminen näyte-erissä. Raaka-aineen laatusormenjäljen osien vaikutus sen turvallisuuteen ja terveellisyteen on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Turvallisuuden ja terveellisuuden vaikuttavat laatusormenjäljen osat. (Kunnas ym. 2020)

4.1.1. Laatuopas luonnontuotealalle

Hankkeen aikana julkaistiin opas, joka on suunnattu kerääjille ja luonnontuotealan yrityksille, joissa luonnon raaka-aineita jalostetaan nyt tai tulevaisuudessa korkeamman jalostusarvon tuotteiksi elintarvike-, hyvinvointi- ja kosmetiikka-aloille. Oppaan sisältö tuo tietoa jo olemassa

olevien omavalvontapohjien ja oppaiden rinnalle laadunhallintaan korkean raaka-aineen laadun ylläpitämiseksi sekä raaka-aineen jalostusarvon nostamiseksi.

Laatuopas on julkaistu Luken raporttisarjassa:

Kunnas, S., Liimatainen, J., Mäki, M., Pihlava, J.-M. & Hietaniemi, V. 2020. Laatu ja laadunhallintaa luonnontuotealalle. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 96/2020. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 48 s.

ja se löytyy osoitteesta:

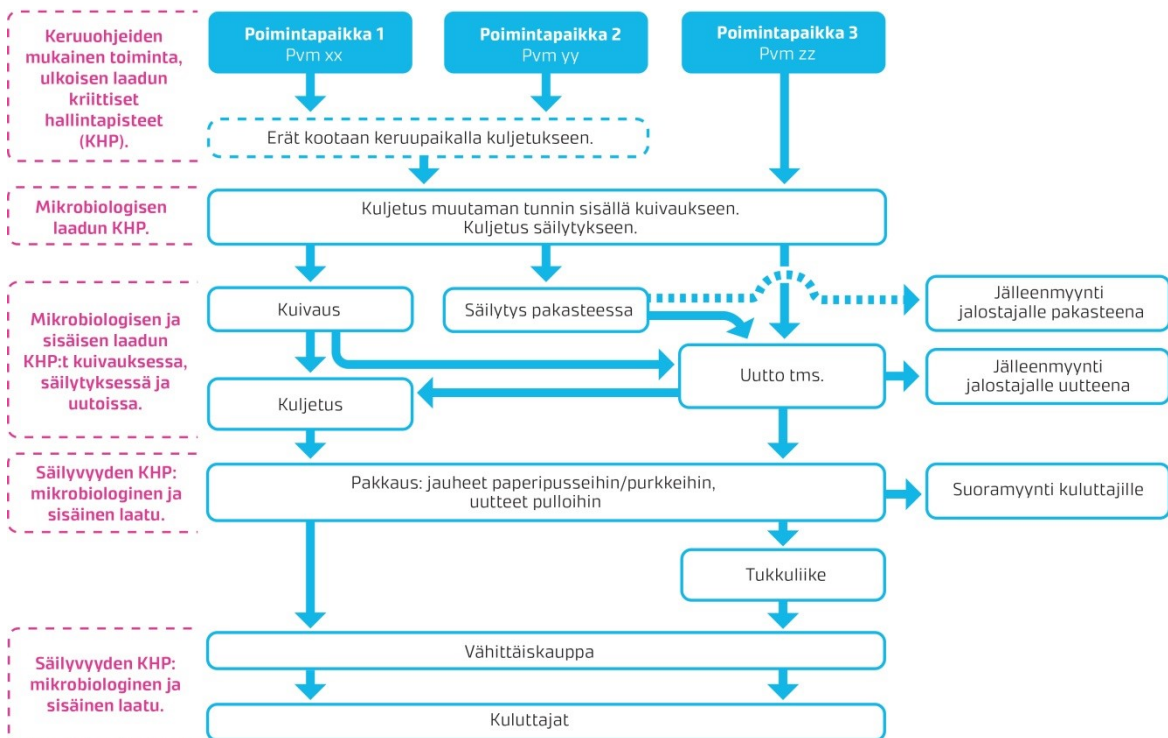
https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/546540/luke-luobio_96_2020.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Lisäksi laatuopas on jaettu myös hankkeen internetsivuille <https://www.luke.fi/projektit/arctic-fingerprint/>.

4.1.2. Raaka-aineen kartoitus sekä näyteaineiston kerääminen

Näyteaineistoa kerättiin yrityksen tuotantoprosessista vuosina 2017–2020 (yrityksen perustointi) ja lisäksi näytteitä kerättiin tarpeen mukaan myös yrityksen perustoiminnan ulkopuolelta.

Kuvassa 6 on esitetty yleinen esimerkki luonnonraaka-aineen prosessikaaviosta, jossa on otettu huomioon kriittiset hallintapistteet (KHP) laadun suhteen.



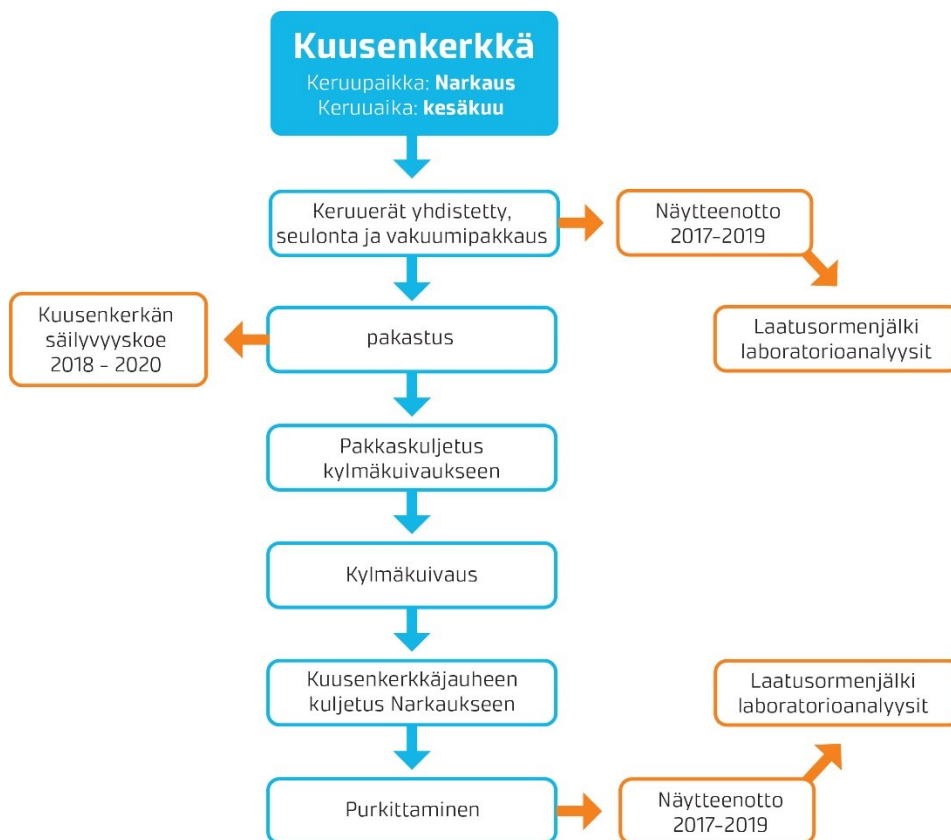
Kuva 6. Esimerkki luonnonraaka-aineen prosessikaaviosta, jossa on otettu huomioon kriittiset hallintapistteet (KHP) laadun suhteen. (Kunnas ym. 2020)

Luonnontuotealan vuoden 2019 toimialaraportin mukaan (Honkanen 2019) luonnontuotealan kehityksen edellytyksenä raaka-aineen saatavuuden lisäksi on luonnontuotteiden laatu. Kun

tunnistetaan yrityksen prosessista esimerkiksi aiemmin esitetyn kuvan 6 mukaiset sisäisen, ulkoisen ja mikrobiologisen laadun kriittiset hallintapisteet, voidaan suunnitella eräkokoa ja soveltuvia laadunvarmistusmenetelmiä.

Raaka-aineen laadunvarmistus keruupaikalta prosessointiin on kaikkein kriittisin vaihe ja toimintatavat ovat raaka-ainekohtaisia. Toinen kriittinen vaihe on luonnon raaka-aineen säilytys, oikeanlaiset ja vakaat olosuhteet sekä prosessointitavat. Esimerkiksi metsästä kerätyt kuusenkerkät on saatava muutaman tunnin sisällä pakastimeen, vähintään -20 asteeseen, tai mikrobiologinen laatu heikkenee niin, ettei tuotantoketjun seuraavissa vaiheissa ole enää mitään tehtävissä laadun parantamiseksi.

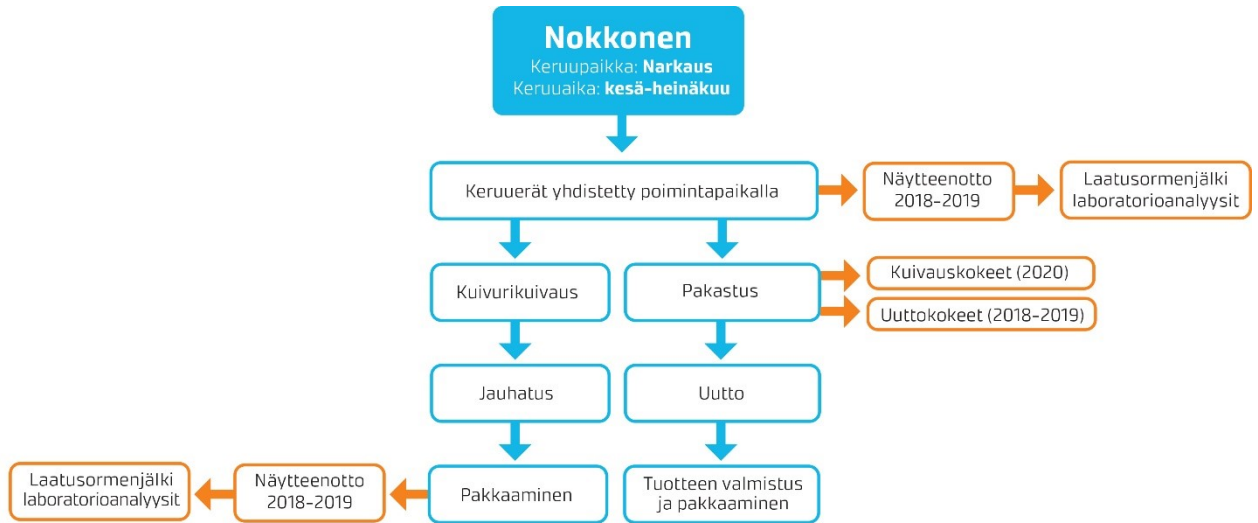
Kuusenkerkkien prosessointi on esitetty kuvassa 7. Näytteenotto ja laatusormenjäljen määrittäminen kohdistettiin keruun jälkeiseen vaiheeseen (tuore kuusenkerkkä) sekä pakkaskuivauksen jälkeiseen vaiheeseen (pakkaskuivattu kuusenkerkkäjauhe). Kuusenkerkän pakastinsäilyvyyskoeksessa tuoreet kuusenkerkkänäytteet säilytettiin kaksi vuotta pakastimessa ja määritettiin laaturteijat kokeen alussa ja lopussa. Lisäksi yhteistyössä Arctic FingerPrint -hankkeen kanssa, Suomen Akatemian rahoittamassa InnoTrea -hankkeessa tehtiin kuivauskokeet kuusenkerkän osalta.



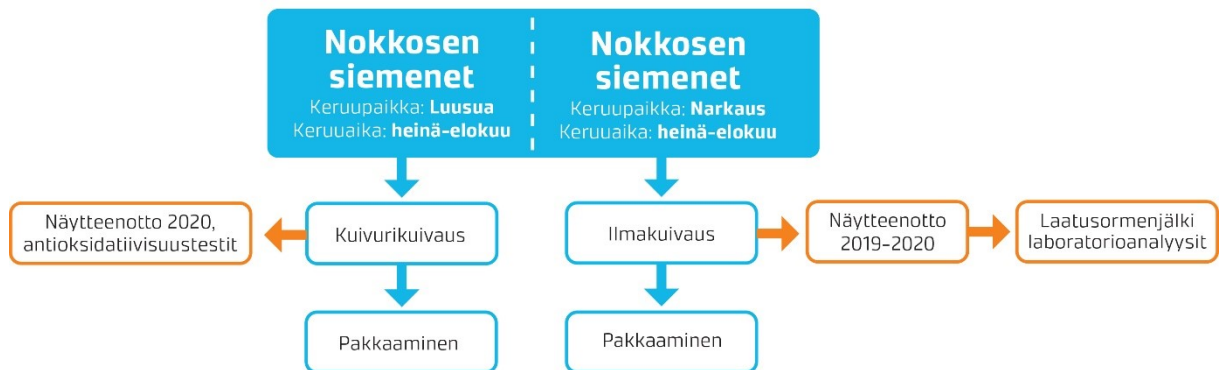
Kuva 7. Kuusenkerkän prosessikaavio ja näytteenotto.

Nokkosen prosessointi on esitetty kuvassa 8. Nokkonen käytetään yrityksessä tuorepakasteena uutteisiin ja kuivattuna jauhetuotteisiin, joten nokkosesta otettiin heti poimintapaikalla tuorenäytteet ja kuivurikuivatusta (kuivauslämpötila: 35°C, kuivausaika: 48h) nokkosjauheesta tuorenäytteet prosessin loppuksi. Lisäksi tuorepakasteinäytteistä tehtiin hankkeessa kuivauskokeet ja uuttokokeet. Nokkosen lehtien lisäksi kerättiin myös nokkosen siemenet (Kuva 9). Siemenien laatusormenjälki analysoitiin ilmakeivatuista (kuivauslämpötila: 21°C, kuivausaika: 1 viikko)

siemenistä (Kuva 9). Lisäksi kuivurikuivatuista (kuivauslämpötila: 35°C, kuivausaika: 48 h) siemenistä tehtiin antioksidatiivisuusmääritykset vertailumäärityksenä.

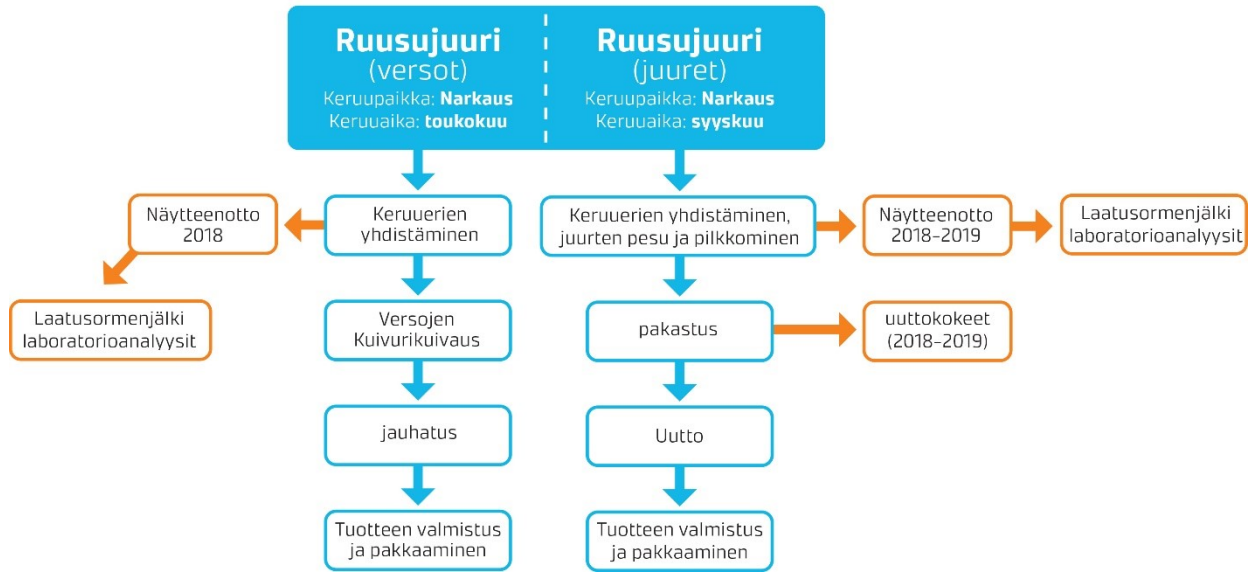


Kuva 8. Nokkoson prosessikaavio ja näytteenotto.



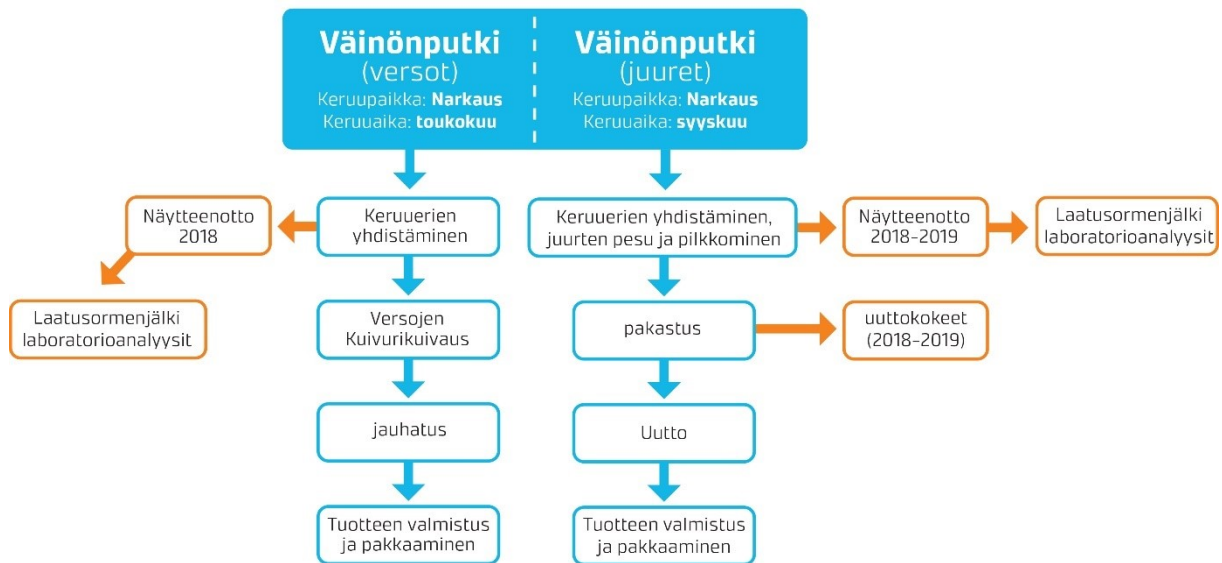
Kuva 9. Nokkoson siementen prosessikaavio ja näytteenotto.

Ruusujuuren prosessointi on esitetty kuvassa 10. Ruusujuuresta analysoitiin sekä juuret että versot heti keruun jälkeen. Lisäksi pakastetusta ruusujuuren juurierästä tehtiin uuttokokeet.



Kuva 10. Ruusujuuren prosessikaavio ja näytteenotto.

Väinönputken juuren prosessointi on esitetty kuvassa 11. Väinönputkesta analysoitiin sekä juuret että versot, ja tehtiin uuttokokeet tuorepakastetusta juurierästä.



Kuva 11. Väinönputken prosessikaavio ja näytteenotto.

4.1.3. Laatusormenjäljen määrittäminen

Laatusormenjäljen osien (makroravintoaineet, vitamiinit, kivennäis- ja hivenaineet, antioksidatiiviset ominaisuudet, fenoliset yhdisteet, raskasmetallit, mikrobiologinen laatu ja torjunta-aineet) laboratorioanalyysit määritettiin kuusenkerkälle, nokkoselle, väinönputkelle ja ruusujuurelle sekä niistä tehtäville jalosteille 2–3 vuoden aikana samaan aikaan keruun yhteydessä ja loppu/väli tuotteen valmistuksen yhteydessä. Laboratorioanalyysit tehtiin Luken laboratorioissa (Jokioinen, Parkano, Rovaniemi) sekä alihankintana kaupallisessa akkreditoitussa laboratoriossa.

4.1.3.1. Mikrobiologinen laatu

Mikrobiologiset näytteet analysoitiin jokaisesta laatusormenjäljen määrittämiseen liittyvästä tuore- ja kuivanäytteestä eikä hankkeen aikana havaittu laadun heikkenemistä. Analyysipakettiin kuului *Salmonella*-, *Listeria monocytogenes*-, *Clostridium perfringens*-, *Escherichia coli*- ja *Bacillus cereus*- bakteerimäärittäykset. Lisäksi määritettiin hiivat ja homeet. Mikrobiologinen laatu on kriittisin laatutekijä luonnon raaka-aineiden tuotantoprosessissa, ja mikrobimäärien muutoksiin vaikuttavat ainakin korjuuolosuhteet ja -tavat, kosteus, lämpötilat sekä kasvilajin ominaisuudet kuten pH ja luontaiset mikrobeja estävät aineet. (Hannukkala ym. 1995)

4.1.3.2. Raskametallit

Raskasmetalleja (arseeni, elohopea, lyijy, kadmium) ei havaittu hankkeen aikana otetuista tuore- tai kuivanäytteistä.

4.1.3.3. Torjunta-aineet

Torjunta-aineanalyysipakettiin kuului yli 300 eri torjunta-ainetta tai niiden jäämää. Näissä laboratorioanalyysissä tunnistetaan erittäin pienet pitoisuudet. Torjunta-aineita tai niiden jäämiä ei havaittu yli rajoitusten hankkeen aikana missään arvoketjussa, mutta havaittiin, että on erityisesti kiinnitettävä huomiota hyönteismyrkky- (N,N-Dietyyli-meta-toluamidi (DEET), ikaridiini, pyretriini) ja pesuaine(didekyylidimetyyliammoniumkloridi (DDAC))jäämiin. Koska hyönteismyrkkyjen käyttö on kerääjillä kielletty, on kiinnitettävä huomiota suojahanskojen ja -asusteiden käyttöön, koska hyönteismyrkyt voivat mahdollisesti siirtyä myös vaatetuksen ja käsien kautta keruutuotteeseen ja kulkeutua prosessin läpi jopa tuotteeseen asti. Pesuainejäämiä voi kertyä esimerkiksi kuivureihin, joten pesu ja huuhtelu kannattaa tehdä huolella, jotta kuivattava raaka-aine ei kontaminoidu.

4.1.3.4. Makroravintoaineet

Hankkeessa tutkittujen kasvien makroravinnepitoisuudet on esitetty taulukossa 2. Tuloksista havaittiin, että esimerkiksi tutkittujen kasvien kuivausprosessit eivät vaikuta makroravinnepitoisuuksiin merkittävästi. Esimerkiksi nokkosien ja nokkosjauheen makroravinnearvojen välillä ei ole tilastollisesti merkittävää eroa (hiilihyydraatit $p = 0.864$, proteiini $p = 0.873$ ja rasva $p = 0.816$). Nokkosien siementen rasvahappokoostumus on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 2. Makroravinteet (tulos \pm keskihajonta) kuivapainoa kohden laskettuna.

Kasvi	Energia kJ / 100 g	Proteiini g / 100 g	Hiilihydraatti g / 100 g	Rasva g / 100 g
kuusenkerkkä (tuore)	1 792 \pm 42	13 \pm 2	80 \pm 4	5,8 \pm 0,6
kuusenkerkkäjauhe	1 730 \pm 4	15,0 \pm 0,5	80,0 \pm 0,1	4,0 \pm 0,3
nokkonen (tuore)	1 556 \pm 12	32 \pm 3	46 \pm 2	6 \pm 1
nokkosjauhe	1 527 \pm 7	27 \pm 3	56 \pm 2	2 \pm 1
nokkosen siemen (ilmakuivattu)	1 716 \pm 7	17,0 \pm 2,6	54 \pm 2	14,0 \pm 1,2
väinönputken juuri (tuore)	1 641 \pm 3	8 \pm 1	76 \pm 11	6 \pm 1
väinönputken verso (tuore)	1 487 \pm 2	24 \pm 3	59 \pm 9	2,0 \pm 0,1
ruusujuuren juuri (tuore)	2 141 \pm 483	7 \pm 3	110 \pm 24	2,0 \pm 0,4
ruusujuuren verso (tuore)	1653 \pm 23	24 \pm 4	62 \pm 10	5,0 \pm 1,0

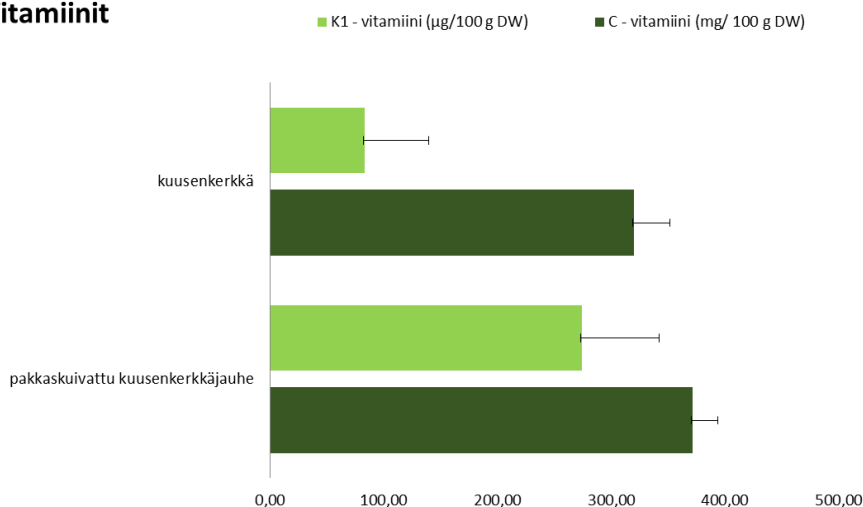
Taulukko 3. Ilmakuivattujen nokkosen siementen rasvahappokoostumus.

Rasvahappokoostumus	tulos (\pm keskihajonta)
Tyydyttyneet rasvahapot yhteensä	4,0 (\pm 0,6) % rasvahapoista
Kertatyydyttymättömät rasvahapot yhteensä	13,0 (\pm 2,1) % rasvahapoista
Monityydyttymättömät rasvahapot yhteensä	82,4 (\pm 13,2) % rasvahapoista
Omega-3 rasvahapot yhteensä	0,5 (\pm 0,1) % rasvahapoista
Omega-6 rasvahapot yhteensä	81,9 (\pm 13,1) % rasvahapoista
Omega-6/Omega-3 rasvahappojen suhde	164,38
Omega-9 rasvahapot	2,0 g / 100 g

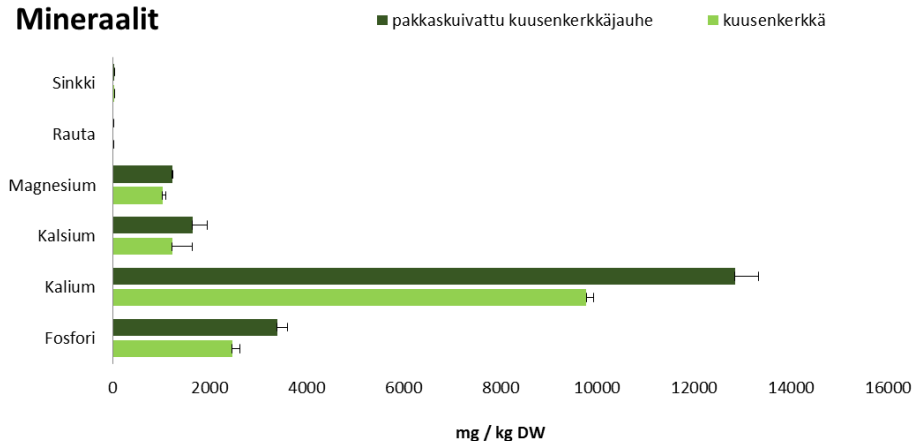
4.1.3.5. Vitamiinit sekä kivennäis- ja hivenaineet

Kuusenkerkkien laatusormenjälkianalyseissa (Kuva 12) havaittiin, että kuusenkerkkä ja pakkas-kuivattu kuusenkerkkäjauhe sisältävät runsaasti C- ja K1-vitamiineja, A-vitamiinin esiasteita, beta-karoteeneja (*cis+trans*), sekä useita kivennäis- ja hivenaineita, verrattuna 30 % päivittäisen saannin vertailuarvoon (per 100 grammaa kuusenkerkkää). Vitamiinien ja kivennäisaineiden päivittäisen saannin vertailuarvot löytyvät Euroopan parlamentin ja neuvoston elintarviketietoasetuksen 1169/2011 liitteestä XIII. Näin ollen, kuusenkerkkien pakkaskuivaus säilyttää vitamiinit sekä kivennäis- ja hivenaineiden pitoisuudet hyvin. Itse asiassa C-vitamiinin ja A-vitamiinien esiasteiden, beta-karoteenien, pitoisuuksissa ei löytynyt tilastollisia eroja tuoreessa kuusenkerkkässä tai pakkaskuivatussa kuusenkerkkäjauheessa ($\alpha = 0.05$, p-arvot 0.4172 ja 0.957, tässä järjestyksessä). Tulokset näyttivät jopa trendinomaisesti, vaikkakin ei tilastollisesti merkittävästi, K1-vitamiinipitoisuuden olevan suurempi kuusenkerkkäjauheessa kuin tuoreissa kuusenkerkkissä ($\alpha = 0.05$, p = 0.0764). (Jyske ym. 2020)

Vitamiinit



Mineraalit



Kuva 12. Tuoreiden kuusenkerkkien ja pakkaskuivattujen kuusenkerkkien vitamiini- sekä kivennäis- ja hivenainepitoisuudet 2018–2019 kuivapainoa (DW) kohden laskettuna. (Jyske ym. 2020)

Kuusenkerkkät ja kuusenkerkkäjauhe säilyivät erittäin hyvin pakastimessa (-20°C) kahden vuoden ajan, kun olosuhteet olivat stabiilit ja erä alun perinkin laadultaan hyvää. Kahden vuoden varastointikokeessa mikrobiologinen laatu säilyi eikä vitamiinien ja kivennäis- tai hivenaineiden pitoisuudet pienentyneet tilastollisesti merkitsevästi. (Jyske ym. 2020) Näiden tulosten perusteella yrittäjät voisivat mahdollisesti tasapainottaa eri keruuvuosien satoja, varastoa ja loppu-tuotteen laatua pakastamalla kuusenkerkkää.

Taulukoissa 4–5 on esitetty kaikkien Arctic FingerPrint -hankkeessa analysoitujen kasvien ja kasvinosien vitamiini- sekä kivennäis- ja hivenainepitoisuudet kahden vuoden analyysien keskiarvona. Lisäksi taulukkoon on merkitty vitamiinien ja kivennäisaineiden sallittujen ravitsemusväitteiden mukaisesti, mikäli kasvi sisältää ko. vitamiinia tai kivennäisainetta runsaasti (30 % 100 g:aa kohden päivittäisen saannin vertailuarvosta) tai onko kasvi vitamiinin tai kivennäisaineen lähde (15 % 100 g:aa kohden päivittäisen saannin vertailuarvosta).

Nokkosessa on runsaasti beta-karoteeneja, K1-vitamiinia sekä kalsiumia ja se on fosforin, kaliumin ja magnesiumin lähde. Nokkosjauhe on C-vitamiinin lähde, mutta sisältää runsaasti kaikkia muita taulukoissa esitettyjä vitamiineja ja kivennäisaineita. Nokkosien siemenet sisältävät

runsaasti beta-karoteeneja ja K1-vitamiinia sekä jodia. Jodia ei löytynyt muista analysoiduista kasveista kuin kuivatuista nokkosien siemenistä ($0,4 \pm 0,2$ mg/kg kuivapainoa kohden laskettuna).

Nokkosien tuloksista havaitaan, että nokkosien K1-vitamiinipitoisuus ei pienene tilastollisesti merkitsevästi, kun nokkonen kuivataan nokkosjauheeksi kuivurikuivauksessa 35°C:ssa 48 tunnin ajan ($\alpha = 0.05$, $p = 0.779$), mutta etenkin beta-karoteenipitoisuus pienenee erittäin merkitsevästi ($\alpha = 0.05$, $p = 0.000$). Beta-karoteenipitoisuudet vaihtelevat huomattavasti jo tuoreessa nokkosessakin kuten keskihajonnat osoittavat, joten sitä ei voi pitää kasveissa varsinaisena laadun mittarina. Kivennäis- ja hivenaineista ainoastaan kaliumipitoisuus pienenee kuivauksessa tilastollisesti lähes merkitsevästi ($\alpha = 0.05$, $p = 0.054$). Nokkosien kuivausmenetelmien vaikutuksista vitamiinien pitoisuuksiin on kerrottu tarkemmin kohdassa 4.1.3.6. Antioksidatiivisuus.

Väinönputken juuret, jotka nostettiin syksyisin, ovat kaliumin lähde, kun taas keväällä kerätyt väinönputken versot sisältävät runsaasti C- ja K1-vitamiineja sekä kaliumia ja rautaa. Lisäksi versot ovat fosforin, kalsiumin ja magnesiumin lähteitä.

Syksyisin nostetut ruusujuuren juuret ovat kalsiumin lähde. Ruusujuuren versot sitä vastoin sisältävät runsaasti C- ja K1-vitamiineja ja ovat sinkin lähde.

Taulukko 4. Arctic FingerPrint -hankkeessa analysoitujen kasvien vitamiinipitoisuudet (tulos \pm keskihajonta) kuivapainoa kohden laskettuna. (++) = sisältää runsaasti (30 %) 100 g:aa kohden päivittäisen saannin vertailuarvosta, (+) = on ravintoaineen lähde (15 %) 100 g:aa kohden päivittäisen saannin vertailuarvosta, (< DL) = tulos alle määrittämissä rajat.

Kasvi	C-vitamiini mg / 100 g		Beta-karoteeni (cis+trans) µg/100 g		K1-vitamiini µg/100 g	
kuusenkerkkä (tuore)	320 ± 32	++	3 737 ± 1990	+	83 ± 56	++
kuusenkerkkäjauhe	371 ± 22	++	2 565 ± 566	++	274 ± 68	++
nokkonen (tuore)	98 ± 10	+	22 073 ± 11 372	++	210 ± 128	++
nokkosjauhe	< DL		6 335 ± 5 455	++	245 ± 5	++
nokkosien siemen (ilmakuivattu)	< DL		3 998 ± 1 120	++	283 ± 57	++
väinönputken juuri (tuore)	< DL		< DL		< DL	
väinönputken verso (tuore)	2 201 ± 616	++	428 ± 43		256 ± 51	++
ruusujuuren juuri (tuore)	60 ± 20		331 ± 24		13 ± 2,5	
ruusujuuren verso (tuore)	418 ± 42	++	2 443 ± 683		283 ± 56	++

Taulukko 5. Arctic FingerPrint -hankkeessa analysoitujen kasvien kivennäis- ja hivenainepitoisuudet (tulos \pm keskihajonta) kuivapainoa kohden laskettuna. (++) = sisältää runsaasti (30 %) 100 g:aa kohden päivittäisen saannin vertailuarvosta, + = on ravintoaineen lähde (15 %) 100 g:aa kohden päivittäisen saannin vertailuarvosta, < DL = tulos alle määrittämissä rajan).

Kasvi	Fosfori mg / kg		Kalium mg / kg		Kalsium mg / kg	
kuusenkerkkä (tuore)	2 471 \pm 159		9 780 \pm 146		1 228 \pm 409	
kuusenkerkkäjauhe	3 394 \pm 212	++	12 853 \pm 490	++	1 645 \pm 305	+
nokkonen (tuore)	8 602 \pm 181	+	36 014 \pm 1 628	+	24 551 \pm 712	++
nokkosjauhe	6 843 \pm 500		31 530 \pm 2 600		25 286 \pm 2 532	
nokkosen siemen (ilmakuivattu)	< DL		< DL		< DL	
väinönputken juuri (tuore)	5 135 \pm 703		31 571 \pm 2 968	+	3 950 \pm 436	
väinönputken verso (tuore)	7 114 \pm 145	+	41 173 \pm 5 168	++	14 402 \pm 3 368	+
ruusujuuren juuri (tuore)	2 215 \pm 604		9 732 \pm 1 678		9 396 \pm 1 342	+
ruusujuuren verso (tuore)	7 425 \pm 1 485		23 952 \pm 4 790		11 138 \pm 2 228	
Kasvi	Magnesium mg / kg		Rauta mg / kg		Sinkki mg / kg	
kuusenkerkkä (tuore)	1 028 \pm 64		20 \pm 3,0		37 \pm 1,0	
kuusenkerkkäjauhe	1 234 \pm 2,0	++	21 \pm 0,5	+	40 \pm 3,0	++
nokkonen (tuore)	6 959 \pm 58	+	79 \pm 2,0		51 \pm 8,0	
nokkosjauhe	7 136 \pm 1 655		75 \pm 4,0		48 \pm 13	
nokkosen siemen (ilmakuivattu)	< DL		< DL		< DL	
väinönputki (tuore)	3 616 \pm 597		161 \pm 37		50 \pm 24	
väinönputken verso	4 036 \pm 610	+	209 \pm 99	++	44 \pm 6,0	
ruusujuuri (tuore)	1 141 \pm 228		326 \pm 218		46 \pm 4	
ruusujuuren verso	1 437 \pm 287		113 \pm 23		275 \pm 60	+

4.1.3.6. Antioksidatiivisuus

Yhdisteitä, jotka vähentävät solujen hapetusstressiä ja estävät reaktiivisten happiradikaalien muodostumista, kutsutaan antioksidanteiksi. Ravinnosta saatavat antioksidatiiviset yhdisteet saattavat vähentää riskiä sairastua sydän- ja verisuonitauteihin, diabetekseen, muistisairauksiin tai syöpiin. (Kunnas ym. 2020)

Antioksidatiivisia yhdisteitä on kaikissa kasveissa, marjoissa, sienissä ja käävissä, joskin ne voivat olla kemiallisilta rakenteiltaan hyvin monimuotoisia ja toisistaan poikkeavia. Yhdisteet voivat olla joko vesiliukoisia tai rasvaliukoisia. Antioksidatiivisia yhdisteitä ovat esimerkiksi useat kasveissa esiintyvät fenoliset ja polyfenoliset yhdisteet, C-vitamiini, E-vitamiini ja karotenoidit. Niiden määriin raaka-aineessa voivat vaikuttaa kasvuvuosi, -paikka ja -olosuhteet, genotyyppi, keräysaika ja säilytys. Raaka-aineelle tehtävät esikäsittelyt, kuten kuivaus, saattavat myös vaikuttaa huomattavasti antioksidatiivisten yhdisteiden määriin. (Kunnas ym. 2020)

Koeputkissa, *in-vitro*, tehtävien antioksidatiivisuustestausten tulokset ovat aina suuntaa-antavia. Mitattu antioksidatiivisuus ei välttämättä takaa niiden samanlaista toimintaa solutasolla, koska esimerkiksi yhdisteiden imeytyvyyksissä ruuansulatuselimistössä ja metaboloitumisessa voi olla suuriakin eroja jo yksilötasolla. (Kunnas ym. 2020)

Yleensä antioksidatiivisuusmittauksissa keskitytään helposti uuttuviin, vesi- tai alkoholi-vesiliukoisiiin yhdisteisiin ja jätetään mittaamatta kasvin soluseiniin sitoutuneiden, uuttumattomien fenolisten yhdisteiden antioksidatiivinen potentiaali. Yleisesti myös rasvaliukoisten yhdisteiden antioksidatiivisuus jätetään määrittämättä. Korostettakoon vielä, että tuotteen kaikkien mahdollisten antioksidanttien yhteisvaikutuksen määrittäminen ei nykyisillä menetelmillä ole mahdollista. (Kunnas ym. 2020)

Yleisimmin käytössä olevat antioksidatiivisuuden mittaamiseen tarkoitetut menetelmät perustuvat

- vedyn siirtymiseen (HAT, hydrogen atom transfer), esimerkiksi TRAP (total radical antioxidant parameter) ja ORAC (oxygen radical absorbance capacity)
- yksittäisen elektronin siirtymiseen (SET, single-electron transfer), esim. FRAP (ferric reducing antioxidant power assay) ja CUPRAC (CUPric reducing antioxidant capacity)
- yhdistelmään (HAT+SET), esim. DPPH (2,2,1-diphenyl-1-picrylhydrazyl) ja TEAC (trolox equivalent antioxidant capacity)

Arctic FingerPrint -hankkeessa määritettiin antioksidatiivisuuksia ORAC-, FRAP- ja SCAV-testeillä. Koska menetelmät mittaavat antioksidatiivisuutta perustuen eri reaktioihin, tulokset saattavat olla ristiriitaisia ja niiden vertailu haasteellista. Standardisoitujen menetelmien puuttumisen takia, poikkeuksena ORAC-menetelmä, tulosten vertailu kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin voi olla vaikeaa (Prior ym. 2005).

ORAC-testi (Oxygen Radical Absorbance Capacity)

Testi mittaa uutteen tai yhdisteen kykyä estää hapettavien peroksyyliradikaalien toimintaa. ORAC-testissä mitataan näytteen kykyä estää reaktioliuoksessa fluoresoivan fluoresceiini-molekyylin vahingoittumista (fluoresenssin lasku) happiradikaalien tuottajan 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloridi vaikutuksesta. Standardiyhdisteenä käytetään Troloxia (E-vitamiinijohdannainen), johon näytteiden kykyä estää hapettumista verrataan ($\mu\text{mol Trolox equiv./L}$). (Huang ym. 2002, Prior ym. 2003)

FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power)

Testi mittaa uutteen tai yhdisteen kykyä pelkistää kelatoituja metalli-ioneja (Fe^{3+}). Reaktioliuoksessa antioksidatiivinen näyte pelkistää happamissa olosuhteissa $[\text{Fe(III)(TPTZ)}_2]^{3+}$ -kompleksin kirkkaasta syvän siniseksi. FRAP-arvoja verrataan tunnettujen rauta(II)-kompleksikonsentraatioiden aiheuttamiin (FeSO_4 -standardi) väri-intensiteettiarvoihin. Antioksidatiivisuus

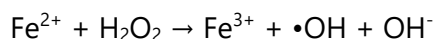
tarkoittaa tässä tapauksessa pelkistämiskapasiteettia, joka ilmoitetaan μM Fe(II) ekvivalentteina. Verrokkiyhdisteenä testissä käytetään askorbiinihappoa (C-vitamiini). (Benzie & Strain 1996)

H₂O₂-scavenging testi (SCAV tai FOX1)

Testi mittaa uutteen tai yhdisteen kykyä estää vetyperoksidin (H₂O₂) hapettava vaikutus.

Testissä

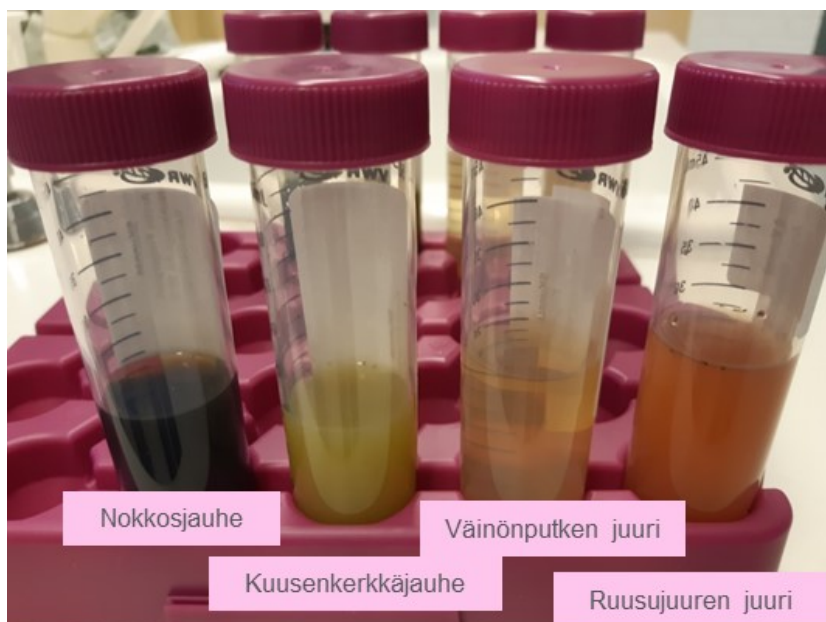
H₂O₂ hapettaa rauta(II):n rauta(III):ksi ja synnyttää hydroksyyliiradikaaleja (OH•).



Xylenolioranssin avulla Fe(III) muodostaa värillisen yhdisteen (FXO = ferric-xylenol orange complex), jonka muodostumista antioksidatiivisuutta osoittava näyte ehkäisee. Standardiyhdisteenä käytetään natriumpyruvaattia. Näytteen aktiivisuus ilmaistaan prosentteina, montako prosenttia se pystyy estämään H₂O₂ hapettavasta vaikutuksesta (tai vaihtoehtoisesti pyruvaatti ekvivalenteina, mitä pyruvaattipitoisuutta näytteen aktiivisuus vastaa). (Hazra ym. 2008, Jiang ym. 1990)

Näytteenkäsittely

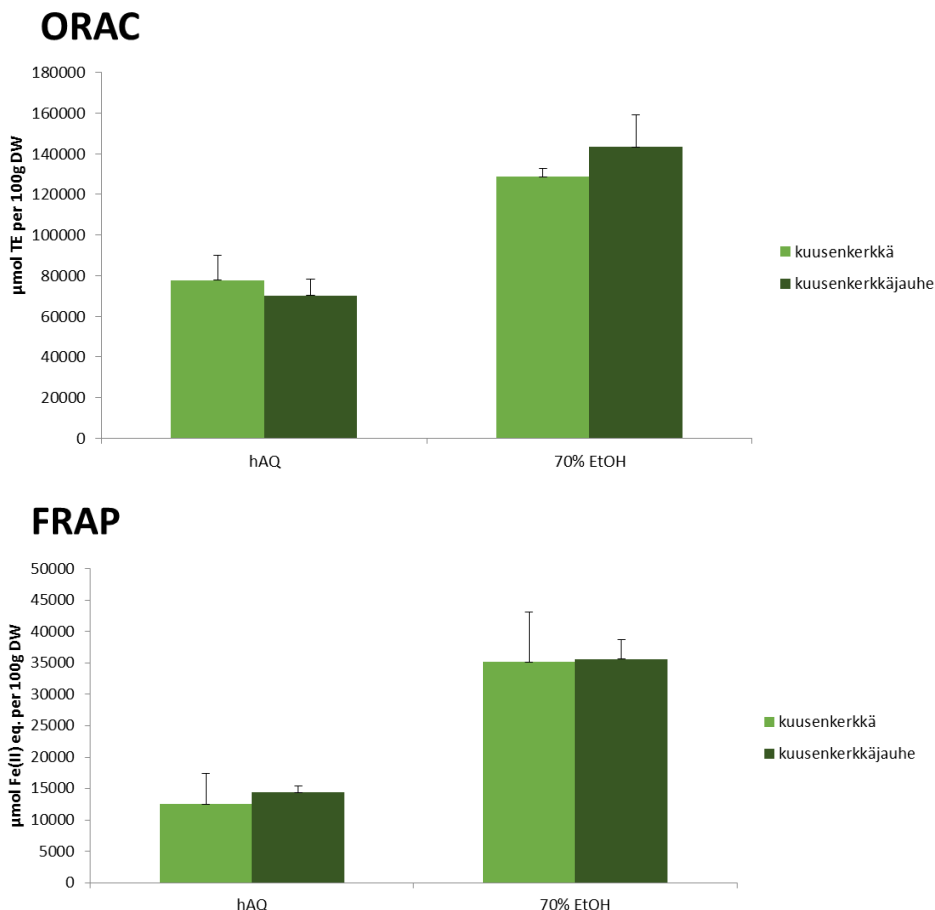
Näytteet jauhettiin nestetyössä huumareessa ennen uuttoa. Uuteliuos 70 % etanoli (EtOH) tai kuuma vesi (hAq) pipetoitiin jauheen päälle koeputkessa (1:10), sekoitus vortexilla 2min, inkubointi 15min huoneenlämpö (RT), vortex väh. 2min, sentrifugointi 8400rpm (väh.) 10min (Sigma 2-16KL). Pintaliuos pipetoitiin eri putkeen, näyte otettiin pintaliuoksesta.



Kuva 13. Kasvinäytteet vesiuutteissa (1:10) ennen antioksidatiivisuuskapasiteettimittauksia.

Tulokset

Kuusenkerkkien antioksidatiivisuustutkimuksissa (Kuva 14) havaittiin, että ORAC- ja FRAP-antioksidatiivisuuskapasiteetit säilyvät hyvin pakkaskuivauksessa. Lisäksi kuusenkerkille ja kuusenkerkkäjauheelle etanoliuutot tuottavat suuremmat antioksidatiivisuuskapasiteetit kuin vesi-uutot. (Jyske ym. 2020)

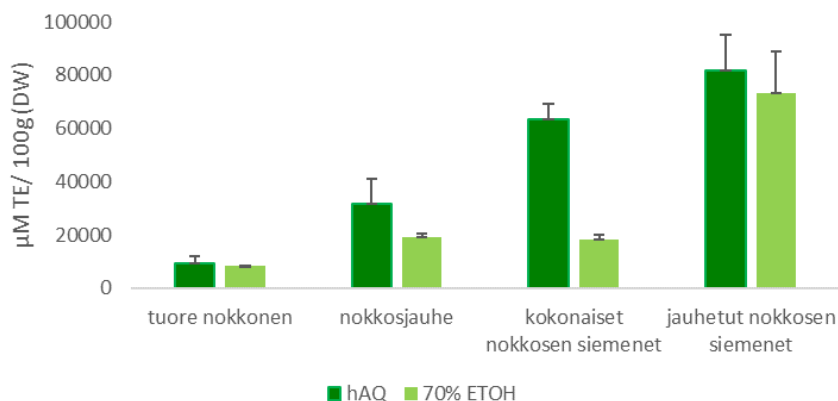


Kuva 14. Kuusenkerkkien ja kuusenkerkkäjauheen ORAC- ja FRAP-antioksidatiivisuuskapasiteetit vesi - (hAQ) ja 70 % etanoliuuttojen (70 % EtOH) jälkeen vuosina 2017–2019. Tulokset on laskettu 100 g per kuivapainoa (DW) kohden. (Jyske ym. 2020)

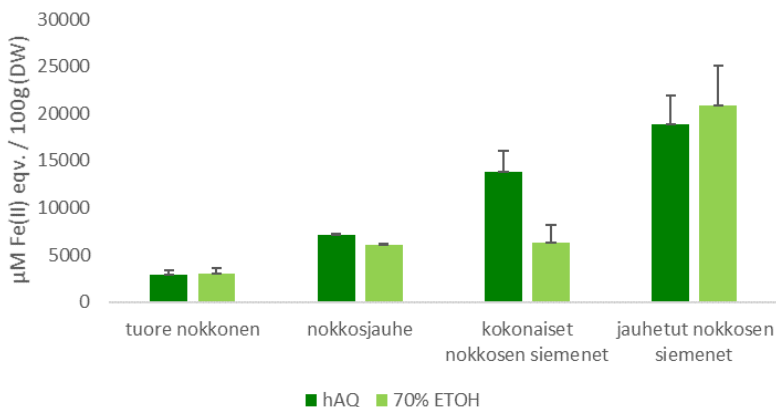
Nokkosen, nokkosjauheen ja nokkosen siementen ORAC-, FRAP- ja SCAV-antioksidatiivisuuskapasiteetti-analyseissa (Kuva 15) havaittiin, että vesi uutti nokkosen antioksidantteja enemmän kuin 70 % etanoli. Suurimman antioksidatiivisuuskapasiteetin tuottivat ilmakeivätyt ja jauhetut nokkosen siemenet. Jauhetut siemenet tuottivat 1,4 -kertaa suuremman FRAP- ja ORAC-arvot kuin kokonaiset siemenet, vaikka mittausta edeltävä näytteenkäsittely (jauhaminen ja uutto) olivat samat ($p < 0.001$ FRAP ja ORAC). Vesi-uutto tuotti jauhetuille nokkosen siemenille 4-kertaa suuremman ORAC-arvon ja 3,3-kertaa suuremman FRAP-arvon kuin kokonaisille nokkosen siemenille. Siemennäytteen alkuperäinen rakenne ei vaikuttanut vesi-uuttojen jälkeisiin SCAV-arvoihin, mutta jauhattujen nokkosen siementen etanoliuuttojen jälkeen SCAV-arvo oli 15-kertaa korkeampi kuin kokonaisilla nokkosen siemenillä. Lisäksi tulokset osoittivat, että ilmakeivätyt nokkosen siemenet tuottivat huomattavasti suuremman SCAV-kapasiteetin kuin kuivurikuivatut siemenet ($p = 0.137$).

Ilmakuivatun nokkosjauheen ORAC- ja FRAP-kapasiteetit olivat 2–3,5-kertaa suuremmat kuin tuoreen nokkoson vesiuuttojen ($p < 0.001$ and $p = 0.026$) ja etanoliuuttojen ($p < 0.001$ and $p = 0.005$) jälkeen. SCAV-kapasiteetissa ei ollut merkittävää eroa vesiuutoissa nokkoson ja nokkosjauheen välillä ($p = 0.600$), mutta etanoliuuttojen jälkeen nokkosjauheen SCAV-aktiivisuus laski noin 30 % verrattuna tuoreeseen nokkoseen ($p = 0.600$). Yhteenvetona tuoreen nokkosnäytteen tapauksessa vesi- ja 70 % etanoliuutot eivät eronneet merkittävästi toisistaan ORAC-, FRAP- ja SCAV-kapasiteettien suhteen ($p = 0.438$, $p = 0.522$ and $p = 0.111$, tässä järjestyksessä).

ORAC



FRAP

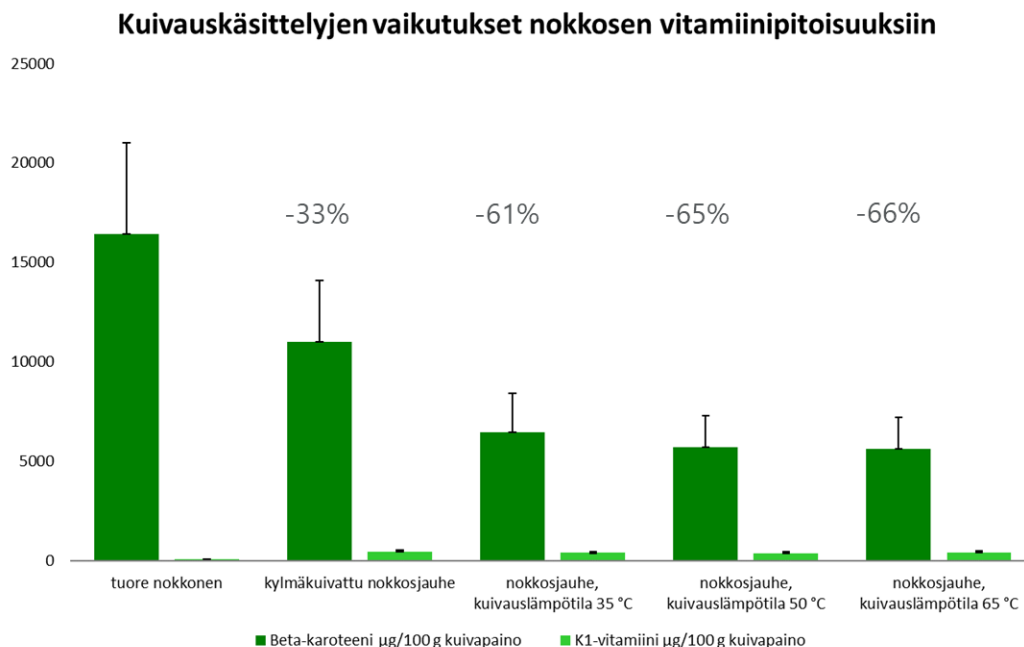


Kuva 15. Nokkoson, nokkosjauheen, jauhettujen nokkosten siementen ja kokonaisten nokkosten siementen ORAC- ja FRAP-antioksidatiivisuuskapasiteetit vesi - (hAq) ja 70 % etanoliuuttojen (70 % EtOH) jälkeen vuosina 2018-2019. Tulokset on laskettu 100 g per kuivapainoa (DW) kohden.

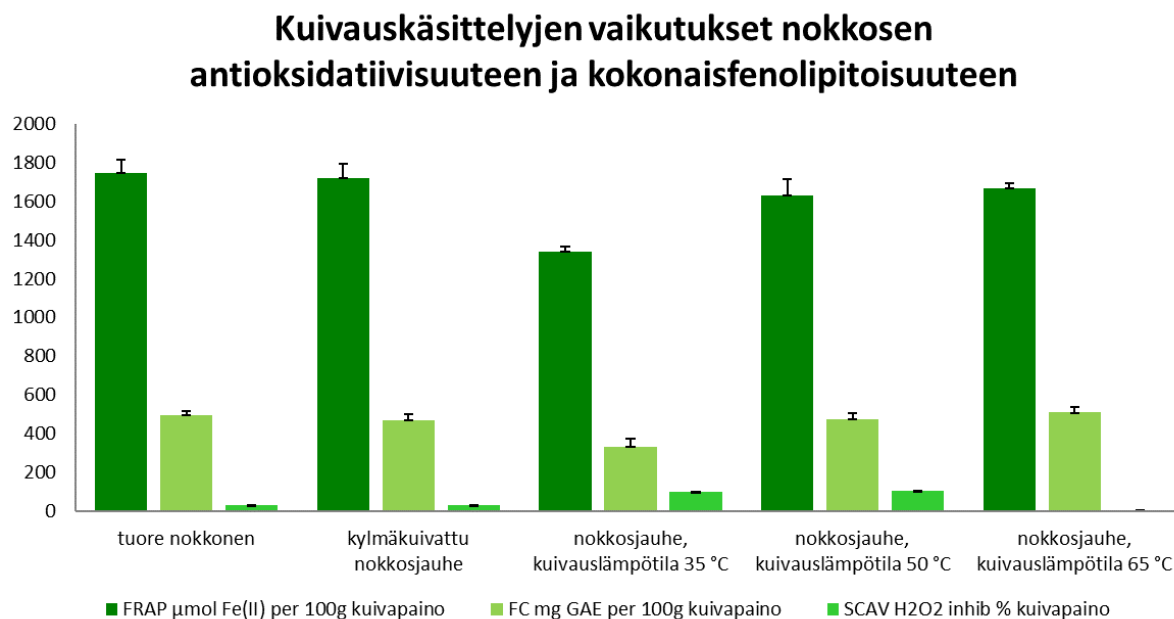
Nokkoselle tehtiin myös kokeet eri kuivausmenetelmien vaikutuksista beta-karoteeni- ja K1-vitamiinipitoisuuksiin, SCAV- ja FRAP-antioksidatiivisuuskapasiteetteihin sekä kokonaisfenolipitoisuuteen.

Kuvassa 16. nähdään, että kylmä- eli pakkaskuivausmenetelmä säilyttää vitamiinit parhaiten verrattuna lämpökuivaukseen. Kuivauslämpötilan noustessa beta-karoteenipitoisuus laskee (-33 % kylmäkuivaus, -61 % 35°C lämpökuivaus, -65 % 50°C lämpökuivaus, -66 % 65°C lämpökuivaus), mutta K1-vitamiinipitoisuuteen kuivausmenetelmällä ei ole tilastollisesti merkitsevää vaikutusta. Kuvassa 17 nähdään, että kuivausmenetelmällä ei ole merkitsevää eroa nokkoson

antioksidatiivisuuskapasiteettiin ja kokonaisfenolipitoisuuksiin, vaikka kylmäkuivaus säilyttääkin ne lämpökuivausmenetelmiin verrattuna paremmin.



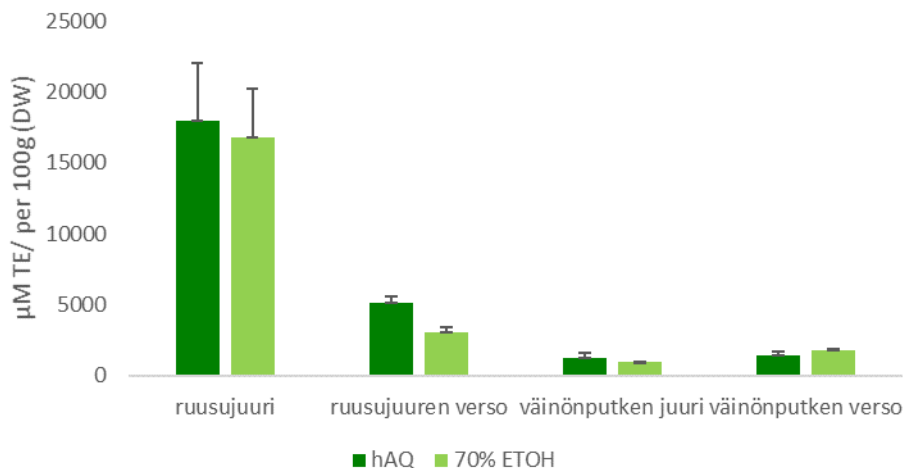
Kuva 16. Kuivauskäsittelyjen vaikutukset nokkosjen beta-karoteeni- ja K1-vitamiinipitoisuuksiin.



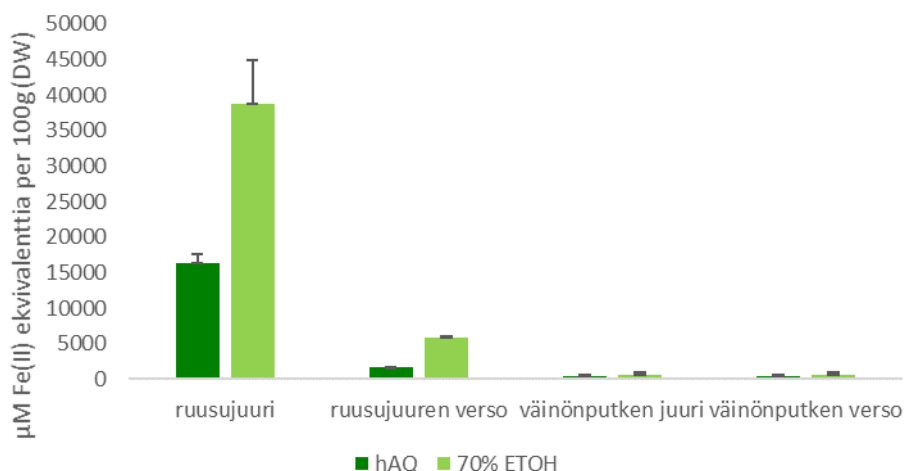
Kuva 17. Kuivauskäsittelyjen vaikutukset nokkosjen FRAP- ja SCAV-antioksidatiivisuuskapasiteettiin ja kokonaisfenolipitoisuuteen.

Kuvasta 18 havaitaan, että ruusujuuri ja etenkin ruusujuuren juuriosat osoittivat suurempaa ORAC- ja FRAP-aktiivisuutta kuin väinönputken verso ja juuri, joiden antioksidatiivisuuskapasiteetit olivat tutkituista kasveista alhaisimmat. Etanoli uutti näidenkin kasvien tapauksessa enemmän antioksidantteja kuin vesi. Ruusujuuren ja väinönputken SCAV-aktiivisuudet olivat melko alhaisia.

ORAC



FRAP



Kuva 18. Ruusujuuren juuren, ruusujuuren verson, väinönputken juuren ja väinönputken verson ORAC- ja FRAP-antioksidatiivisuuskapasiteetit vesi - (hAQ) ja 70 % etanoliuuttojen (70 % EtOH) jälkeen vuosina 2018–2019. Tulokset on laskettu 100 g per kuivapainoa (DW) kohden.

Kasviuutosten väliset erot antioksidatiivisuudessa voivat johtua monista seikoista, jotka tässä tutkimuksessa tulivat esille:

- Kasvilajien ja kasvinosien bioaktiivisten yhdisteiden määrä ja laatu vaihtelevat
- Raaka-aineen esikäsittely (kuivaus eri tavoin tai pakastus, jauhatus/kokonaisena)
- Säilytysolosuhteet (pakastus/huoneenlämpö; valo (UV)/pimeä)
- Uuttamiseen käytetty liuotin (esim. vesi/etanoli) ja uutisolosuhteet

4.1.3.7. Fenoliset yhdisteet

Kuusenkerkän uuteyhdisteiden karakterisointi

Kuusenkerkkien uuteaineet erotettiin toisistaan nestekromatografilla (HPLC) ja erotellut yhdisteet analysoitiin korkean erotuskyvyn massaspektrometrin kvadrupoli-lentoaika-analysointilaitteella (Q-TOF/MS). Näytteet ionisoitiin sähkösumutusionisaattorissa (ESI) ja uutteen komponentit mitattiin sekä positiivisina että negatiivisina ioneina.

Kerkistä tunnistettiin useita kymmeniä fenolisia yhdisteitä sekä muutamia alkaloideja ja hartsihappoja (Liite 1: Taulukko 1). Suurin osa tunnistetuista fenolisista yhdisteistä oli flavonoideja: kversetiinin, kemferolin, isoramnetiinin, myrisetiinin ja larisitriinin glykosideja (23–29, 31–33, 35) sekä näiden asetyyli- ja hydroksikanelihappojohdannaisia (34, 36, 38, 40, 42–46). Fenolisista yhdisteistä tunnistettiin myös flavan-3-oleihin kuuluvat gallokatekiini, katekiini ja epikatekiini ja näiden oligomeereja tetrameereihin asti (8–9, 13, 16, 18–22). Fenolisia hydroksikanelihappoja tunnistettiin sekä vapaina yhdisteinä että kviinihappo- ja flavonoidijohdannaisina (12, 14–15, 17, 40, 42–46). Stilbeenejä ei havaittu kerkistä, vaikka stilbeenejä on aiemmin löydetty kuusen neulasista. Stilbeenien pitoisuuksien on havaittu muuttuvan voimakkaasti neulasten kasvukauden aikana ja pitoisuudet ovat alhaisimmillaan silmuissa ja kerkissä (Ganthaler ym. 2017). Merkittävää stilbeenien pitoisuuksien kasvua neulasissa on havaittu noin 4 viikon kuluttua silmujen laajentumisesta (Ganthaler ym. 2017).

Alkaloideista tunnistettiin cis- ja trans-pinidinoli. Lisäksi seitsemälle alkaloidille määritettiin molekyylikaava (1–7 ja 10–11). Hartsihapoista tunnistettiin alustavasti dehydroabietiinihappo (50) ja abietiini/palustriinihappo (51).

Tuoreiden ja kuivattujen kerkkien uuteaineissa ei havaittu kvalitatiivisia eroja (Liite 2, Taulukko 1). Haitta-aineiden poistamiseksi tuoreita kerkkiä keitettiin vedessä 45 minuuttia. Alkaloidit siirtyivät osittain vesiutteeseen, mutta kaikkia alkaloideja havaittiin myös uuttojäännöksestä. Hydrofobisia hartsihappoja ei havaittu vesiutteenä. Myös osa flavonoideista uutui heikosti veteen (41–46).

Väinönputken ja ruusujuuren fenoliset yhdisteet

Väinönputkien fenolisten yhdisteiden määrittäminen tehtiin tuoreista pakastetuista juurista. Tämän takia ei voida sulkea pois entsymaattisia muutoksia sulatettaessa näytettä esikäsittelyyn. Mahdollisissa jatkotutkimuksissa näyte pitäisi ehdottomasti pakkaskuivata.

Fenoliset yhdisteet uutettiin näytteestä 100 % metanolilla magneettisekoittajassa yön yli. Näyte sentrifugoitiin ja supernatantti siirrettiin pyörökolviin. Kiintoainetta uutettiin uudelleen metanolilla ja yhdistetyt supernatantit haihdutettiin kuiviin pyöröhaihduttimella. Näyte liuotettiin määrättilavuuteen metanolilla, suodatettiin ampulliin ja analysoitiin nestekromatografisesti. Analyttiset olosuhteet olivat samat kuin hampun lignaaniamineille (Pap et al. 2020).

Väinönputken fenolisten yhdisteiden alustava tunnistaminen tehtiin kaupallisten referenssiyhdisteiden ja yhdisteiden UV-spektrien perusteella (Liite 3, Taulukko 1). Kvantitointi tehtiin sopivilla kaupallisilla referenssiyhdisteillä (klorogeenihappo, ferulahappo, kversetiini ja 8-metoksipsorsoraleiini). Väinönputken juurien kromatogrammeja 280 nm aallonpituudella hallitsevat klorogeenihapon lisäksi suhteellisen myöhään eluoituvat furanokumariinit. UV-spektrien perusteella furanokumariinit voitiin jaotella neljään ryhmään: G1, G3 ja G4, joissa kussakin on 4 yhdistettä sekä G2, jossa on 8 yhdistettä. Furanokumariinien yhteismäärä oli 3,2–9,2 g/kg kuiva-aineessa 8-metoksipsorsoraleiininä laskettuna.

Flavonoideja, joiden UV-spektri olisi muistuttanut kversetiiniä, havaittiin vain väinönputken verrossa. Flavonoidien lisäksi aallonpituudella 350 nm havaittiin kaksi yhdistettä, joita ei pystytty tunnistamaan UV-spektrien perusteella. Klorogeenihapon suuri ero (50 vs 1 250 mg/kg kuiva-aineessa) kahden väinönputken juurinäytteet välillä voi selittyä näytteen esikäsittelyssä tapahtuneista entsyymaattisista muutoksista.

Ruusujuuren fenolisten yhdisteiden alustava tunnistaminen tehtiin kaupallisten referenssiyhdisteiden ja yhdisteiden UV-spektrien perusteella (Liite 3, Taulukko 2). Kvantitointi tehtiin sopivilla kaupallisilla referenssiyhdisteillä (salidrosidi, rosaviini ja herbasetiini). Rosaviinit kvantitoitiin aallonpituudella 254 nm ja salidrosidit sekä flavonoidit (herbasetiininä) aallonpituudella 280 nm. Rosaviinien kokonaismäärä koostuu kolmesta ja salidrosidien kahdesta yhdisteestä.

Varsinaisten näytteiden lisäksi otettiin mukaan vertailun vuoksi kaksi kaupallista näytettä, toinen oli rouhe ja toinen oli uute. Ruusujuuren laadun mittareina pidettyjen salidrosidien ja rosaviinien pitoisuudet vaihtelivat suuresti tutkittujen näytteiden välillä. Ruusujuuren flavonoidien, jotka ovat pääosin herbasetiinin ja kemferolin sokerikonjugaatteja, määrä on myös kohdallisen suuri.

4.1.4. Soveltuvien demolaitteiden ohjaaminen mittaamaan laatusormenjälkeä

Keskeiset elintarvikkeiden puhtauteen ja turvallisuuteen liittyvät vaarat voidaan jakaa kemiallisiin ja mikrobiologisiin vaaroihin. Kemialliset vaaratekijät ovat kemiallisia aineita. Mikrobiologisilla vaaratekijöillä tarkoitetaan ennen kaikkea mikrobiologisia patogeenejä. Lisäksi tulee huomioida myös mahdolliset vieraat esineet eli fyysikaaliset vaarat ja biologiset vaarat. Yleisesti puhutaan puhtaasta ja turvallisesta elintarvikkeesta. Nämä käsitteet ovat vahvasti sidoksissa toisiinsa ja tutkimus, kehitystoimet ja valvonta palvelevat molempia päämääriä. Puhtaus tarkoittaa sitä, että elintarvike on mahdollisimman vapaa kaikista ruokaan kuulumattomista aineista. Turvallisuudella tarkoitetaan, että ruokaan liittyvät terveysriskit ovat hallinnassa. Suomessa luotetaan siihen, että puhtaus- ja turvallisuusasiat ovat hyvin hallinnassa raaka-aineesta aina tuotteeseen saakka. Suomessa on toimiva elintarvikevalvonta ja yhteistyö viranomaisten ja yritysten välillä. Suomen maantieteellinen asema 60 leveysasteen yläpuolella, ankara talvi, pieni väestötiheys ja suhteellisen vähäinen ilmaa saastuttava liikenne ja teollisuus ovat etujamme. (Kunnas ym. 2020)

Elintarvikkeiden puhtauteen ja turvallisuuteen liittyvistä vahvuuksista huolimatta riskit tulee tunnistaa ja tehdä jatkuvaa kehitystyötä pelloilta pöytään -periaatteella. Kansainvälistymisen ja kiristyvän kilpailun myötä kuluttajille tarjottavien tuotteiden kirjo on kasvanut vauhdilla. Kuluttajien vaatimukset ja laatu-tietoisuus lisääntyvät koko ajan. Tuotteiden raaka-aineiden puhtaus ja turvallisuuden todentaminen sekä jäljitettävyyden merkitys korostuvat. Tämä lisää kotimaisuuden ja lähiruoan merkitystä, jota tukevat ympäristöön ja ilmastonmuutokseen liittyvät trendit. (Kunnas ym. 2020)

Demolaitteistot ja -menetelmät alkutestauksiin valittiin yhteistyökumppaneiden ja Luken saatavilla olevista laitteistoista. Haasteena hankkeen toteutuksessa oli, että kaikkiin yhteistyöyritysten laitteistoihin ei ollut mahdollista saada menetelmien eteenpäin viemisen edellyttämiä kalibroitiohjelmita tutkijoiden käyttöön. Tämä ongelma ratkaistiin valitsemalla ainoastaan ne menetelmät demomenetelmiksi, joissa pystyttiin soveltavia kalibraatioita tekemään, mutta se rajasi menetelmäsovellusten kehittämistä ja hankkeen toteuttamista huomattavasti.

4.1.4.1. Demolaitteistojen ja -menetelmien koulutukset hankehenkilöstölle

Hankkeen aikana oli tavoitteena koulutusten avulla etsiä sopivia mittauslaitteistoja ja menetelmiä, jotka voisivat soveltua kasvimatriisin eri laatutekijöiden mittaamiseen.

Hankkeen aikana hankehenkilöstö osallistui seuraaviin koulutuksiin ja seminaareihin:

- 27.–28.9.2017 G. W. Bergin NIR- ja FTIR-seminaari (Brukerin laitteistot), Vantaa
- 5.10.2017 Labema Oy:n koulutus AccuScan-hometoksiiniskannerille, Jokioinen
- 13.11.2017 Agilent Oy:n koulutus FTIR- ja UV-laitteistoille, Jokioinen
- 10.10.2017 Fotoniikan mahdollisuudet ruokateollisuudelle-seminaari, Turku
- 22.8.2018 FOSS NIRS-laitteiston koulutus Luke Jokioinen
- 13.5.2019 Värimittarikoulutus, Mitaten Oy, Luke Rovaniemi

4.1.4.2. Soveltuvien demolaitteistojen alustavat testaukset laatusormenjäljen mittaamiseen

Taulukossa 6 on esitetty kaikki projektissa testatut laitteistot ja menetelmät eri laatusormenjäljen osien määrittämiseen. Testauksessa testattiin niin tuoreita kuin kuivattuja kasvimatriiseja sekä uutteita 17 eri menetelmällä, joista validointivaiheeseen eli mittausten oikeellisuuden varmistamiseen vietiin viisi menetelmää.

Taulukko 6. Alustavat menetelmätestaukset ja johtopäätökset. Taulukko jatkuu seuraavilla sivuilla.

Menetelmä/laitte	Alustava testaus tehty	Potentiaalinen menetelmä alustavan testauksen perusteella	Johtopäätös
	K = kyllä, E = ei		
Peruskoostumus esim. proteiini, hiilihydraatti, rasva, kosteus, kuiva-aine (rehu), tuore- ja kuivanäytteet / Büch NIR- ja FOSS NIRS DS2500 -laitteistot (Luke Jokioinen)	K	K	Molemmat NIR-laitteistot antoivat mittausvasteen mitattavista parametreista, joten tekemällä jokaiselle näytematriisille ja mitattavalle analyysille kalibroinnit erikseen käyttämällä rinnakkaistuloksina laboratorioissa määritettyjä peruskoostumusanalyysseja, mittausmekaniikka voisi soveltua myös hankkeen näytemateriaaleille. NIR -mittausmekaniikan yleisenä pitoisuusalarajana pidetään 100 ppm (0,01 m-%) -tasoa, joka voi rajata merkittävästi kiinnostavien fytokeemiallisten yhdisteiden määritystä. Peruskoostumuksessa pitoisuustasot ovat prosenttiluokkaa, jolloin kalibroimista voidaan pitää luotettavana. Mittaustuloksista oli havaittavissa, että laitteisto voisi tunnistaa näytematriisit toisistaan, joten esimerkiksi tuoteväärennoksen tunnistaminen voisi olla mahdollista. Kalibrointiohjelmistot olivat hankkeen edellyttämiin sovelluksiin osittain liian vanhoja ja menetelmän rakentaminen Arctic FingerPrint -hankkeen tavoitteiden saavuttamiseksi olisi ollut kuitenkin liian aikaa vievää ja kallista saatuun hyötyyn nähden, joten menetelmää ei viety eteenpäin hankkeessa.

Menetelmä/laitte	Alustava testaus tehty	Potentiaalinen menetelmä alustavan testauksen perusteella	Johtopäätös
Kokonaisfenolipitoisuuden pikatesteri, uutteen / Spectroquant, Phenol Cell Test, Merc Millipore	K	E	Alkutestausten tuloksena tehtiin johtopäätös, että fenolipikatesterit eivät reagoi kasvikunnan fenolirakenteiden kanssa. Vaikuttaisi, että fenolitesterin reagenssiliuokset reagoivat ympäristölle haitallisten kloorifenolien kanssa, jolloin varsinainen reaktio liittyy bentseenirenkaan klooriin, eikä itse fenolirakenteeseen (hiilirengas-OH), joka liittyisi myös kasvikunnan fytokeemikaaleihin. Valmistaja ei anna testerin tarkkaa reaktiomekanismia jaettavaksi, joten näin ollen, testarit eivät sovellu hankkeen menetelmiksi.
C-vitamiinin määrittäminen, uutteen / Quantofix ascorbic acid testitikit, Sigma-Aldrich	K	E	Testerit eivät antaneet samansuuntaisia tuloksia kuin rinnakkaismäärittäykset, joten ne eivät sovellu jatkosittelyyn.
Hometoksiinit (zearelenonen, T-2/HT-2, ochra-toxin, DON, Fumonisin) tuore- ja kuivanäytteet / AccuScan hometoksiinimittari, Labema Oy	K	E	Testaukset eivät antaneet oikeasuuntaisia mittaustuloksia, joten näin ollen menetelmät eivät soveltuneet hankkeen näytematriiseille.
Folin Ciocalteu – kokonaisfenolimääritys, tuore- ja kuivanäytteet sekä uutteen / Pharmaspec UV-1700 UV-Visible spectrophotometer, Shimadzu, Luke	K	K	Laiteteknisesti tarkasteltuna spektrofotometrinen laitteisto ja käyttöliittymä ovat helppokäyttöisiä ja mitausajallisesti nopeita. Näytteiden esikäsittely sen sijaan on vaativaa ja tarvitsee onnistuakseen laboratoriovälineistöä ja -kokemusta. Folin-Ciocalteu -menetelmä on yleisesti laboratoriossa käytetty helppo fenolipitoisuuden määrittäminen, mutta voi olla liian haastava yrittäjien käyttöön jatkuvassa laadunseurannassa. Näin ollen menetelmää ei viedä yrityksiin, mutta käytetään hankkeessa referenssimenetelmänä esimerkiksi värimittauksille.
Karotenoidit ym., tuore- ja kuivanäytteet / PicoRaman M1 Raman-spektrometri, Timegate Instruments Oy	K	E	Menetelmä oli tutkimuksellisesti mielenkiintoinen, mutta Raman - tekniikka osoittautui mahdollisesti toimivaksi mittaussovellukseksi ainoastaan karotenoidien määrittämiseen. Lisäksi laitteisto on erittäin kallis ja vaatii näytteen vaativaa esikäsittelyä, joten näin ollen menetelmä tällaisenaan on yrittäjien käyttöön vaativuudeltaan mahdoton toteuttaa.
Mikrobiologinen laatu: hiivat ja homeet, tuore- ja kuivanäytteet / 3M Petrifilm Yeast and Mold count plate, Labema Oy	K	K	Menetelmä testattiin ja vietiin hankkeessa valmiiksi sovellukseksi, koska se on suhteellisen helppo toteuttaa yrityksissä. Opas ja koulutukset menetelmään tehty. (Ks. kohta 4.2.1.)

Menetelmä/laitte	Alustava testaus tehty	Potentiaalinen menetelmä alustavan testauksen perusteella	Johtopäätös
Klorofyllipitoisuus-tuorenäytteet / Force-A Dualex Scientific sekä CCM 200+ -mittarit	K	K	Nokkosen klorofyllin eli lehtivihreän pikamittaus osoitti, että mittaus voi korreloida referenssimäärityksenä laboratoriossa analysoidun Folin Ciocalteu – kokonaisfenolipitoisuuden kanssa. Alustava tulos on suuntaa antava, mutta antaa viitteitä mittauslaitteen toimivuudesta kokonaisfenolin määritykselle. Mittaustekniikan validoinnit vaativat kuitenkin useamman kasvukauden toistomittaukset, sekä mahdollisesti näytteitä erilaisista kasvuolosuhteista. Alustavilla tuloksilla voidaan kuitenkin arvioida laitteen soveltuvan laadunmääritykseen, jos halutaan optimoida esimerkiksi keruu-aika nokkosen korkeimmalle kokonaisfenolipitoisuudelle.
Väri (korrelaatio kokonaisfenolipitoisuuteen), uutteen / CM-5 spektrofotometri, Oy Mitaten Finland Ab	K	K	Alustavissa testauksissa havaittiin värimittauksella saatavan värikylläisyysarvon, C*(chroma), korrelaatio kokonaisfenolipitoisuuksiin. Etenkin ruusujuurella lineaarinen korrelaatio on erittäin vahva riippumatta liuotimesta, väinönputkella positiivinen yhteys löytyi, mutta nokkosen uutossa korrelaatiota ei ole, joka johtuu todennäköisesti siitä, että menetelmä soveltuu voimakkaita fenolisia väriyhdisteitä omaaviin kasveihin, ei lehtivihreään. Näin ollen, värimittauksella voidaan arvioida mahdollisesti esim. uuton loppupistettä, jos halutaan uuttaa mahdollisimman paljon fenolisia yhdisteitä.
Torjunta-aineet / ATR (attenuated total reflectance), IR Prestige-21	K	K	Alustavien tulosten mukaan ATR/IR-laitteistolla pystyttiin erottamaan nokkosjauheeseen lisättyjen yleisimpien hyönteismyrkkyaineosien, DEET:n ja pyretriinin, funktionaalisten ryhmien aiheuttamat sormenjälki-värähtelyt IR-spektrin alueella 500-1500 cm ⁻¹ , joten menetelmä on potentiaalinen validointiin.

4.2. Mittaustulosten oikeellisuuden varmistus

4.2.1. Hiivat ja homeet – kenttämenetelmä

Luonnonraaka-aineiden ja niistä kuivattujen jauheiden tärkein ja kriittisin laatutekijä on mikrobiologinen laatu. Pohjoisen ilman suhteellinen kosteus ja viileys tarjoavat mikrobeille otollisen kasvuympäristön kasvumassassa, ja tuotteiden mikrobiologisesta laadusta on muodostunut suomalaisessa yrttikasvien tuotannossa merkittävä ongelma. Kuivatuissa tuotteissa mikrobiologisten epäpuhtauksien määrä ylittää herkästi sallitut raja-arvot. Suurten mikrobimäärien syy on korkea ilmankosteus kasvukauden lopussa, korjuuvaiheessa. (Galambosi 2017).

Tämä havaittiin myös Arctic FingerPrint -hankkeessa, etenkin keruutuotteiden kuten kuusenkerkän ja nokkosen tuotantoketjuissa. Toimintatavat olivat kehittyneet niin, ettei mikrobiologiassa laadussa havaittu poikkeavuuksia hankkeen aikana, mutta mikrobiologinen laatu vaatii jatkuvaa huomioonottamista jokaisessa tuotantoketjun vaiheessa. Lisäksi mikrobiologisten

näytteiden otto ja lähettäminen laboratorioanalyysiin on luonnontuotealan yrityksissä vielä puutteellista, koska saatetaan luottaa liikaa aistinvaraisiin havaintoihin. Ongelmana on se, että mikrobiologinen laatu on voinut heikentyä jo kauan ennen kuin silmä alkaa erottamaan laadun huonontumisen. Näin ollen, tuotantoketjuun tarvitaan seurantamenetelmä, jolla yrittäjä voi itsekin indikoida raaka-aineensa mikrobiologista laatua nopeasti kentällä sen lisäksi, että näytteitä lähetetään laboratorioanalyysiin.

Yrttien mikrobimäärien muutoksiin vaikuttavat ainakin korjuuolosuhteet ja -tavat, kosteus, lämpötilat sekä yrttilajin ominaisuudet kuten pH ja luontaiset mikrobeja estävät aineet. Yrttien kuivauksessa lämpötilan tulisi olla 30–50 °C, jotta aromiöljyjen hävikki pysyisi kohtuullisen pienenä. Yrttien kuivaus alle 50 °C lämpötilassa ei poista mikrobien aiheuttamia vaaroja. Bakteeritiöiden tuhoamiseen tarvitaan sterilointi. (Hannukkala ym. 1995) Erityisesti kansainvälisessä kaupassa liian suuri mikrobien määrä on kaupan este.

Arctic FingerPrint -hankkeessa kehitettiin havainnollinen ja käytännönläheinen menetelmä hiivojen ja homeiden pesäkemäärän määrittämiseen silloin kun käytössä ei ole laboratoriotiloja. Oletuksena on, että hiivat ja homeet – pikamenetelmän tulos indikoi yleisestikin näytteen mikrobiologista laatua eli mikäli analyyseissa saadaan tulokseksi huomattavia hiiva- ja homemääriä, se indikoi, että kyseisessä erässä mikrobiologista näytteenottoa on tehtävä lisää ja näytteet kannattaa lähettää laboratorioon useasta eri tuotantoprosessin vaiheesta.

PetriFilm -kasvatusalustat ovat käyttövalmiita kuivia alustoja, joten kasvatusalustojen valmistamiseen ei tarvita laitteita. Tulosten avulla voidaan parantaa mikrobiologista laatua sekä kehittää toimintatapoja ja prosesseja. Menetelmän käyttöönotto vaatii jonkin verran harjaantumista varsinkin silloin kun ei ole aiempaa kokemusta laboratoriotyöskentelystä ja/tai mikrobiologisista menetelmistä. Hiivat ja homeet kasvavat samalla kasvatusalustalla ja niiden erottaminen voi olla haastavaa. Homepesäkkeet voivat olla hyvin suuria ja peittää alleen pienempiä hiivapesäkkeitä. Johtuen COVID19 -pandemiasta v. 2020–2021, yrittäjiä ei voitu kouluttaa menetelmään lähiopetuksessa, mutta aiheesta pidettiin Luonnontuotteet ja mikrobiologinen turvallisuus -koulutuswebinaari (ks. kohta 4.3.3. Tiedottaminen).

Hiivojen ja homeiden viljely: menetelmäopas kenttäkokeita varten -opas on julkaistu Luken raporttisarjassa:

Mäki, M. & Kunnas, S. 2020. Hiivojen ja homeiden viljely : Menetelmäsovellus kenttäkokeita varten. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 97/2020. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 22 s.

ja se löytyy osoitteesta:

https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/546541/luke-luobio_97_2020.pdf?sequence=4&isAllowed=y

Lisäksi opas on jaettu myös hankkeen internetsivuille <https://www.luke.fi/projektit/arctic-fingerprint/>.

4.2.2. Torjunta-aineiden tunnistus: DEET- ja pyretriinimääritys kasvijauheista ATR-menetelmällä

Mikrobiologisen turvallisuuden lisäksi luonnonraaka-aineissa ja niistä valmistetuissa tuotteissa on voitu tarkoissa laboratoriomäärityksissä havaita torjunta-aineita ja niiden jäämiä. Torjunta-aineista yleisimmiksi Arctic FingerPrint -hankkeen aikana todettiin hyönteismyrkyt, vaikka keuhkajauheiden käyttö oli kielletty. Hankkeen aikana havaitut pitoisuudet olivat juuri ja juuri

todennettavissa ja reilusti alle Euroopan Unionin sisäiselle kaupankäynnille asetettuja vertailuarvoja N,N-dimetyyli-meta-toluamidille (DEET) ja ikaridiinille (Taulukko 7). Asiaan kannattaa kiinnittää huomiota kuitenkin jatkossakin, sillä mikäli kerääjät inhimillisistä syistä tai epähuomiossa käyttävät hyönteismyrkkyjä keruun aikana, kontaminaatio voi olla todellinen luonnosta kerättävien raaka-aineiden tapauksessa, ja torjunta-aineet kulkeutuvat raaka-aineesta tuotteen asti. Vertailuarvojen ylittyessä tulee toimivaltaisen viranomaisen päättää mahdollisista seurantatoimenpiteistä.

Taulukko 7. Ruoka-aineissa esiintyvien biosidien (DEET ja ikaridiini) vertailuarvot Euroopan sisäisessä kaupankäynnissä. (Euroopan komissio 2018)

Ruoka-aine	DEET (mg/kg)	Ikaridiini (mg/kg)
Pinjan siemen	0,5	-
Marjat ja pienet hedelmät, pois lukien viinirypäleet	0,1	-
Metsäsienet	1,0	0,05
Yrttiuutteet kukista ja lehdistä	0,3	0,5
Mausteet	0,5	-

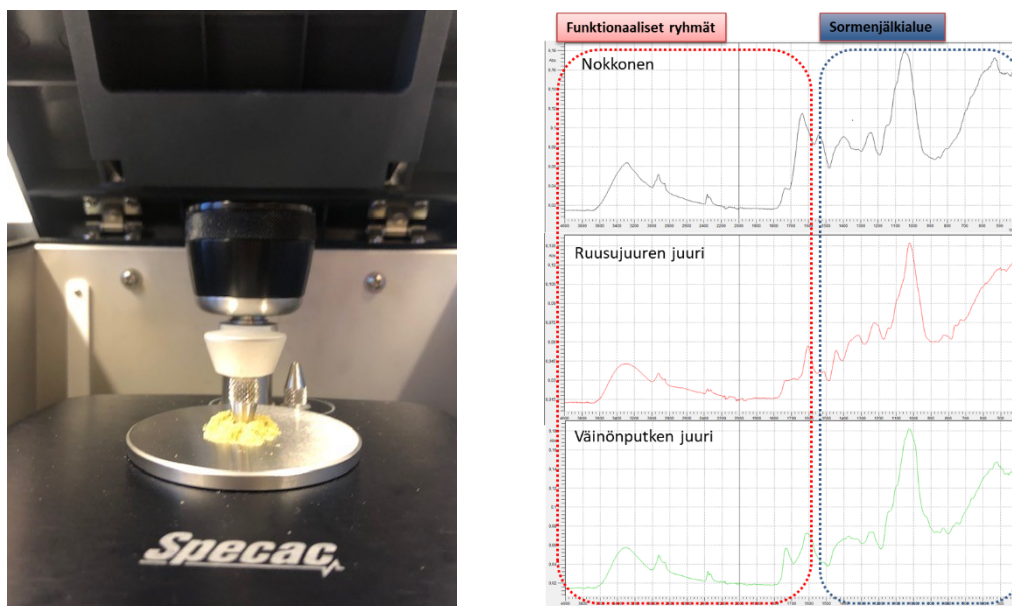
Arctic FingerPrint -hankkeessa tutkittiin voiko ATR (attenuated total reflectance) -menetelmän avulla tunnistaa nokkos- ja kuusenkerkkä jauheista hyönteismyrkkyjen yleisimpiä yhdisteitä kuten N,N-dimetyyli-meta-toluamidia (DEET) ja pyretriiniä. Kvantitatiivinen määrittäminen ei ole olennaista, vaan kvalitatiivinen eli se onko näytteessä hyönteismyrkky-yhdisteitä vai ei, koska luonnontuotteiden tuotantoprosessissa on tarkoitus, ettei torjunta-aineita löydy ollenkaan.

Sormenjälki alueella 500–1 500 cm^{-1} esiintyvät näytteen molekyylien venytys- ja taivutusvärähtelyt. Jokainen yhdiste tuottaa uniikin ”piikkipatteriston” tällä alueella. Luonnonraaka-aineissa esiintyy lukuisia yhdisteitä, joiden data menee päällekkäin, mutta silti jokaisen näytteen sormenjälki on erilainen. Kuvassa 19 on esitetty ATR -mittaustekniikka kasvijuuhen pinnalta sekä nokkos-, ruusujuuren ja väinönputken juuren spektrit.

Validointivaiheessa menetelmällä pystyttiin erottamaan nokkosjauheeseen lisättyjen DEET:n ja pyretriinin funktionaalisten ryhmien aiheuttamat värähtelyt IR-spektrin alueella 500–1 500 cm^{-1} . DEET:n sormenjälki tällä alueella oli hyvin havaittavissa myös kaupallisesta OFF-hyttysmyrkystä, joka sisälsi 15 % DEET:ä. Kaupallisen hyttysmyrkyn muista ainesosista ei aiheutunut sormenjälki alueelle häiritseviä värähtelyjä. Kaupallinen pyretriinipitoinen hyönteismyrkky Natria sisälsi enemmän apuaine piperonylibutoksidia kuin pyretriiniä ja piperonylibutoksidin värähtelyjä havaittiin spektrissä sormenjälki alueella.

DEET- ja pyretriinistandardeista valmistettiin kalibraatiosuorat ($r = 0,94$ ja $r = 0,86$) nokkosjauhemaatriisissa. Näille hyönteismyrkkyjen vaikuttaville aineille määritettiin toteamisrajat kalibraatiosuorien ja standardiaineiden toistolisäysten avulla nokkosjauheesta. DEET:n toteamisraja oli 3 500 mg/kg nokkosjauhetta ja pyretriinin 5 500 mg/kg nokkosjauhetta. Myös OFF-hyttysmyrkyn standardilisäykset nokkosjauheeseen kvantitoitiin DEET:n kalibraatiosuoran avulla. OFF-hyttysmyrkkyllä käsiteltyjen nokkosjauheiden DEET-määritysten todenmukaisuudeksi saatiin 65 %. Virhettä todenmukaisuuden määrittämiseen aiheutti mm. näytteiden pieni kappalemäärä (4 kpl), näytteiden alhainen DEET-pitoisuus (alle määritetyn toteamisrajan) sekä sertifioitujen vertailumateriaalin puuttuminen, joten tuloksia verrattiin hyttysmyrkyn valmistajan ilmoittamaan

arvoon. DEET-määritykset nokkosjauheesta tukevat menetelmän soveltuvuutta kvalitatiiviseen määrittämiseen muilta osin paitsi toteamisrajan eli menetelmän herkkyyden osalta.



Kuva 19. a) ATR -mittaustekniikassa mittaus tehdään kasvijauheen pinnalta. b) Jokaisen näytteen ATR-sormenjälki on erilainen.

Pyretriinin määrittämisessä nokkosjauheesta oli enemmän haasteita kuin DEET:n määrittämisessä, esimerkiksi 40 µg:n standardinäytteiden virheelliset IR-spektrit, heikompi kalibraatio-suora ja kaupallisten pyretriinipohjaisten hyönteismyrkkien apuaineiden vaikutus pyretriinin sormenjälki-alueeseen. Jos menetelmän kehitystä haluttaisiin vielä jatkaa, näihin pyretriinin määrittämisestä koskeviin ongelmiin tulisi perehtyä tarkemmin.

Kehitettyä ATR-menetelmää ei voi pitää soveltuvana DEET- ja pyretriinijäämien määrittämiseen kasvijauheista, sillä menetelmän herkkyys ei ole riittävä hyönteismyrkkijäämien analysointiin. Hyönteismyrkkijäämien pitoisuudet kasvinäytteissä ovat yleensä alle mg/kg kasvijauhetta. ATR-menetelmällä määritetty toteamisraja DEET:lle ja pyretriinille nokkosjauheesta olivat molemmat g/kg kasvijauhetta -tasolla eli menetelmä ei havaitse tätä pienempiä hyönteiskarkotusjäämätasoisuuksia.

Aiheesta pidettiin esitys Luonnontuotteet ja laadunhallinta - koulutuswebinaarissa (ks. kohta 4.3.3. Tiedottaminen). Arctic FingerPrint -hanke on tuonut tämän kontaminaatiomahdollisuuden yrittäjien tietoisuuteen ja aihe on herättänyt keskustelua. Esimerkiksi hankkeen aikana havaittiin, että vaikka hyönteismyrkkyä ei keruun aikana käytetty, niitä havaittiin tarkoilla laboratoriomenetelmillä raaka-aineissa, joten jatkossa kiinnitetään huomiota myös keruun aikana käytettäviin vaatteisiin. Johtopäätöksenä on, että jos keruun aikana on käytetty vaatetusta, johon on esimerkiksi edellisellä metsäretkellä suihkutettu hyönteismyrkkyä, voi raaka-aineen keruussa tapahtua kontaminaatio. Tulokset johtivat yrityksessä toimintatavan muutokseen ja jatkossa keruun aikana käytetään puhdasta suojapukua hanskojen lisäksi.

4.2.3. Kokonaisfenolipitoisuuden määrittäminen klorofyllipikamittauksella tuorenokkosesta

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, voiko lehtivihreän pikamittauksella arvioida nokkosen lehtien kokonaisfenolipitoisuutta. Lehtivihreän pikamääritykseen valittiin laitteet Opti-Sciences CCM-200 plus sekä forceA DUALEX Scientific™ Chlorophyll Content Meter. Referenssimäärityksenä kokonaisfenolipitoisuus määritettiin gallushapon ekvivalenssina Folin-Ciocalteu-fenolimääritysmenetelmän avulla.

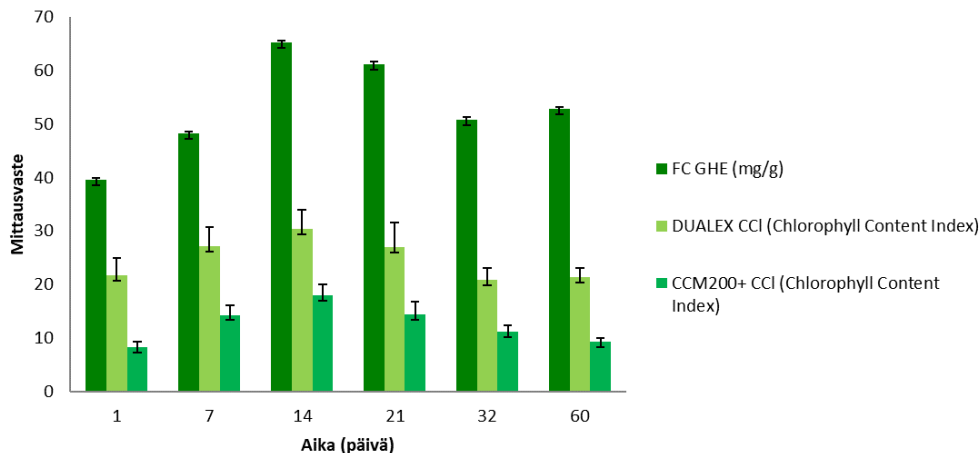
Folin-Ciocalteu (FC) -menetelmä on laajalti tutkimuksissa käytetty epäselektiivinen kokonaisfenolin määritysmenetelmä. Menetelmällä määritetään kemiallisen reagenssin avulla fenolisia yhdisteitä gallushapon ekvivalenssina. Menetelmän epäselektiivisyys tarkoittaa, että menetelmä ei ole täysin selektiivinen pelkästään fenolisiin yhdisteisiin, vaan reagenssin kanssa reagoivat myös hapettavat substraatit ja antioksidatiiviset yhdisteet (Singleton, ym. 1999). Epäselektiivinen fenolimääritys nähdään tässä tutkimuksessa eduksi, koska vain yksittäisen yhdisteen vaikutus väriin voi olla häviävän pieni, mutta kokonaisfenolien muodostama vaste gallushapon ekvivalenssina voi olla merkittävä.

Näytteitä kerättiin toukokuun alusta heti ensimmäisten nokkosversojen ilmestyttyä. Tutkittavat nokkoset kerättiin Rovaniemeltä. Kasvualustaa ei lannoitettu mitenkään, vaan kasvusto sai kasvua luonnollisten olosuhteiden mukaisesti. Kaikki näytteet kerättiin samalta noin 4 neliömetrin alueelta.

Nokkosnäytteet kerättiin kokonaisina talteen ja lehtivihreä mitattiin 20 min sisällä keruusta. Mittausten jälkeen näytteet kylmäkuivattiin, jauhettiin ja säilöttiin syväjäähäpakkaseen -80 °C lämpötilaan. Kaikkien lehtinäytteiden kokonaisfenolipitoisuus määritettiin yhtenäisenä näytesarjana lehtivärimittausten päätyttyä. Lehtivihreä mitattiin välittömästi keruun jälkeen ottamalla mittaustulos molemmin puolin lehteä ja valitsemalla jokaiselle mittauspisteelle oma lehti. Mittauspisteitä oli 30 kpl ja silmämääräisesti valikoidut lehdet olivat vauriottomia ja tasalaatuisia.

Folin-Ciocalteu-määrityksessä näytettä punnittiin tarkasti noin 0,1 g näyteputkiin. Putkiin lisättiin 5 ml 70 % metanoli(MeOH(aq))liuosta. Näytteitä uutettiin ultraäänihauteessa 30 min 25–30 °C lämpötilassa. Näyteliuos sentrifugoitiin ja supernatantti erotettiin pipetoimalla. Näyteliuosta pipetoitiin 0,5 ml 50 ml Falkon -putkeen analysoitavaksi. Näyteputkeen lisättiin järjestyksessä 30 ml MilliQ-vesi; 2,5 ml Folin-Ciocalteu reagenssi; 7,5 ml 20 m-% NaCO₃ (aq) ja lopuksi lopputilavuus säädettiin milliQ-vedellä 50 ml lopputilavuuteen. Näytteiden annettiin reagoida 2 tuntia huoneenlämpötilassa. Näytteiden lisäksi valmistettiin vastaavasti gallushaposta standardinäyte kokonaisfenolin pitoisuusmäärittämistä varten. Tulokset on esitetty kuvassa 20.

Kokonaisfenolipitoisuuden (FC GHE) korrelaatio klorofyllimäärityksiin (CCI)



Kuva 20. Kokonaisfenolipitoisuuden korrelaatio klorofylli-indeksiin DUALEX CCI- ja CCM200+ CCI-mittareilla.

Kuvaa 20 tarkasteltaessa, huomataan, että lehtivihreä voi korreloida kokonaisfenolipitoisuuden kanssa. Tulos on suuntaa antava, mutta antaa viitteitä mittauslaitteen toimivuudesta kokonaisfenolin määrittelylle. Mittaustekniikan validoinnit vaativat useamman kasvukauden toistomittaukset, sekä mahdollisesti näyttöä erilaisista kasvuolosuhteista. Alustavilla tuloksilla voi kuitenkin arvioida laitteen soveltuvan laadunmäärittelyyn, jos halutaan optimoida esimerkiksi nokkosen keruu-aika korkeimmalle kokonaisfenolipitoisuudelle.

4.2.4. Sisäinen laatu: Kokonaisfenolipitoisuuden määrittely värimitoituksella kasviuutteista

Elintarvikkeiden ja alkutuotantomateriaalien tuotannoissa värinmittaus on moninlaisilla käytännön sovelluksilla laajalti vakiintunut laaduntarkkailumenetelmä. Värimittauksella toteutettua laadunvarmistusta sovelletaan pientuotannon mittakaavasta teollisuusprosesseihin saakka. Väriin ja värimuutoksiin voidaan rinnastaa monenlaisia laatuparametreja kuten maku, ikä, säilyvyys ja fytokeemialliset yhdisteet. (Pankaj ym. 2013) Yleisesti laadun määrittely riippuu tarkasteltavista materiaaleista, käyttökohteista ja tavoitteista. Laatu voidaan määrittellä tuoteturvallisuudelle, tasalaatuisuudelle, tuotantohäiriöiden signaloineille ja poikkeamien jäljitykselle. Raaka-aineiden tuotannossa laadunvarmistus mahdollistaa eräänlaisen tuottajan tasalaatutakuun materiaalin ostajille tai vastaavasti raaka-aineiden jatkojalostajat voivat määrittellä omia vähimmäisvaatimuksia ostettaville tuotteille.

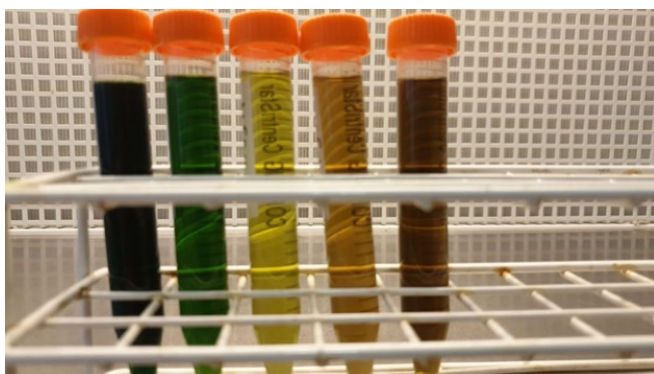
Tässä tutkimuksessa tarkasteltiin CIELab (International Commission on Illumination L*a*b) -standardiin perustuvan värinmittausmenetelmän soveltuvuutta kasviuutteiden kokonaisfenolipitoisuuksien määrittelylle. Lisäksi tarkastellaan spektrofotometrisesti näkyvän valon aallonpitoisuuksien transmittanssia ja sen soveltuvuutta liuosten vastaavaan määrittelyyn. Tarkasteltavat kasvimateriaalit ovat olivat tuorepakastettu (-20°C) ruusujuuren juuri, väinönputken juuri ja nokkonen, joita on käytetty yrityksen tuotantoprosessissa uutteiden raaka-aineina, mutta nyt tuotantomittakaava skaalattiin laboratoriomittakaavaksi litran uuttolavuuteen. Pilkotut kasvimateriaalit (nokkonen 0,250 kg / l, ruusujuuren ja väinönputken juuret 0,375 kg / l) uutettiin litran glyseroli-etanoli-, glyseroli-vesi- ja etanoli-vesi-uuttoliuksissa 3 viikkoa, jonka aikana tutkittiin liuosten värimuutoksia sekä liuosten kokonaisfenolipitoisuuksien tasoja ottamalla

näytteitä kaksi kertaa viikossa rinnakkaisnäytteineen (liuoksen tilavuus pysyi muuttumattomana). Uuttoliuksissa ei ollut jatkuvaa sekoitusta, mutta niitä sekoitettiin näytteidenoton yhteydessä. Tutkimuksessa tarkasteltiin uuton edistymisen aikana värimuutosta ja kokonaisfenolipitoisuuden muutosta yhtä aikaa. Saaduista tuloksista etsittiin yhteinen tekijä valittujen parametrien väleille. Tutkimus toteutettiin tekemällä liuosuuttosarjat valituille kasveille ja kasviosille laboratoriotiloissa, jolloin olosuhteet, kuten lämpötila ja paine, säilyivät muuttumattomina. Eri liuottimien uuttotehokkuutta tarkasteltiin tekemällä rinnakkaiset uuttosarjat erilaisille liuossuhteille taulukon 8 mukaisesti.

Taulukko 8. Liuos-liuossuhteet uuttokokeissa.

Glyseroli Glyseroli Etanoli	:	Etanoli Vesi Vesi
100 %		0 %
75 %		25 %
50 %		50 %
25 %		75 %
0 %		100 %

Värimittauslaitteistona toimi Konica Minolta Bench-top Spectrophotometer CM-5, jonka mitausparametreina olivat liuoksen väri L*a*b -koordinaatteina sekä näkyvän valon eri aallonpitoisuuksien transmittanssin muutokset. Kasviuutteiden kokonaisfenolipitoisuudet määritettiin spektrofotometrisesti Folin-Ciocalteu -menetelmällä Shimadzun Pharmaspec UV-1700 -spektrofotometrillä.

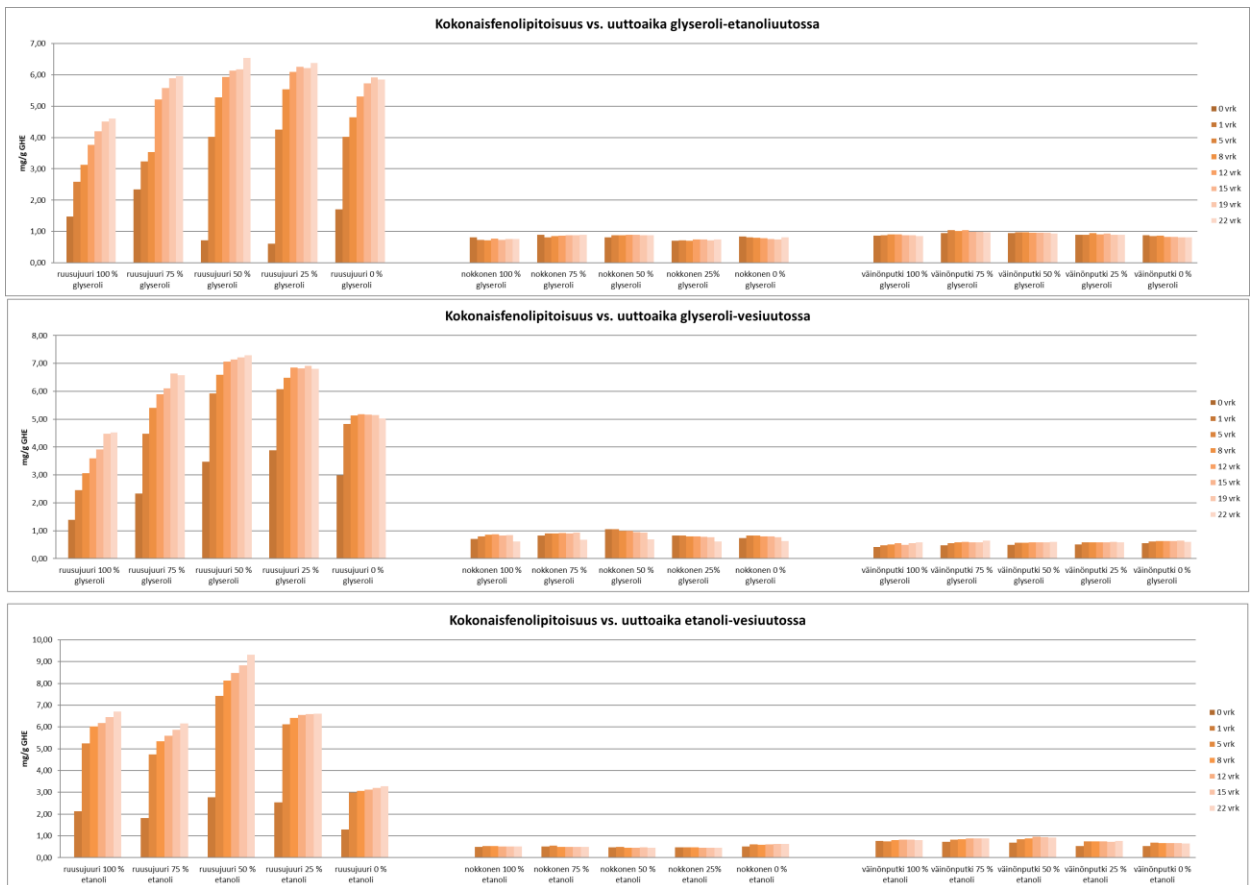


Kuva 21. Nokkoson väriloistoa etanoli-vesiuutteissa. Kuva: Pasi Korkalo

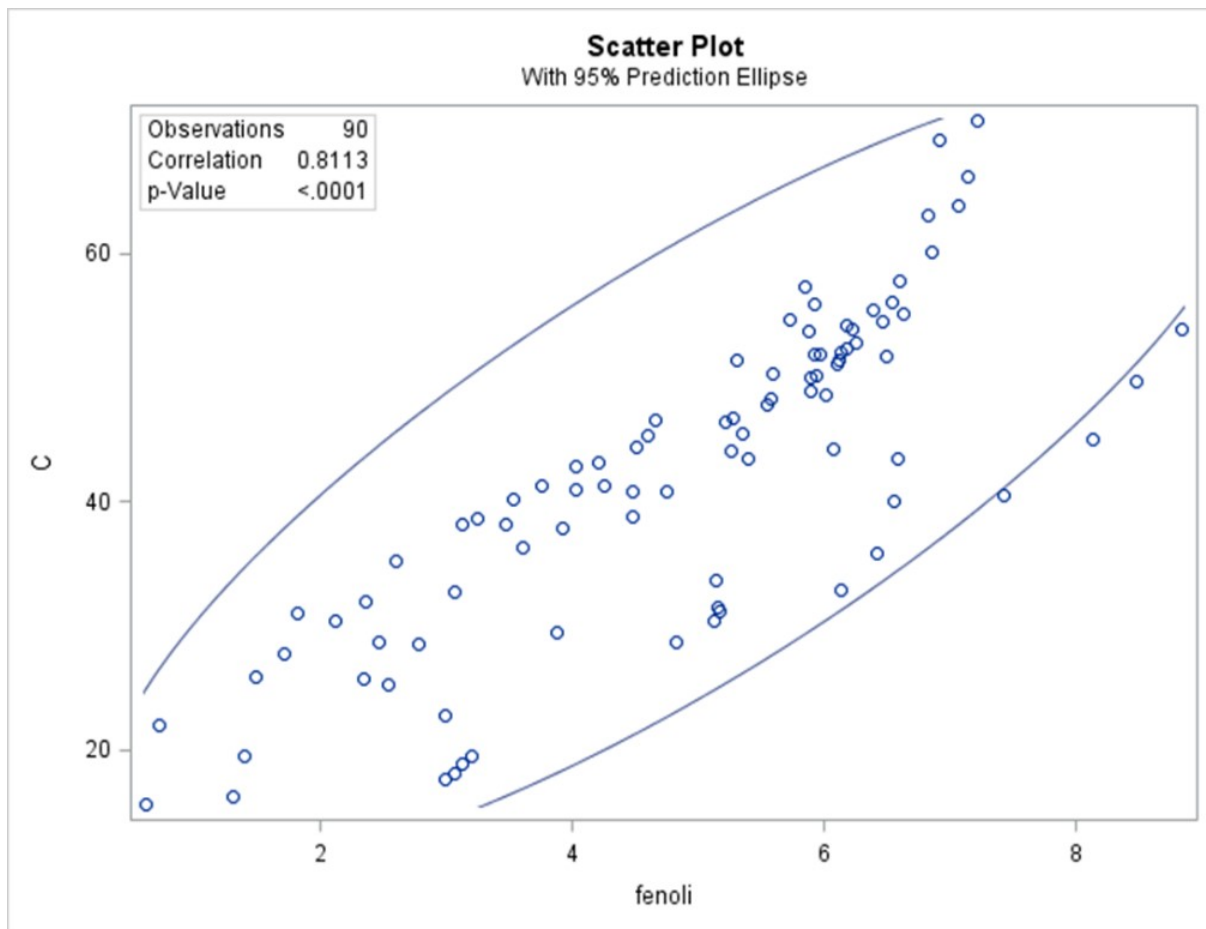
Ruusujuuren juurelle, nokkoselle ja väinönputken juurelle sopivat uuttoajat eri liuottimissa sekä sopivat uuttoliukset kokonaisfenolipitoisuuden suhteen havaitaan kuvasta 22, jossa uuton aikana otetuista näytteistä mitattu kokonaisfenolipitoisuus on esitetty ajan funktiona. Tuloksista havaitaan, että ruusujuuren juuri tuottaa suurimmat kokonaisfenolipitoisuudet. Kuvaajista nähdään myös, että nokkoson ja väinönputken juuren maksimikokonaisfenolipitoisuus saavutetaan jo 1 vrk:n uutolla kun taas ruusujuuresta uuttuu vielä kolmen viikon päästäkin fenolisia yhdisteitä uuttoliukseen. Lisäksi ruusujuurelle paras uuttoliuossuhde on 50:50 etanoli-vesi, nokkoselle 50:50 glyseroli-vesi ja väinönputkelle 50:50 glyseroli-etanoli ja/tai etanoli-vesi. Tuotannossa on kuitenkin otettava huomioon, että mitä enemmän vettä tuotteessa on, sitä

nopeammin mikrobiologinen säilyvyys heikkenee. Näin ollen, uutoissa on tehtävä kompromissi uuton keston suhteen, jolloin voidaan myös aistinvaraisesti värin, tuoksun ja maun perusteella arvioida milloin uutto on valmis. Uuttoa voidaan myös tehostaa pienentämällä kasviraaka-aineen partikkelikokoa, jatkuvalla sekoituksella ja lämpötilaa ja/tai painetta nostamalla. Jokainen uutomenetelmä on kehitettävä raaka-ainekohtaisesti halutun parametrien, esimerkiksi kokonaisfenolipitoisuuden, kautta.

Kun kuvan 22 tuloksiin lisätään värinmittaustulokset ja tehdään tilastollinen tarkastelu (Kuva 23), havaittiin, että värimittarilla mitattu värikylläisyys C^* korreloi kokonaisfenolipitoisuuden kanssa etenkin ruusujuuren uutoissa (vahva korrelaatio, $p < 0.0001$, korrelaatio: 0.8113). Myös väinönputken juuren uutoissa löytyi positiivinen yhteys näiden parametrien välillä ($p = 0.1320$, korrelaatio: 0.16). Nokkosen uutoissa sen sijaan korrelaatiota ei ollut ($p = 0.6795$, korrelaatio: -0,044). Tämä indikoi sitä, että menetelmä soveltuu todennäköisesti vain voimakkaita fenolisia väriyhdisteitä omaavien kasvien uutteissa. Nokkosen sisältää myös mm. vesiliukoisia proteiineja, jotka voivat häiritä Folin Ciocalteu-menetelmää. Näin ollen, värimittauksella voidaan mahdollisesti arvioida uuton loppupistettä esimerkiksi ruusujuuren uutossa, jos halutaan uuttaa mahdollisimman paljon fenolisia yhdisteitä.



Kuva 22. Ruusujuuren juuren, nokkosen ja väinönputken juuren kokonaisfenolipitoisuus glyseroli-etanoli-, glyseroli-vesi ja etanoli-vesi-uuttoliuksissa ajan suhteen.



Kuva 23. Ruusujuuren uuttoliuoksen kokonaisfenolipitoisuuden korrelaatio värikylläisyyteen C* kaikissa tutkituissa uuttoliuksissa.

Johtuen COVID19 -pandemiasta v. 2020–2021, yrittäjiä ei voitu kouluttaa menetelmään lähiopetuksessa, mutta aiheesta pidettiin esitys Luonnontuotteista lisäarvoa uuttamalla -koulutuswebinaarissa (ks. kohta 4.3.3. Tiedottaminen).

4.3. Koulutukset ja tiedottaminen

COVID19 -pandemian aiheuttamien rajoitusten vuoksi koulutukset oli järjestettävä webinaareina. Tämä aiheutti sen, ettei laadunhallintamenetelmien siirtoa yritysten käytettäväksi pystytty varmistamaan. Kemian menetelmien tehokas käyttöönotto yrityksissä edellyttäisi aina lähiopetusta, jolloin asiat pystyttäisiin kohdentamaan ja soveltamaan yrityksen omaan tuotantoprosessiin sopiviksi.

4.3.1. Koulutukset luonnontuotealan yrittäjille

Projektin aikana järjestettiin kolme koulutuskokonaisuutta:

1. 5.11.2020 klo 9–11 Luonnontuotteet ja mikrobiologinen turvallisuus (14 ilmoittautunutta, 20 osallistujaa)
2. 12.11.2020 klo 9–11 Luonnontuotteet ja laadunhallinta (17 ilmoittautunutta, 20 osallistujaa)

3. 26.11.2020 klo 9–11 Luonnontuotteista lisäarvoa uuttamalla (25 ilmoittautunutta, 30 osallistujaa)

Projektisuunnitelmasta poiketen, Luonnontuotteet ja kemiallinen laadunhallinta -kokonaisuutta ei pidetty erikseen, vaan se liitettiin osaksi Luonnontuotteet ja laadunhallinta -koulutusta.

Koulutuswebinaarien materiaalit, oppaat ja tallenteet löytyvät hankkeen internet-sivuilta <https://www.luke.fi/projektit/arctic-fingerprint/>.

4.3.2. Päätösseminaari

Arctic FingerPrint -hankkeen päätösseminaari "Nokkonen: Jotain vanhaa, jotain uutta ja jotain lainattua (mutta varmasti vihreää)", pidettiin COVID19-pandemiasta johtuen webinaarina 25.3.2021. Webinaariin ilmoittautui etukäteen 16 osallistujaa, mutta osallistujia oli webinaarissa läsnä 40. Webinaarin esityksissä käsiteltiin kattavasti nokkosen historiaa, tuotantoprosessia ja jalostusta perinnetiedosta käytännön toimenpiteiden kautta viimeisiin tutkimustuloksiin.

4.3.3. Tiedottaminen

Projektin tiedotus on toteutettu projektisuunnitelman mukaisesti. Hankkeella on oma internet-sivu <https://www.luke.fi/projektit/arctic-fingerprint/>.

TV, radio:

- Kuusenkerkän paras keräysaika on nyt, Radio Suomen Päivä 7.6.2021 (haastattelussa Susan Kunnas)
- TV-haastattelu Yle Uutiset Lappi 17.7.2017, aiheena Arctic FingerPrint -hankkeen aloitus (haastattelussa Susan Kunnas)
- Yle Kemin radiohaastattelu 30.6.2017, aiheena Arctic FingerPrint -hankkeen aloitus (haastattelussa Susan Kunnas)

Esitelmät, konferenssiesitykset, posterit:

- Kunnas, S., Jyske, T. Kuusenkerkkien laadunhallinta arvoketjussa – tuotanto- ja kuivausprosesseista kuluttajamieltyksiin. Valtakunnalliset luonnontuotepäivät verkossa, 18.11.2020.
- Kunnas, S., Ahvenainen, T., Hellström, J., Hietaniemi, V., Korkalo, P., Misikangas, K., Pihlava, J.-M. Arctic FingerPrint – Arctic quality fingerprint for natural raw material (2017–2020). Non-Timber Forest Products & Bioeconomy, 28–30 November 2017, Rovaniemi, Finland.
- Arctic FingerPrint-projektin esittely Oulussa Laatu- ja kuivauspäivässä 9.5.2017. <https://virtaaluonnosta.wordpress.com/2017/05/10/muistiinpanoja-kuivaus-jalaatupaivasta/> (Esitys ja videotallenne)
- Arctic FingerPrint-projektin esittely aitoluonto.fi-sivustolla toukokuu 2017.

<http://www.aitoluonto.fi/tutkimus-jakehittaminen/hankerekisteri/hankerekisteri/laatusormenjalki-arktiselle-luonnonraaka-aineelle--arctic-fingerprint-/>

Lehdistötiedotteet, lehtijutut, some:

- Kunnas Susan 2021. Laatujärjestelmä ei ole rasite vaan mahdollisuus. Luonnosta Sinulle: teemana villiyrtit ja erikoisluonnontuotteet 1/2021, s. 50–51.
- Hyödyntämätön mahdollisuus, Metsälehti Makasiini 1/2021 s. 42.
- Kuusenkerkässä on potentiaalia luonnontuotealan viennin kirittäjäksi, Luke uutinen 18.12.2020 (uutinen, twitter, facebook)
- Arctic FingerPrint-koulutuswebinaariesite jaettu Luken, Arctic Warriors Oy:n, Arktiset Aromit ry:n ja Suomen luontoyrittäjyysverkosto ry:n sivustoilla (uutinen, twitter, facebook).
- Arktisille raaka-aineille laatusormenjalki, Kemia-lehti Uutiskirje 9/2017 10.8.2017. <http://www.kemia-lehti.fi/wp-content/uploads/2013/02/kemiauutis917.pdf>
- Uutinen Arctic FingerPrint-projektista Luonnonvarakeskuksen Facebook-sivustolla 29.6.2017. <https://www.facebook.com/Luonnonvarakeskus/posts/148550112818158422.elokuuta2017/3>
- Laatusormenjalki todentaa luonnontuotteissa käytettyjen raaka-aineiden arktista laatua, STT-info 28.6.2017. <https://www.sttinfo.fi/tiedote/laatusormenjalki-todentaa-luonnontuotteissakaytettyjen-raaka-aineiden-arktistalaatua?publisherId=21085384&releaseId=62219337>
- Lehdistötiedote "Laatusormenjalki todentaa luonnontuotteissa käytettyjen raaka-aineiden arktista laatua" Arctic FingerPrint-projektin aloituksesta 28.6.2017. <https://www.luke.fi/uutiset/laatusormenjalki-todentaa-luonnontuotteissakaytettyjen-raaka-aineiden-arktista-laatua/>.

Tieteelliset julkaisut, raportit:

- Kunnas, S., Liimatainen, J., Mäki, M., Pihlava, J.-M. & Hietaniemi, V. 2020. Laatua ja laadunhallintaa luonnontuotealalle. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 96/2020. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 48 s.
- Mäki, M. & Kunnas, S. 2020. Hiivojen ja homeiden viljely: Menetelmäsovellus kenttäkokeita varten. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 97/2020. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 22 s.
- Jyske, T., Järvenpää, E., Kunnas, S., Sarjala, S., Raitanen, J.-E., Mäki, M., Pastell, H., Korpinen, R., Kaseva, J. & Tupasela, T. 2020. Sprouts and needles of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) as Nordic specialty – consumer acceptance, stability of nutrients, and bioactivities during storage. *Molecules* 25(18), 4187.

Koulutukset ja koulutusmateriaalit:

- 5.11.2020 klo 9–11 Luonnontuotteet ja mikrobiologinen turvallisuus (3 koulutusmateriaalia/opasta, 1 tallenne)
- 12.11.2020 klo 9–11 Luonnontuotteet ja laadunhallinta (3 koulutusmateriaalia/opasta, 1 tallenne)
- 26.11.2020 klo 9–11 Luonnontuotteista lisäarvoa uuttamalla (3 koulutusmateriaalia/opasta, 1 tallenne)

Projektissa järjestetyt seminaarit:

- Nokkonen: Jotain vanhaa, jotain uutta ja jotain lainattua (mutta varmasti vihreää), Arctic FingerPrint -hankkeen päätöseminaari 25.3.2021.

5. Arctic FingerPrint -hankkeen itsearviointi

Arctic FingerPrint -hankkeen itsearviointi on kuvattu taulukossa 9. Siinä on mm. otettu huomioon hakemusvaiheessa määritetyt numeeriset indikaattorit.

Taulukko 9. Arctic FingerPrint -hankkeen itsearviointi. (Pääkkö & Makkonen 2003)

Arvioitava suorite	Hankkeen tavoitteet suoritteiden osalta	Toteutuksessa saavutettu taso
PROJEKTIN TOIMINTAMALLI JA YHTEISTYÖN ALUEET		
Osallistujien ja yritysten valinta	2 kpl osatoteuttajayritykset 4 kpl laitetoimittajayritykset	- Toinen osatoteuttaja irtisanoutui hankkeesta. Laitetoimittajayritysten kanssa ei toivotunlaista ja toivotun laajuista yhteistyötä.
Työnjako ja vastuukysymysten toimivuus	Ohjausryhmän perustaminen Hankehakemusvaiheessa suunniteltu henkilöstöresurssien riittävyys ja pysyvyys	+ / - Ohjausryhmä toimi aktiivisesti, vaikka osa kokoonpanosta vaihdettiin kesken hankkeen. Luken henkilöstöresurssit vaihtuivat kesken hankkeen, joka vaati lisää resursseja, mutta asia saatiin korjattua.
Tiedottaminen	2 kpl tieteelliset julkaisut ja raportit, 2 kpl lehdistötiedotteet, 2 kpl esiintymiset, 3 kpl koulutusten järjestäminen	+ Tavoitteet ylittyivät ks. kohta 4.3.
Verkottuminen	Hanke on verkottunut muihin hankkeisiin ja luonnontuotealan toimijoihin alueellisella ja kansallisella tasolla.	+ / - Hanke on verkottunut aktiivisesti ja yhteistyötä on tehty. Vuorovaikutus ei toivotun laajuista.
TULOKSET JA HYÖTY		
Ensisijaisten kohderyhmien tavoittaminen	Luonnontuotealan yritykset, viljelijät ja kerääjät	+ Hankkeessa on verkostoiduttu aktiivisesti hyödyntäjätahoihin alusta lähtien ja kohderyhmä on saavutettu hyvin
Osallistuvat yritykset	2 kpl	++ 14 kpl yrityksiä osallistui yhteistyöhön ja/tai koulutuksiin hankkeessa
Yritykset, jotka ovat aloittaneet T&K&I – toiminnan Luken kanssa hankkeen tulosten jälkeen	2 kpl	+ 3 kpl aloitti yhteistyön Luken kanssa hankkeen seurauksena
Merkittävimmät vahvuustekijät	Luken ja Arctic Warriors Oy:n vahva osaaminen, avoimuus ja kehittämisasenne sekä hyvät verkostot alan toimijoihin	++ Hankkeen lähtökohta sekä vahva yhteistyö, avoimuus ja vuorovaikutus hanketoteuttajien välillä on säilynyt hankkeen aikana. Molemmat toteuttajat ovat kartuttaneet

		osaamistaan ja tietotaitoa edelleen hankkeen aikana. Tulokset ovat johtaneet toimintatapamuutoksiin.
Yritysten avoimen tiedon ja rajapintojen avulla hankkeessa toteutetut uudet sovellukset	0 kpl	+ 3 kpl uuttomenetelmän seuraaminen ja optimointi värimittauksen ja kokonaisfenolipitoisuuden avulla. Labema Oy toi hankkeeseen hiivojen ja homeiden kenttäsovellusta varten nopeampia kasvatusalustoja, jotka voivat soveltua kenttäsovellukseen. Luke testasi hankkeen aikana alustoja ja kehitti kenttämenetelmän, jolla voidaan arvioida mikrobiologista laatua yrityksissä. Hyönteismyrkkujen tunnistaminen kasvijauheista ATR-menetelmällä, joka edelleen johti toimenpidemuutoksiin yrityksen tuotantoprosessissa, vaikka menetelmän herkkyys ei riittänyt tavoiteltuun pitoisuustasoon.
Menetelmällisen tuotoksen jatkototeutuksen turvaaminen	Yrityksistä nousevat tarpeet ja jatkosovellukset pyritään hankkeistamaan hankkeen jälkeen tai ratkaisemaan asiakastyönä.	+ / - Asiakasyhteistyötä on syntynyt hankkeen tulosten perusteella ja hankeideointia ja sovellusten jatkokehittämistä on jatkettu säännöllisin palaveroin yritysten kanssa.
VAIKUTTAVUUDEN TURVAAMINEN	Tutkimustulokset jaetaan julkisesti alueellisten sidosryhmien (oppilaitokset, pk-yritykset, viranomaiset) ja muiden hankkeiden käyttöön.	+ Tulokset (oppaat, julkaisut ja raportit, koulutuswebinaaritalenteet ja -materiaalit) on jaettu seminaarien, koulutuswebinaarien, hankkeen internet-sivujen https://www.luke.fi/projektit/arctic-fingerprint/ ja viestinnän sekä luontoyrittäjyysverkoston, Arktiset Aromit ry:n ja Arctic Warriors Oy:n internet-sivujen kautta.
SELITTEET	-- = tavoitetta huomattavasti heikommin - = tavoitetta heikommin + / - = tavoitteen mukaisesti + = tavoitetta paremmin ++ = tavoitetta huomattavasti paremmin	

5.1. Haasteet ja kehittämistarpeet

Hankkeen suunnitteluvaihe v. 2016–2017 ja hankkeen aloitus kesällä 2017 osuivat haasteelliseen aikaan, jolloin Luonnonvarakeskuksen (Luke) vuoden 2015 yt-neuvottelujen vaikutukset tutkimusta tukevaan henkilöstöön alkoivat näkyä hankkeiden toiminnassa laboratoriopuolella etenkin Rovaniemen ja Jokioisten toimipaikoissa. Lisäksi Lukessa ulkopuolisen tutkimusrahoituksen osuus kasvoi, joten hankkeita alkoi samaan aikaan ennätysmäärä. Tämä aiheutti Arctic

FingerPrint -hankkeen osalta sen, että laboratoriomääritykset Luken laboratorioissa eivät valmistuneet hankesuunnitelman mukaisessa aikataulussa. Näin ollen, hankkeen alkuvaiheessa alihankintana tehtyjen laboratoriomääritysten osuus kasvoi ja osittain rajautui. Lisäksi laitteistojen kalibrointeihin tarvittavat analyysit eivät valmistuneet riittävän nopeasti ja tämä edelleen myöhästytti siirtymistä menetelmien validointeihin.

Hankkeen suunnitteluvaiheessa v. 2016–2017 neuvoteltiin laboratoriolaitteistoja myyvien yritysten kanssa demolaitteiden käytöstä ja yhteistyöstä, jolloin he sitoutuivat tuomaan NIR-mittauksiin liittyviä demolaitteistoja ja neuvontaa hankkeeseen. Heillä kuitenkin tapahtui v. 2017 kuitenkin suuria muutoksia omistuksissa ja henkilökunnassa sekä toimintatavoissa demolaitteistojen suhteen. Projektin suunnitteluvaiheesta poiketen, laitetoimittajilla ei ollut enää projektin käynnistymisen jälkeen demolaitteita, ja jos sellainen olisi haluttu, kuukausivuokra olisi ollut esim. NIR-laitteistolle n. 8 000 € (edellyttäen pitkää vuokrausaikaa). Käytäntö muuttui niin, että laitetoimittajat joutuivat ostamaan laitteen itselleen ja ajamaan sen sisään. Neuvontaa heiltä olisi ollut saatavissa, mutta demolaitteen vuokrahinta oli hankkeelle kohtuuton ja lisäksi kalibrointiohjelmistoja ei olisi saatu projektin käyttöön, jolloin tästä ei katsottu olevan hyötyä projektin tavoitteiden saavuttamiseksi. Näin ollen, hankkeessa otettiin käyttöön Luken omia NIR-laitteistoja, joissa testattiin valmiita kalibraatioita esimerkiksi nurmimatriisille. Näissä laitteistoissa ohjelmistot olivat jo sen verran vanhoja, että kalibraatioita uusille kasvimatriiseille oli mahdotonta tehdä hankkeen rajallisessa aikataulussa.

Toinen osatoteuttajayritys oli projektissa mukana hankkeessa 15.2.2018 asti, jolloin he irtisautuivat projektista yrityksen raaka-aineen hankinnan ja jalostusprosessin muutosten takia. He eivät enää keränneet ja käsitelleet raaka-aineitaan, vaan alkoivat ostaa tarvittavat raaka-aineet ja jatkojalosteet alihankkijoilta, jolloin hankkeessa ei päästy kiinni heidän tuotantoprosessiinsa.

Vaikka tutkimus- ja kehittämishankkeet voivat tuoda tuloksia viiveellä ja hitaasti yritysten käyttöön, vertaisarvioidut tieteelliset julkaisut tuovat kuitenkin luonnontuotealalle selkänöjaa markkinointiin ja luotettavuuteen. Arctic FingerPrint -hankkeessa on pystytty käytännön menetelmien lisäksi julkaisemaan tieteellisiä julkaisuja, joita julkaistaan lisää hankkeen päätyttyä. Ala on haasteellinen, koska raaka-aineita ja tuotantoprosesseja on paljon, reagointiajat ovat laadun säilyttämisen kannalta lyhyet ja markkinoinnissa on joskus käytetty terveys- ja laatuvaittämiä, jotka eivät pohjaudu tieteelliseen tutkimukseen. Näistä asioista johtuen on tärkeää, että jatkossa hankkeita kohdistetaan hyvin rajattuina tiettyihin asioihin, joista saadaan laadukasta tutkimustulosta ulos. Arctic FingerPrint -hankkeen suunnitteluvaiheessa olisi tarvittu lisää rajausta, mutta samalla havaittiin, miten suuri tarve tällaisille hankkeille on. Arctic FingerPrint -hanke oli luonnontuotealalla uusi avaus ja siksi negatiivinenkin tulos, eli esimerkiksi jonkin menetelmän toimimattomuus luonnon kasveille, on tärkeä tietää ja potentiaalisten menetelmien kehittämistä jatketaan hankkeen jälkeenkin.

Lisäksi hankkeen tuloksena havaittiin, että kaikki laadun mittausten menetelmät ovat raaka-ainekohtaisia, vaikka esimerkiksi näytematriisina nokkonen ja nurmi ovat hyvin samantyyppisiä, ja niiden voisi olettaa toimivan määrityksissä samalla tavalla. Kun tehdään tutkimusasetelmaa, yhden raaka-aineen laatutekijöiden määrittäminen edellyttää lukuisia eri analyyseja toistettuna useampaan kertaan useampana eri kasvukautena, jolloin työ vie aikaa ja resursseja paljon suhteessa tulosten lyhyen aikavälin vaikutuksiin. Haasteita tuovat useat eri muuttujat esim. laatutekijöiden vuosittainen laadun vaihtelu, lyhyt keruu-aika, sää, eri työntekijät keruu-aikana/laboratoriossa, säilytysolosuhteet, näytteiden postitusaika ym.

Helposti tämän tyyppisissä hankkeissa, joissa tehdään paljon tutkimustyötä, yhteydenpito yrityksiin jää tutkimusvaiheessa vähäisemmäksi. Tässä hankkeessa yhteyttä pidettiin säännöllisin

palaveriin, mutta koko luonnontuotealan yrityskenttään yhteydenpito ja viestintä keskittyi Arktiset Aromit ry:n ja Suomen luontoyrittäjyysverkosto ry:n kautta jaettuihin tiedotteisiin. Koska tutkimustuloksia ei voida julkaista eikä voida tehdä johtopäätöksiä ennen kuin tuloksia on käsitelty ja julkaistu vertaisarvioituissa julkaisuissa, kohdistetut tiedotteet tulevat viiveellä ja osittain hankkeen toiminnan päätyttyä julki.

Vuoden 2020 keväällä Arctic FingerPrint -hankkeeseen vaikutti koko maailmaa pysäyttänyt COVID19-pandemia. Sulkutilat, etätyöjaksot ja rajoitukset samoissa laboratorio- ja toimistotiloissa työskentelevien määrästä ym. vaikeuttivat edelleen laboratoriomäärittysten tekemistä ja alun perin suunniteltuja yrittäjien koulutusten järjestämistä. Haasteista johtuen ja uusien suunnitelmien kirjaamiseksi, Arctic FingerPrint -hankkeessa tehtiin keväällä 2020 muutoshakemus, jossa päivitettiin työpakettien sisältöä vastaamaan esiin nousseita yritysten tarpeita (esimerkiksi yrittäjille annettavien webinaarikoulutuksien ja laatuoppaan osuuksien kasvu hankkeessa). Lisäksi haettiin lisää hankeaikaa toimenpiteiden loppuun saattamiseksi. Tämä auttoi hankkeen toteutuksessa ja kaikki työpaketit saatiin tehtyä hankkeen loppuun mennessä.

5.2. Vahvuudet ja onnistumiset

Arctic FingerPrint -hankkeen alun haasteista huolimatta hanke saatiin toteutettua hyvin ja hankkeen rahoitus riitti toimenpiteisiin. Tuloksena luonnontuotealan yrittäjille saatiin välitettyä konkreettisia tuloksia, joita voi hyödyntää myös pidemmällä aikavälillä. Oppaat sekä laatu- ja menetelmäkoulutukset (webinaaritallenteet ja koulutusmateriaali) ovat olleet esillä tiedottamisen kautta hyvin ja niiden ansiosta Lukeen on tullut yhteydenottoja luonnontuotealan yrittäjiltä, jotka halusivat yhteistyöhön Luken kanssa laadunhallintaan ja luonnon raaka-aineiden jalostukseen liittyen. Tämä kertoo siitä, että kehittämistyötä on jatkettava jatkossakin, erityisesti luonnonraaka-aineiden jalostuksessa, kuten uutto- ja kuivausmenetelmien ja laadunhallinnan parissa, jotta ala voisi hyödyntää tutkimusta yritysten liiketoiminnassa ja markkinoinnissa. Esimerkiksi yhteistyössä Suomen Akatemian rahoittaman ”Puubiomassan arvoyhdisteet uusiksi tuotteiksi: innovatiiviset menetelmät yhdisteiden käyttöominaisuuksien parantamiseksi” (InnoTrea) – sekä ”EAKR – Luomua ja luonnontuotteita metsävaratietoihin” (LULUME) -hankkeiden kanssa kuusenkerkän potentiaalin, laadun ja koko tuotantoketjun läpi keruusta käsittelyjen kautta tuotteeksi ja kuluttaja-arviointeihin poikkileikkaavan julkaistun tieteellisen julkaisun kautta saavutettiin valtakunnallinen uutinen Luken julkaisemana, joka edelleen on tuonut aiheeseen ja Arctic FingerPrint -hankkeeseen liittyviä lehti- ja radiohaastatteluita sekä esiintymiskutsuja.

Yksi suurimmista onnistumisista on hankkeen vaikutukset yritysten tuotantoprosesseihin, jota on kuvattu kohdassa 5.3. Luonnontuotealan yrityksen ovat olleet avoimia uudelle ja vahvistetulle tutkimustiedolle ja Lukessa on saatu edelleen kehitettyä toimintamalleja luonnontuotealan yritysten kanssa. Hankkeen osatoteuttaja Arctic Warriors Oy on ollut erittäin mielenkiintoinen lappilainen tutkimusalusta hankkeelle, koska heidän tuotannossaan on sekä viljeltyjä että kerättäviä luonnon raaka-aineita. Yrityksen toimintatavat, prosessit ja lopputuotteet ovat muuttuneet ja kehittyneet hankkeen aikana, he ovat osallistuneet yritysnäkökulmasta hankkeen koulutuksiin ja seminaareihin. Lisäksi Arctic Warriors Oy on ollut erittäin avoin tuodessaan oman yrityksensä hankkeen tutkimusalustaksi sekä jakamalla tuloksia ja tietoa kerääjille, omille viljelyverkostoilleen ja koko luonnontuotealan verkostolle.

5.3. Vaikutukset luonnontuotealan yritysten tuotantoprosesseihin

Erittäin tärkeä osa hankkeessa on ollut laatusormenjälkien määrittäminen eri luonnon raaka-aineille sekä tuotannon solmukohtien riskinarviointi ja ongelmakohtien kirjaaminen oppaaseen. Alalla on suhteellisen vähän julkista tutkittua tietoa paikallisten kasvien pitoisuuksista sekä eri käsittelyjen vaikutuksista raaka-aineiden ja tuotteiden laatuun, joten tällainen kohdistettu tieto on tullut tarpeeseen. Tämä on auttanut jo nyt mm. Arctic Warriors Oy:n sekä heidän yhteistyökumppaneiden uusien tuotteiden tuotekehityksessä ja jo olemassa olevien tuotteiden parantamisessa. Luonnontuotealan yritykset ovat pystyneet määrittämään Laatu- ja laadunhallintaa luonnontuotealalle – oppaan sekä muiden hankkeen kirjallisten tuotosten ja webinaaritalenteiden avulla tuotantoketjujen ongelmakohtia ja muuttamaan tuotantotapoja näiltä osin. Esimerkiksi Arctic Warriors Oy kouluttaa hankkeen tulosten perusteella edelleen muita alan toimijoita, kerääjiä ja viljelijöitä, joten nämä hyvät käytännöt tulevat leviämään myös sitä kautta.

Yksi tärkeimmistä tuotantoprosessin muutoksista on tehty kuusenkerkkien ja nokkosten keräykseen, joihin hankkeen torjunta-ainemääritystulosten ja hyönteismyrkkyjen kontaminaatoriskin tunnistamisen jälkeen on otettu kokeilukäyttöön mm. kertakäyttösuojahaalarit kerääjille hyttysmyrkkujen ja torjunta-ainejäämien nollaamiseksi. Lisäksi hankkeen tulosten perusteella on lisätty tuotantonopeutta raaka-aineille prosessin solmukohdissa esimerkiksi metsästä seulontaan ja pakastukseen ja keruu-aikaa muutettu iltapainotteiseksi, jotta vältetään raaka-aineiden laadun heikkeneminen kuumimpina päivinä. Kuusenkerkkien kahden vuoden pakastesäilyvyyskokeessa havaittiin laadun säilyminen, kun säilytysolosuhteet pysyivät stabiileina, joten hankkeen tulosten avulla yrittäjät ovat pystyneet paremmin hallitsemaan raaka-aineen varastointia ja tasaamaan raaka-ainemääriä eri vuosien välillä (Jyske ym. 2020). Hanke on auttanut yrityksiä laatuksiteereiden määrittämisessä, jotta ala voisi kasvaa turvallisesti ja luotettavasti, pystyisi vastaamaan teollisuuden laatustandardien vaatimukseen ja ulkomaan vientiin.

Hankkeessa kehitetyistä menetelmistä ainakin hiivat ja homeet -kenttämenetelmää tullaan jatkossa kokeilemaan yrityksissä ja sitä tullaan käyttämään tuotantoprosesseissa. Tämä on laajentanut myös mm. mikrobiologisia analyysitestialustoja myyvän Labema Oy:n asiakaskuntaa luonnontuotealalla. Kaiken kaikkiaan mikrobiologisen laadun seuranta elintarvikkeiksi suunnatuissa luonnontuotteissa on lisättävä ja tämän hankkeen myötä on neuvottu yrityksiä, miten näytteet kannattaa ottaa ja miten ne lähetetään laboratorioon tutkittavaksi. Lisäksi uuttoprosesseissa värin seuraaminen kiinnostaa, mutta menetelmää on edelleen kehitettävä ja testattava lisää, ja kohdistettava yrityksissä tietyille raaka-aineelle, esimerkiksi ruusujuurelle. Mittausmekaniikka voisi olla yksinkertaisempi ja edullisempi jatkossa värin määrittämisessä aistinvaraisen määrittäksen tukena.

Hankkeen myötä luonnontuotealalle on valtakunnallisesti tehty kohdistettua viestintää kuusenkerkkistä ja niiden laatuksiteereistä, nokkosesta, laadunhallinnasta ja sen tärkeydestä sekä edellytyksistä. Aihe on laaja ja hankkeen tuloksia on paljon, joten niistä on tehtävä kohdistettua informaatiota, jotta viesti otetaan paremmin vastaan. Työ jatkuu tulevaisuudessa ja Arctic FingerPrint -hankkeen tulosten vaikutukset ja vaikuttavuus näkyvät vielä pidemmällä aikavälillä hankkeen jälkeen.

5.4. Vaikuttavuus

Hankkeen ja tulosten vaikuttavuus ilmenee vasta hankkeen päättymisen jälkeen, kun luonnontuotealan toimijat alkavat soveltaa Arctic FingerPrint -hankkeen koulutuksissa ja oppaissa

välitettyä tietoa omassa liiketoiminnassaan. Vaikuttavuus luonnontuotealaan vaatii vielä myös aktiivista kehittämistyötä laadun, laadunhallinnan ja uusien menetelmien sekä digitalisaation parissa suunnattuna luonnontuotealan yrityksiin. Hankkeen vaikuttavuutta on turvattu jakamalla kaikki hankkeen julkaisut, raportit, koulutuswebinaaritalenteet ja -materiaalit hankkeen internet-sivuilla <https://www.luke.fi/projektit/arctic-fingerprint/>, jolta niitä voi katsoa vielä hankkeen päätyttyä. Lisäksi tuloksista on jaettu uutisia Luken viestinnän sekä luontoyrittäjyysverkosto ry:n, Arktiset Aromit ry:n ja Arctic Warriors Oy:n internet-sivujen kautta.

6. Arctic FingerPrint -hankkeen johtopäätökset

Arctic FingerPrint -hankkeessa analysoitiin kuusenkerkälle, kuusenkerkkäjauheelle, nokkoselle, nokkosjauheelle, kuivatuille nokkosen siemenille, väinönputken juurelle ja versolle sekä ruusujuuren juurelle ja versolle laatusormenjäljet (makroravintoaineet, vitamiinit, kivennäis- ja hivenaineet, antioksidatiiviset ominaisuudet, fenoliset yhdisteet, raskasmetallit, mikrobiologinen laatu ja torjunta-aineet). Tulosten perusteella testattiin niiden mittaamiseen mahdollisesti soveltuvia analyysimenetelmiä, joilla yrittäjät voisivat indikoida oman raaka-aineensa laatua tuotantoprosessissa laadun kannalta kriittisissä solmukohtissa. Analyysimenetelmien testauksessa testattiin niin tuoreita kuin kuivattuja kasvimatriiseja sekä uutteita 17 eri menetelmällä, joista validointivaiheeseen eli mittausten oikeellisuuden varmistamiseen vietiin viisi menetelmää, joista kolme menetelmää ovat potentiaalisia yrittäjien käytettäväksi:

- 1) Hiivat ja homeet -kenttämenetelmä, joka indikoi luonnon raaka-ainenäytteiden mikrobiologista laatua
- 2) Uuttojen optimointimenetelmä värin ja kokonaisfenolimääritysten kautta
- 3) Kokonaisfenolipitoisuuden määritysmenetelmä klorofyllimittausten avulla

Mikäli ATR-laitteiston herkkyys olisi ollut parempi ja edelleen määritysrajat pienemmät, potentiaalisena menetelmänä jatkokehitykseen olisi hyönteismyrkky-yhdisteiden (ja mahdollisesti myös muiden haitta-aineryhmien) tunnistus ATR-menetelmällä.

Lisäksi hankkeen aikana tunnistettiin tutkittujen luonnon raaka-aineiden jalostuksessa tuotantoprosessien kriittiset solmukohdat ja määritettiin eri kuivaus- ja uuttokäsittelyjen vaikutuksia raaka-aineiden ja tuotteiden laatutekijöihin. Esimerkiksi kuusenkerkän ja nokkosen osalta tulokset osoittivat pakkas- eli kylmäkuivauksen paremmuuden lämpökuivausmenetelmiin verrattuna laatutekijöiden säilymisen kannalta.

Arctic FingerPrint -hankkeessa julkaistiin Laatu ja laadunhallintaa luonnontuotealalle -opas, joka toimi yrittäjille kohdistettujen kolmen koulutuswebinaarin pohjamateriaalina. Tulokset ja menetelmät jaettiin ja ohjeistettiin luonnontuotealan yrityksille koulutuswebinaarien, koulutusmateriaalien ja -oppaiden kautta ja ne löytyvät hankkeen internet-sivustoilta.

Viitteet

- Adamczyk, B., Adamczyk, S., Smolander, A. & Kitunen, V. 2011. Tannic acid and Norway spruce condensed tannins can precipitate various organic nitrogen compounds. *Soil Biology and Biochemistry* 43(3): 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.11.034>
- Ben Said, R., Hamed, A.I., Mahalel, U.A., Al-Ayed, A.S., Kowalczyk, M., Moldoch, J., Oleszek, W. & Stochmal, A. 2017. Tentative Characterization of Polyphenolic Compounds in the Male Flowers of *Phoenix dactylifera* by Liquid Chromatography Coupled with Mass Spectrometry and DFT. *International Journal of Molecular Sciences* 18: 512. <https://doi.org/10.3390/ijms18030512>
- Benzie, I.F.F. & Strain, J.J. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay. *Anal. Biochem.* 239: 70–76.
- Chen, Y., Yu, H., Wu, H., Pan, Y., Wang, K., Jin, Y. & Zhang, C. 2015. Characterization and Quantification by LC-MS/MS of the Chemical Components of the Heating Products of the Flavonoids Extract in Pollen Typhae for Transformation Rule Exploration. *Molecules* 20(10): 18352–18366. <https://doi.org/10.3390/molecules201018352>
- Euroopan unionin komissio, Terveysten ja elintarviketurvallisuuden pääosasto 2018. Summary report of the standing committee on plants, animals, food and feed held in Brussels on September 2018. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/reg-com-toxic_20180917_sum.pdf. Viitattu 2.10.2020.
- Euroopan unionin parlamentin ja neuvoston asetus (EU) N:o 1169/2011. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R1169&from=SK>. Viitattu 19.7.2021.
- Fischbach, R.J., Kossmann, B., Panten, H., Steinbrecher, R., Heller, W., Seidlitz, H.K., Sandermann, H., Hertkorn, N. & Schnitzler, J.P. 1999. Seasonal accumulation of ultraviolet-B screening pigments in needles of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.). *Plant, Cell & Environment* 22: 27–37. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.1999.00390.x>
- Galambosi, B. 2017. Yrttien viljely II Yrttituotanto Suomessa. Opetushallitus, Helsinki. https://www.oph.fi/sites/default/files/documents/182363_yrttituotantosuomessa.pdf. Viitattu 28.6.2021.
- Ganthalder A., Stöggli W., Kranner I. & Mayr, S. 2017. Foliar Phenolic Compounds in Norway Spruce with Varying Susceptibility to *Chrysomyxa rhododendri*: Analyses of Seasonal and Infection-Induced Accumulation Patterns. *Frontiers in Plant Science* 8: 1773. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01173>
- Hannukkala, A., Rantala, M. & Salow, H. 1995. Tuotantomittakaavaisen yrttikuivauksen vertailututkimus. Loppuraportti. Lapin maaseutukeskus ry. <https://portal.mtt.fi/portal/page/portal/mtt/hankkeet/lappiluo/Tuotantomittakaavaisen%20yrttikuivauksen%20vertailututkimus%201995.pdf>. Viitattu 28.6.2021.
- Hazra, B., Biswas, S. & Mandal, N. 2008. Antioxidant and free radical scavenging activity of *Spondias pinnata*. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 8: 63.
- Hietaniemi, V. 2015. Viljojen turvallisuusseurantaa 15 vuotta. Kehittyvä elintarvike 1/2015. s. 24.

- <https://vanha.kehittyvaelintarvike.fi/teemajutut/ke-1-2015-s-24-viljojen-turvallisuus-seurantaa-15-vuotta>. Viitattu 28.6.2021.
- Honkanen, M. 2019. Luonnontuotealan toimialaraportti 2019. Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja 2019: 32. Työ- ja elinkeinoministeriö, Helsinki, s. 12. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-327-428-0>. Viitattu 28.6.2021.
- Huang, D., Ou, B., Hampsch-Woodill, M., Flanagan, J. A., Prior, R. L. 2002. High-Throughput Assay of Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) Using a Multichannel Liquid Handling System Coupled with a Microplate Fluorescence Reader in 96-Well Format. *J. Agric. Food Chem.* 59: 4437–4444.
- Huotari, J. & Ketola, M. (toim.). 2014. Jatkuvatoiminen levämäärien mittaaminen. Hyvät mittauskäytännöt ja aineistojen käsittely. Suomen ympäristökeskus. Ympäristöhallinnon ohjeita 5. 66 s. https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/45421/OH_5_2014.pdf?sequence=1. Viitattu 28.6.2021.
- Jiang, Z.-Y., Woollard, A.C.S. & Wolff, S.P. 1990. Hydrogen peroxide production during experimental protein glycation. *FEBS* 268(1): 69–71.
- Jyske, T., Järvenpää, E., Kunnas, S., Sarjala, T., Raitanen, J.-E., Mäki, M., Pastell H., Korpinen, R., Kaseva, J. & Tupasela, T. 2020. Sprouts and Needles of Norway Spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) as Nordic Specialty – Consumer Acceptance, Stability of Nutrients, and Bioactivities during Storage. *Molecules* 25: 4187. doi:10.3390/molecules25184187
- Kunnas, S. 2021. Laatu järjestelmä ei ole rasite, vaan mahdollisuus. Luonnosta Sinulle 1/2021: teemana villiyrtit ja erikoisluonnontuotteet. Arktiset Aromit ry. ss. 50–51. ISSN: 2736-9447. Viitattu 28.6.2021.
- Kunnas, S., Liimatainen, J., Mäki, M., Pihlava, J.-M. & Hietaniemi, V. 2020. Laatu ja laadunhallintaa luonnontuotealalle. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 96/2020. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 48 s. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-380-111-0>. Viitattu 28.6.2021.
- Masike, K., Mhlongo, M.I., Mudau, S.P., Nobela, O., Ncube, E.N., Tugizimana, F., George, M.J. & Madala, N.E. 2017. Highlighting mass spectrometric fragmentation differences and similarities between hydroxycinnamoyl-quinic acids and hydroxycinnamoyl-isocitric acids. *Chemistry Central Journal* 11: 29. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0262-8>
- Nybakken, L., Lie, M. H., Julkunen-Tiitto, R., Asplund, J. & Ohlson, M. 2018. Fertilization Changes Chemical Defense in Needles of Mature Norway Spruce (*Picea abies*). *Frontiers in plant science* 9: 770. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00770>
- Pankaj, B., Pathare, U., Linus O. & Al-Said, F. A.-J. 2013. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food and Bioprocess Technology* 6(1): 36–60.
- Pap, N., Hamberg, L., Pihlava, J.-M., Hellström, J., Mattila, P., Euroola, M. & Pihlanto, A. 2020. Impact of enzymatic hydrolysis on the nutrients, phytochemicals and sensory properties of oil hemp seed cake (*Cannabis sativa* L. FINOLA variety). *Food Chemistry* 320: 126530, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126530>.
- Prior, R. L., Hoang, H., Gu, L., Wu, X., Bacchiocca, M., Howard, L., Hampsch-Woodill, M., Huang, D., Ou, B. & Jacob, R. 2003. Assays for Hydrophilic and Lipophilic Antioxidant Capacity (oxygen radical absorbance capacity (ORAC)) of Plasma and Other Biological and Food Samples. *J. Agric. Food Chem.* 51(11): 3273–3279.

- Prior R. L., Wu X. & Schaich K. 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agric. Food Chem.* 53(10): 4290–302. <https://doi.org/10.1021/jf0502698>.
- Pääkkö, E. & Makkonen, S. 2003. Arviointi ja itsearviointi projektin työvälineinä. Itä-Suomen lääninhallituksen julkaisu nro 82. Joensuun yliopistopaino. Joensuu. 31s.
- Saldanha, L.L., Vilegas, W. & Dokkedal, A.L. 2013. Characterization of Flavonoids and Phenolic Acids in *Myrcia bella* Cambess. Using FIA-ESI-IT-MSⁿ and HPLC-PAD-ESI-IT-MS Combined with NMR. *Molecules* 18(7): 8402–8416. <https://doi.org/10.3390/molecules18078402>
- Singleton, V. L., Orthofer, R. & Lamuela-Raventós, R. L. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology* 299: 152–178.
- Slimestad, R. 2003. Flavonoids in buds and young needles of *Picea*, *Pinus* and *Abies*. *Biochemical Systematics and Ecology* 31(11): 1247–1255. [https://doi.org/10.1016/S0305-1978\(03\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0305-1978(03)00018-8)
- Slimestad, R. & Hostettmann, K. 1996. Characterisation of Phenolic Constituents from Juvenile and Mature Needles of Norway Spruce by Means of High Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry. *Phytochemical Analysis* 7: 42–48. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1565\(199601\)7:1<42::AID-PCA282>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1565(199601)7:1<42::AID-PCA282>3.0.CO;2-K)
- Tarvainen, M, Kotilainen, H & Suomela, J. 2015. Uudet menetelmät vesistöjen seurannassa – mahdollisuudet ja haasteet. Varsinais-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. RAPORTEJA 86 | 2015. 63 s. https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/120174/RA%2086_2015_Uudet%20menetelm%20ve-sist%20seurannassa.pdf?sequence=2. Viitattu 28.6.2021.
- Truchado, P., Vit, P., Heard, T.A., Tomás-Barberán, F.A. & Ferreres, F. 2015. Determination of interglycosidic linkages in O-glycosyl flavones by high-performance liquid chromatography/photodiode-array detection coupled to electrospray ionization ion trap mass spectrometry. Its application to *Tetragonula carbonaria* honey from Australia. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 29: 948–954. <https://doi.org/10.1002/rcm.7184>.
- Virjamo, V. & Julkunen-Tiitto, R. 2014. Shoot development of Norway spruce (*Picea abies*) involves changes in piperidine alkaloids and condensed tannins. *Trees* 28: 427–437. <https://doi.org/10.1007/s00468-013-0960-3>
- Yuzuak, S., Ballington, J. & Xie, D.Y. 2018. HPLC-qTOF-MS/MS-Based Profiling of Flavan-3-ols and Dimeric Proanthocyanidins in Berries of Two Muscadine Grape Hybrids FLH 13-11 and FLH 17-66. *Metabolites* 8(4): 57. <https://doi.org/10.3390/metabo8040057>

Liitteet

LIITE 1. Kuusenkerkkien uuteyhdisteiden karakterisointi ja laadullinen vertaaminen eri käsittelyjen välillä

Taulukko 1. Kuusenkerkän alustavasti tunnistetut yhdisteet (taulukko jatkuu seuraavalla sivulla).

Nro	Nimi	Yhdiste		Negatiivinen ionisaatio				Positiivinen ionisaatio				Viitteet		
		Molekyyli- kaava, M	Retentio- aika (min)	Mitattu [M- H] ⁻	Laskettu [M-H] ⁻	virhe (ppm)	MS ^E -fragmentit	Mitattu [M+H] ⁺	Laskettu [M+H] ⁺	Virhe (ppm)	Na-addukti (M+Na) ⁺	MS ^E -fragmentit	Yhdiste tunnistettu kuusenkerkistä tai -neulasista	Yhdisteen MS/MS- fragmentaatio
1	(epi)pinidinoni tai dehydropinidinoli	C ₉ H ₁₇ NO	1.388	-	-	-	-	156.1387	156.1388	-0.6	-	96, 112, 138	Virjamo ja Julkunen-Tiitto 2014	
2	(epi)pinidinoni tai dehydropinidinoli	C ₉ H ₁₇ NO	1.509	-	-	-	-	156.1387	156.1388	-0.6	-	96, 112, 138	Virjamo ja Julkunen-Tiitto 2014	
3	<i>cis/trans</i> -pinidinoli	C ₉ H ₁₉ NO	2.201	-	-	-	-	158.1544	158.1545	-0.6	-	98, 140	Virjamo ja Julkunen-Tiitto 2014	
4	tunnistamaton alkaloidi	C ₁₅ H ₂₂ NO	2.966	-	-	-	-	296.1494	296.1498	-1.4	-	218		
5	<i>cis/trans</i> -pinidinoli	C ₉ H ₁₉ NO	3.016	-	-	-	-	158.1543	158.1545	-1.3	-	98, 140	Virjamo ja Julkunen-Tiitto 2014	
6	tunnistamaton alkaloidi	C ₁₅ H ₂₂ NO	3.379	-	-	-	-	296.1495	296.1498	-1.0	-	190, 218		
7	tunnistamaton alkaloidi	C ₉ H ₁₅ N	3.8	-	-	-	-	138.1295	138.1283	8.7	-	96		
8	gallokatekiini	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	3.98	305.0649	305.0661	-3.9	125, 137, 139, 165, 167, 177, 179, 219	-	-	-	-	-	Ganthaler ym. 2017	
9	prodefiniini-dimeeri	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃		593.1290	593.1295	-0.8	407	-	-	-	-	-		
10	tunnistamaton alkaloidi	C ₁₀ H ₁₉ NO	4.148	-	-	-	-	170.1550	170.1545	2.9	-	112, 138		
11	tunnistamaton alkaloidi	C ₁₀ H ₁₉ NO	4.248	-	-	-	-	170.1551	170.1545	3.5	-	112, 138		
12	<i>p</i> -kumariinihappo	C ₉ H ₈ O ₃	4.98	163.0385	163.0395	-6.1	119	-	-	-	-	-	Fischbach ym. 1999	
13	prosyaniidiini-dimeeri	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	5.40	577.1333	577.1346	-2.3	289, 407, 425	579.1521	579.1503	3.1	-	127,139,287,409, 427	Adamczyk ym. 2011	
14	<i>p</i> -kumaryylikiinihappo	C ₁₆ H ₁₈ O ₈		337.0909	337.0923	-4.2	119, 163,191	-	-	-	-	-		Masike ym. 2017
15	<i>p</i> -kumaryylikiinihappo	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	5.48	337.0914	337.0923	-2.7	119, 163,191	-	-	-	-	-		Masike ym. 2017
16	prosyaniidiini-dimeeri	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	5.62	577.1332	577.1346	-2.4	289, 407	579.1514	579.1503	1.9	-	-	Adamczyk ym. 2011	
17	ferulahappo	C ₁₀ H ₉ O ₄		193.0490	193.0501	-5.7	134, 149, 161, 178	-	-	-	-	-		Ben Said ym. 2017
18	katekiini	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	5.76	289.0698	289.0712	-4.8	109, 123, 137, 151, 203, 245	291.0857	291.0869	-4.1	-	-	Ganthaler ym. 2017	Yuzuak ym. 2018
19	prosyaniidiini-trimeeri	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	6.02	865.1953	865.1980	-3.1	287, 289, 407, 425, 577, 695	867.2139	867.2136	0.3	-	-	Adamczyk ym. 2011	
20	prosyaniidiini-tetrameeri	C ₆₀ H ₅₀ O ₂₄	6.14	1153.2627	1153.2614	0.3	287, 289, 407, 577	1155.2843	1155.2770	6.3	-	-	Adamczyk ym. 2011	
21	prosyaniidiini-trimeeri	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈		865.1973	865.1980	-0.8	287, 289, 407, 578	867.2147	867.2136	1.3	-	-	Adamczyk ym. 2011	
22	epikatekiini	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	6.82	289.0718	289.0712	2.1	125, 203, 245	291.0848	291.0869	-7.2	-	-		Yuzuak ym. 2018
23	kversetiini-heksosyyli-heksosidi	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	7.51	625.1404	625.1405	-0.2	300, 301, 463	627.1554	627.1561	-1.1	649.1362	303, 465		Truchado ym. 2015
24	kemferoli-heksosyyli-heksosidi	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	7.61	609.1470	609.1456	2.3	283, 285, 446	611.1596	611.1612	-2.6	633.1412	287		
25	myrisetiiniheksosidi	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	7.77	479.0824	479.0826	-0.4	271, 316	481.0990	481.0982	1.7	503.0811	319		Saldanha ym. 2013
26	tunnistamaton kemferolin johdannainen	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₂	7.87	465.1038	465.1033	1.1	125, 259, 285	-	-	-	489.1011	-		

Liite 1. Kuusenkerkkien uuteyhdisteiden karakterisointi ja laadullinen vertaaminen eri käsittelyjen välillä

Taulukko 1. jatkuu. Kuusenkerkän alustavasti tunnistetut yhdisteet.

Nro	Nimi	Yhdiste			Negatiivinen ionisaatio				Positiivinen ionisaatio					Viitteet	
		Molekyyli- kaava, M	Retentio- aika (min)	Mitattu [M- H] ⁻	Laskettu [M-H] ⁻	virhe (ppm)	MS ^E -fragmentit	Mitattu [M+H] ⁺	Laskettu [M+H] ⁺	Virhe (ppm)	Na-addukti (M+Na) ⁺	MS ^E -fragmentit	Yhdiste tunnistettu kuusenkerkistä tai -neulasista	Yhdisteen MS/MS-fragmentaatio	
27	kversetiiniheksosidi	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	8.65	463.0869	463.0877	-1.7	271, 300, 301	465.1029	465.1033	-0.9	487.0845	303	Slimestad 2003		
28	larisitriiniheksosidi	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₃	8.74	493.0984	493.0982	0.4	330, 331	495.1129	495.1139	-2.0	517.0956	333	Slimestad ja Hostettmann 1996		
29	kemferoliheksosidi	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	8.74	447.0923	447.0927	-0.9	285	449.1079	449.1084	-1.1		287	Slimestad 2003		
30	tunnistamaton	C ₁₇ H ₂₈ O ₁₀	9.00	391.1599	391.1604	-1.3	183	-			-				
31	kemferoli-deoksiheksosyyliheksosidi	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	9.13	593.1515	593.1506	1.5	285, 447	595.1658	595.1663	-0.8	617.1472	287, 449, 471	Slimestad ja Hostettmann 1996		
32	kemferoliheksosidi	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	9.36	447.0919	447.0927	-1.8	227, 255, 284, 285	449.1079	449.1084	-1.1	471.0897	287	Slimestad 2003		
33	isoramnetiiniheksosidi	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	9.59	477.1020	477.1033	-2.7	243, 268, 271, 285, 300, 314	479.1190	479.1190	0.0	501.1003	271, 317	Nybakken ym. 2018	Chen ym. 2015	
34	kemferoli-asetyyliheksosidi	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₂	9.94	489.1057	489.1033	4.9	255, 285, 447	-					Slimestad 2003		
35	kemferoliheksosidi	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	10.04	447.0950	447.0927	5.1	285	449.1091	449.1084	1.6		147, 287	Slimestad 2003		
36	kemferoli-asetyyliheksosidi	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₂	10.56	489.1009	489.1033	-4.9	227, 255, 284, 285	491.1187	491.1190	-0.6	513.1009	287	Slimestad 2003		
37	tunnistamaton	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₂	10.66	493.2269	493.2285	-3.2	315, 447	-			-				
38	isoramnetiini-asetyyliheksosidi	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₃	10.79	519.1115	519.1139	-4.6	243, 271, 285, 314, 315	521.1304	531.1295	1.7	543.1108	317	Slimestad 2003		
39	tunnistamaton	C ₂₁ H ₃₆ O ₁₀	11.02	447.2206	447.2230	-5.4	161, 315	471.2203	471.2206	-0.6					
40	kemferoli-kumaryyliheksosidi	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	11.79	593.1318	593.1295	3.9	284, 285, 431	-					Slimestad 2003		
41	kemferoli	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	13.02	285.0402	285.0399	1.1		287.0545	287.0556	-3.8					
42	kemferoli-dikumaryyliheksosidi	C ₃₉ H ₃₂ O ₁₅	15.68	739.1655	739.1663	-1.1	285	741.1808	741.1819	-1.5	763.1626	147, 287	Slimestad 2003		
43	kemferoli-dikumaryyliheksosidi	C ₃₉ H ₃₂ O ₁₅	15.80	739.1651	739.1663	-1.6	285	741.1819	741.1819	0.0	763.1640	147, 287	Slimestad 2003		
44	kemferoli-dikumaryyliheksosidi	C ₃₉ H ₃₂ O ₁₅	15.87	739.1679	739.1663	2.2	285	741.1817	741.1819	-0.3	763.1619	147, 287	Slimestad 2003		
45	isoramnetiini-dikumaryyliheksosidi	C ₄₀ H ₃₄ O ₁₆	15.89	769.1737	769.1769	-4.2	315	771.1935	771.1925	1.3	793.1750		Slimestad 2003		
46	kemferoli-dikumaryyliheksosidi	C ₃₉ H ₃₂ O ₁₅	16.15	739.1634	739.1663	-3.9	285	741.1824	741.1819	0.7	763.1631	147, 184, 287			
47	tunnistamaton	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	19.35	333.2053	333.2066	-3.9	123, 246	-							
48	tunnistamaton	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	19.44	333.2050	333.2066	-4.8		-							
49	tunnistamaton	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	19.92	333.2049	333.2066	-5.1		-							
50	dehydroabietiinihappo	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	24.30	299.1999	299.2011	-4.0		-							
51	abietiinihappo tai paluistriinihappo	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	26.31	301.2158	301.2168	-3.3		303.2320	303.2324	-1.3					

LIITE 2. Kuusenkerkkäyhdisteiden esiintyminen käsitellyissä näytteissä**Taulukko 1.** Kuusenkerkkäyhdisteiden esiintyminen käsitellyissä näytteissä.

Yhdiste		Kuusenkerkkänäytteet			
Nro	Nimi	Tuore	Kuivattu	Keitetty, vesi-faasi	Keitetty, kiinteä-faasi
1	(epi)pinidinoni tai dehydropinidinoli	x	x	x	x
2	(epi)pinidinoni tai dehydropinidinoli	x	x	x	x
3	<i>cis/trans</i> -pinidinoli	x	x	x	x
4	tunnistamaton alkaloidi	x	x	x	x
5	<i>cis/trans</i> -pinidinoli	x	x	x	x
6	tunnistamaton alkaloidi	x	x	x	x
7	tunnistamaton alkaloidi	x	x	x	x
8	gallokatekiini	x	x	x	x
9	prodelfinidiini-dimeeri	x	x	x	x
10	tunnistamaton alkaloidi	x	x	x	x
11	tunnistamaton alkaloidi	x	x	x	x
12	<i>p</i> -kumariinihappo	x	x	x	x
13	prosyaniidiini-dimeeri	x	x	x	x
14	<i>p</i> -kumaryylikviinihappo	x	x	x	x
15	<i>p</i> -kumaryylikviinihappo	x	x	x	x
16	prosyaniidiini-dimeeri	x	x	x	x
17	ferulahappo	x	x	x	x
18	katekiini	x	x	x	x
19	prosyaniidiini-trimeeri	x	x	x	x
20	prosyaniidiini-tetrameeri	x	x	x	x
21	prosyaniidiini-trimeeri	x	x	x	x
22	epikatekiini	x	x	x	x
23	kversetiini-heksosyyli-heksosidi	x	x	x	x
24	kemferoli-heksosyyli-heksosidi	x	x	x	x
25	myrsetiiniheksosidi	x	x	x	x
26	tunnistamaton kemferolin johdannainen	x	x	x	x
27	kversetiiniheksosidi	x	x	x	x
28	larisitriiniheksosidi	x	x	x	x
29	kemferoliheksosidi	x	x	x	x
30	tunnistamaton	x	x	x	x
31	kemferoli-deoksiheksosyyli-heksosidi	x	x	x	x
32	kemferoliheksosidi	x	x	x	x
33	isoramnetiiniheksosidi	x	x	x	x
34	kemferoli-asetyyli-heksosidi	x	x	x	x
35	kemferoliheksosidi	x	x	x	x
36	kemferoli-asetyyli-heksosidi	x	x	x	x
37	tunnistamaton	x	x	x	x
38	isoramnetiini-asetyyli-heksosidi	x	x	x	x
39	tunnistamaton	x	x	x	x
40	kemferoli-kumaryyli-heksosidi	x	x	x	x
41	kemferoli	x	x	hiven	x
42	kemferoli-dikumaryyli-heksosidi	x	x	hiven	x
43	kemferoli-dikumaryyli-heksosidi	x	x	hiven	x
44	kemferoli-dikumaryyli-heksosidi	x	x	hiven	x
45	isoramnetiini-dikumaryyli-heksosidi	x	x		x
46	kemferoli-dikumaryyli-heksosidi	x	x		x
47	tunnistamaton	x	x	hiven	x
48	tunnistamaton	x	x		x
49	tunnistamaton	x	x		x
50	dehydroabietiinihappo	x	x		x
51	abietiinihappo tai palustrinihappo	x	x		x

LIITE 3. Väinönputken ja ruusujuuren fenolisten yhdisteiden analyysi.**Taulukko 1.** Väinönputken fenoliset yhdisteet.

Näytenumero	Näyte	280 nm	280 nm	280 nm	280 nm	280 nm	280 nm	Furanokumariinit G1-G4 summa mg/kg ka	350 nm	350 nm	350 nm
		klorogeenihappo summa mg/kg ka	ferulahappo mg/kg ka	G1 summa mg/kg ka	G2 summa mg/kg ka	G3 summa mg/kg ka	G4 summa mg/kg ka		Tunnistamaton 1 mg/kg ka	Tunnistamaton 2 mg/kg ka	Flavonoidit (3 yhdistettä) summa mg/kg ka
18-293-004	Väinönputken juuri	1253 ± 339	414 ± 150	2561 ± 61	1719 ± 18	2302 ± 33	2611 ± 58	9193 ± 151	195 ± 39	102 ± 10	
19-873-003/4	Väinönputken juuri (tuorepakastettu)	52 ± 2	14 ± 2	389 ± 15	1385 ± 103	445 ± 15	995 ± 65	3214 ± 193	127 ± 6	105 ± 32	
18-293-007	Väinönputken verso 1,5 vuotinen	586 ± 14	94 ± 14	353 ± 16	1577 ± 64	326 ± 8	119 ± 9	2375 ± 94	66 ± 14		565 ± 66

Taulukko 2. Ruusujuuren fenoliset yhdisteet.

Näyte	salidrosideit summa mg/g ka	rosaviinit summa mg/g ka	flavonoidit summa mg/g ka
ruusujuuri syksy 2017 paikka 1	2,3 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,5 ± 0,2
ruusujuuri syksy 2017 paikka 2	4,2 ± 0,05	7,3 ± 0,1	5,7 ± 0,2
ruusujuuri kevät 2018	15,2 ± 0,2	8,5 ± 0,1	3,7 ± 0,1
Kaupallinen RJ murske	5,4 ± 0,1	7,4 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Kaupallinen RJ-uute (mg/ml)	2,5	5,6	na *
ilmoitettu (mg/ml)	1,6	4,5	
* na = ei määritetty			



luke.fi

Luonnonvarakeskus
Latokartanonkaari 9
00790 Helsinki
puh. 029 532 6000