

Puumateriaalin kemiallinen  
käyttäytyminen sulfaattikeiton  
alkalisessa etanoliesikäsitelyssä

**Lisensiaatintutkimus**  
**Jyväskylän yliopisto**  
**Kemian laitos**  
**Soveltavan kemian osasto**  
**27.11.2002**  
**Salla Tuulos-Tikka**

## Tiivistelmä

Puun alkalisessa kuidutuksessa hiilihydraatit, pääasiassa hemiselluloosat, päätepilkkoutuvat ns. peeling-reaktion mukaisesti, jolloin reaktiotuotteina syntyy ensisijaisesti alifaattisia karboksyylihappoja. Kyseinen reaktio aiheuttaa huomattavia saantotappioita ja heikentää tuotettavan massan laatua. Hiilihydraattiketjun peeling-reaktio voidaan estää muuntamalla ketjun pelkistävä pääteryhmä kemiallisesti esimerkiksi hapettamalla.

Tässä tutkimuksessa hiilihydraattien pelkistävän pääteryhmän hapettaminen tehtiin hapella, jonka imeytymistä alkaliseen esikäsittelyliuokseen tehostettiin etanolilisäyksen avulla. Vertailun vuoksi esikäsittelyjä tehtiin myös pelkällä natriumhydroksidillä typpi-ilmakehässä. Ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin malliainein puun hiilihydraattien ja uuteaineiden reagointia. Toisessa vaiheessa esikäsittelyjä tehtiin havu- ja koivuhakkeille sekä tutkittiin esikäsittelyjen hakkeiden keittymistä ja muodostuvan massan laatua laboratoriomittakaavaisessa sulfaattikeitossa.

Hiilihydraattikokeiden avulla todettiin hapettavan esikäsittelyn peeling-reaktiota ehkäisevä vaikutus. Uuteainekokeiden mukaan hapettava esikäsittely liuottaa merkittävästi prosessissa haitallisia uuteainekomponentteja. Molemmat tulokset vahvistettiin hakekokeiden avulla. Esikäsittelyt hakkeet keittyivät samoissa olosuhteissa nopeammin ja alhaisempaa kappalukuun kuin vertailuhakkeet. Viskositeetti oli alempi kuin vertailuhakkeilla, mutta esikäsittelyjen hakkeiden saannot olivat samaan H-tekijään keitetessä jopa hieman suurempia kuin vertailunäytteillä. Tutkittu happi-etanoli-natriumhydroksidi-esikäsittely näyttäisi soveltuvan erityisesti lehtipuille normaalin sulfaattikeiton esikäsittelymenetelmäksi.

## Esipuhe

Tämä työ tehtiin Jyväskylän yliopiston soveltavan kemian osastolla. Työssä tarvittavat hakkeet saatiin UPM-Kymmene Kaukaan ja Metsä-Botnian Äänekosken tehtailta.

Haluan kiittää työni ohjaajaa professori Raimo Alénia neuvoista ja ohjeista. TkL Christine Hagström-Näsille kiitokset mielenkiinnosta ja asiantuntevista kommentteista. Laboratoriomestari Marja Salo ja FL Hannu Pakkanen olivat ehtymättöminä tietolähteinä käytännön työskentelyssä, mistä olen kiitollinen. Lisäksi haluan kiittää FM Sanna Jänttiä molekyyli-massajakauma-asiantuntemuksesta ja -analyseistä sekä FM Piia Valtoa monista neuvoista uuteaineisiin liittyen. Fil. yo Laura Heiskanen ja FM Mervi Haapala osallistuivat opinnäytetöilläni tutkimukseni eteenpäinviemiseen.

Erityiskiitokset soveltavan kemian osaston väelle positiivisesta ja virkistävästä työilmapiiristä.

Jyväskylässä 27.11.2002

Salla Tuulos-Tikka

# Sisällysluettelo

|  |            |
|--|------------|
| <b>TIIVISTELMÄ</b> .....   | <b>I</b>   |
| <b>ESIPUHE</b> .....   | <b>II</b>  |
| <b>SISÄLLYSLUETTELO</b> .....  | <b>III</b> |
| <b>1 JOHDANTO</b> .....  | <b>1</b>   |
| <b>2 PUUN RAKENNE</b> .....  | <b>1</b>   |
| 2.1 SELLULOOSA .....   | 2          |
| 2.2 HEMISELLULOOSAT .....  | 3          |
| 2.3 LIGNIINI.....  | 4          |
| 2.4 UUTEAINEET .....   | 5          |
| <b>3 SULFAATTISELLULOOSAKEYTON REAKTIOT</b> .....                            | <b>6</b>   |
| 3.1 HIILIHYDRAATIT .....   | 8          |
| 3.2 LIGNIINI.....  | 9          |
| 3.3 UUTEAINEET .....   | 11         |
| <b>4 PUUN KOMPONENTTIEN REAKTIOT ALKALIN JA HAPEN KANSSA</b> .....           | <b>12</b>  |
| 4.1 HIILIHYDRAATTIEN REAKTIOT ALKALIN KANSSA HAPETTOMISSA OLOSUHTEISSA ..... | 13         |
| 4.1.1 <i>Peeling-reaktio</i> .....   | 14         |
| 4.1.2 <i>Stopping-reaktio</i> .....  | 16         |
| 4.2 HIILIHYDRAATTIEN REAKTIOT ALKALIN KANSSA HAPETTAVISSA OLOSUHTEISSA ..... | 18         |
| 4.2.1 <i>Peeling-reaktio</i> .....   | 20         |
| 4.2.2 <i>Stopping-reaktio</i> .....  | 21         |
| 4.3 REAKTIO-OLOSUHTEIDEN VAIKUTUS HIILIHYDRAATTIEN REAKTIOIHIN .....         | 21         |
| 4.4 LIGNIININ REAKTIOT ALKALIN KANSSA HAPETTAVISSA OLOSUHTEISSA.....         | 23         |
| <b>5 PEELING-REAKTION RAJOITTAMINEN</b> .....                                | <b>24</b>  |
| <b>6 ORGANOSOLV-MENETELMÄT</b> .....   | <b>29</b>  |
| <b>Kokeellinen osa</b>   |            |
| <b>7 ESIKÄSITTELYKOKEET</b> .....  | <b>31</b>  |
| 7.1 PUUN KOMPONENTTIEN ESIKÄSITTELYT .....                                   | 31         |
| 7.1.1 <i>Hiilihydraattikokeet</i> .....                                      | 32         |
| 7.1.2 <i>Uuteainekokeet</i> .....  | 32         |
| 7.2 HAKKEIDEN ESIKÄSITTELYT .....  | 32         |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>8 SULFAATTIKEITTO .....</b>  | <b>33</b> |
| <b>9 KÄYTETYT KEMIKAALIT JA ANALYYSIMENETELMÄT .....</b>                        | <b>34</b> |
| 9.1 HYDROKSIHAPOT JA HAIHTUVAT RASVAHAPOT .....                                 | 34        |
| 9.2 OLIGOSAKKARIDIT .....   | 36        |
| 9.3 UUTEAINEET .....  | 36        |
| 9.4 MOLEKYYLIMASSAJAKAUMAT .....  | 39        |
| 9.5 MUSTALIPEÄN LIGNIINIPITOISUUS .....   | 39        |
| 9.6 MASSAN KAPPALUKU JA VISKOSITEETTI .....                                     | 40        |
| <b>10 PUUN KOMPONENTTIEN ESIKÄSITTELYTULOKSET .....</b>                         | <b>40</b> |
| 10.1 HIILIHYDRAATTIESIKÄSITTELYJEN HAPPOMUODOSTUKSEEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT ..... | 40        |
| 10.1.1 Happi .....  | 43        |
| 10.1.2 Etanoli.....   | 43        |
| 10.1.3 Lämpötila.....   | 44        |
| 10.2 HIILIHYDRAATTIESIKÄSITTELYJEN OLIGOSAKKARIDIT .....                        | 45        |
| 10.3 YKSITTÄISTEN HIILIHYDRAATTIMALLIAINEIDEN ESIKÄSITTELYT .....               | 45        |
| 10.4 UUTEAINEIDEN ESIKÄSITTELYT .....   | 49        |
| <b>11 HAVUHAKKEEN ESIKÄSITTELYTULOKSET .....</b>                                | <b>50</b> |
| 11.1 HYDROKSIHAPOT JA HAIHTUVAT RASVAHAPOT .....                                | 50        |
| 11.1.1 Hapen vaikutus.....  | 53        |
| 11.1.2 Etanolin vaikutus .....  | 53        |
| 11.2 UUTEAINEET .....   | 54        |
| 11.3 MOLEKYYLIMASSAJAKAUMAT .....   | 55        |
| <b>12 KOIVUHAKKEEN ESIKÄSITTELYTULOKSET .....</b>                               | <b>56</b> |
| 12.1 HYDROKSIHAPOT JA HAIHTUVAT RASVAHAPOT .....                                | 56        |
| 12.1.1 Hapen vaikutus.....  | 59        |
| 12.1.2 Etanolin vaikutus .....  | 59        |
| 12.2 UUTEAINEET .....   | 59        |
| 12.3 MOLEKYYLIMASSAJAKAUMAT .....   | 61        |
| <b>13 SULFAATTISELLULOOSAKEITON TULOKSET.....</b>                               | <b>62</b> |
| 13.1 HAVUMUSTALIPEIDEN ANALYYSIT .....  | 62        |
| 13.1.1 Hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot.....                               | 62        |
| 13.1.2 Uuteaineet.....  | 65        |
| 13.1.3 Molekyyli­massajakaumat .....  | 66        |
| 13.1.4 Ligniini.....  | 67        |
| 13.2 KOIVUMUSTALIPEIDEN ANALYYSIT .....   | 68        |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 13.2.1 | <i>Hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot</i> | 69 |
| 13.2.2 | <i>Uteaineet</i>                             | 72 |
| 13.2.3 | <i>Molekyyli­massajakaumat</i>               | 73 |
| 13.2.4 | <i>Ligniini</i>                              | 74 |
| 13.3   | MASSAN ANALYYSIT                             | 75 |
| 13.3.1 | <i>Kappaluku ja viskositeetti</i>            | 75 |
| 13.3.2 | <i>Saannot</i>                               | 77 |
| 14     | <b>YHTEENVETO</b>                            | 77 |
| 15     | <b>KIRJALLISUUSVIITTEET</b>                  | 79 |
| 16     | <b>LIITTEET</b>                              | 83 |

## 1 Johdanto

Nykyään eniten käytetyssä kemiallisessa sellunvalmistusmenetelmässä, sulfaattiselluloosakeitossa, pilkkoutuvat hiilihydraatit ns. peeling-reaktion mukaisesti. Reaktiotuotteeksi muodostuu ensisijaisesti alifaattisia karboksyylihappoja /1/. Peeling-reaktio aiheuttaa huomattavia saantotappioita ja heikentää massan laatua. Tämän vuoksi on pyritty löytämään sulfaattikeiton esikäsittelymenetelmiä, joilla hiilihydraatit pystyttäisiin stabiloimaan kyseistä reaktiota vastaan. Hiilihydraattisaantoa voidaan lisätä muuttamalla kemiallisesti pilkkoutumisreaktion edellyttämä, hiilihydrattiketjun päässä sijaitseva ns. pelkistävä, hemiasetaalinen pääteryhmä joko pelkistämällä tai hapettamalla. Aiemmin esitetyt menetelmät ovat kuitenkin joko taloudellisesti kannattamattomia tai siirtävät ongelman toisaalle prosessissa, joten uusille lähestymistavoille on vielä tarvetta. Puhtaan hapen käyttö tarjoaa yhden mahdollisuuden pelkistävän pääteryhmän hapettamiseen. Ongelmaksi voi kuitenkin muodostua hapen huono liukeneminen käytettyyn vesiliuokseen. Hapen liukoisuutta on mahdollisuus parantaa lisäämällä esikäsittelyliuokseen esim. etanolia. Matalassa lämpötilassa kiehuva etanoli pystytään regeneroimaan tislauksella, mikä mahdollistaa sen taloudellisen käytön.

Tässä työssä tutkittiin hapettavien esikäsittelyjen vaikutusta sekä puun komponentteihin että puuhakkeeseen joko etanolipitoisessa tai puhtaassa vesifaasissa. Tällöin pyrittiin selvittämään esikäsittelyssä tapahtuvia reaktioita ja hiilihydraattistabilointiin vaikuttavia tekijöitä. Lisäksi tutkittiin esikäsittelyjen vaikutusta sulfaattikeitolla saatavan massan laatuun ja ominaisuuksiin. Työ pääpaino on esikäsittelyissä ja sulfaattikeitossa muodostuvien liukoisten yhdisteiden analysoinnissa.

## 2 Puun rakenne

Puun rakennekomponenteiksi luetaan selluloosa, hemiselluloosat ja ligniini /1/. Näiden pääkomponenttien lisäksi puussa esiintyy pieniä määriä uuteaineita, proteiineja ja epäorgaanista ainesta. Ligniiniä tavataan suuressa pitoisuudessa kuitujen välisessä

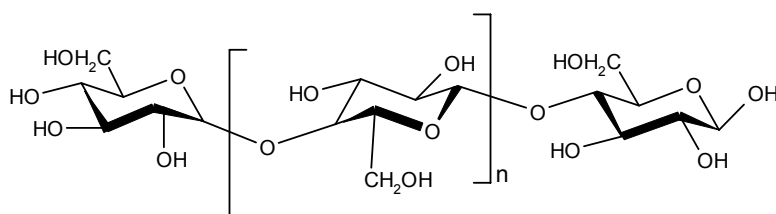
välilamellissa ja hiilihydraatit, selluloosa ja hemiselluloosat, muodostavat suurimman osan kuitujen seinästä. Selluloosa ja hemiselluloosat muodostavat kasvien tukirakenteen ligniinin toimiessa liima-aineena. Uuteaineiden laajasta joukosta löytyy sekä yhdisteitä, joita puut käyttävät energianlähteinä että yhdisteitä, jotka soveltuvat hyönteisten ja mikrobien torjuntaan. Taulukossa 1 on esitetty puun eri komponenttien keskimääräiset prosenttiosuudet männyssä (*Pinus sylvestris*) ja koivussa (*Betula pendula*).

Taulukko 1. Männyn (*Pinus sylvestris*) ja koivun (*Betula pendula*) kuiva-aineen keskimääräinen koostumus (% kuiva-aineesta) /1/.

| Yhdiste                      | Mänty | Koivu |
|------------------------------|-------|-------|
| Selluloosa                   | 40    | 40    |
| Hemiselluloosat              | 25-30 | 30-35 |
| Lignini                      | 25-30 | 20-25 |
| Muut (pääasiassa uuteaineet) | <5    | <5    |

## 2.1 Selluloosa

Selluloosa on 1,4-glykosidisillä sidoksilla toisiinsa liittyneiden  $\beta$ -D-glukopyranoosiyksiköiden ketjumolekyylä (kuva 1) /1/. Polymeeraatioaste (DP) on luonnon selluloosassa kymmentuhannen luokkaa. Selluloosaketjussa on sekä pelkistävä (hemiasetaali) että pelkistynyt (sekundaarinen alkoholi) pää. Linearisesta rakenteestaan johtuen selluloosakuidut voivat pakkaantua hyvin lähelle toisiaan muodostaen ns. kiteistä selluloosaa, jota voi olla jopa 75 % rakenteesta. Kiteinen selluloosa on hyvin stabiili kemikaaleja vastaan.



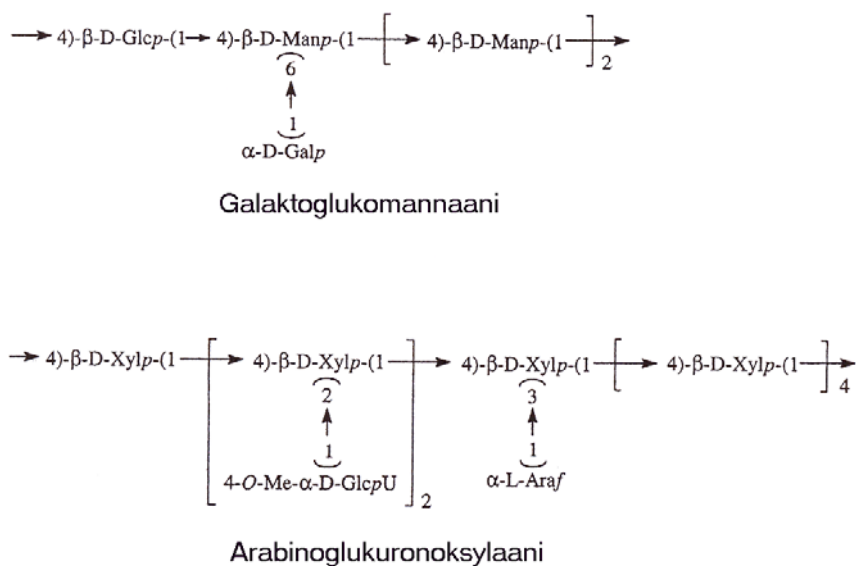
Kuva 1. Selluloosaketjun rakenne.



## 2.2 Hemiselluloosat

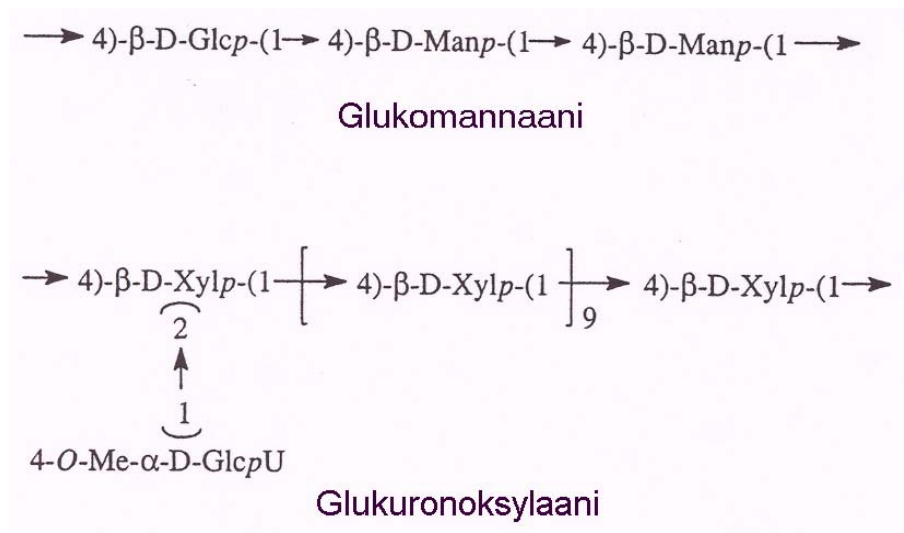
Hemiselluloosat ovat heteropolysakkarideja, joiden DP on huomattavasti selluloosaa pienempi, eikä niissä tavata kiteisiä alueita /1/. Perusketjun haaroittuneisuudesta ja matalammasta polymeraatioasteesta johtuen hemiselluloosat reagoivat selluloosaa herkemmin kemikaalien kanssa. Lehtipuiden ja havupuiden hemiselluloosat eroavat toisistaan paitsi määrällisesti myös koostumuksiltaan. Seuraavassa esitettävät tiedot havu- ja lehtipuiden koostumuksesta perustuvat tärkeimpien kaupallisesti käytettyjen, ja siten yleisten, puulajien tutkimustuloksiin.

Havupuissa tärkeimmät hemiselluloosat ovat galaktoglukomannaani eli glukomannaani (15–20 % kuiva-aineesta) ja arabinoglukuronoksyylaani eli ksyylaani (5–10 % kuiva-aineesta). Glukomannaanissa on (1→4)-yhteenliittyneiden  $\beta$ -D-glukopyranoosi- ja  $\beta$ -D-mannopyranoosiyksiköiden muodostama lineaarinen perusketju, johon on liittynyt asetyyli- ja  $\alpha$ -D-galaktopyranoosisivuryhmiä. Havupuun ksyylaani koostuu (1→4)-yhteenliittyneiden  $\beta$ -D-ksylopyranoosiyksiköiden lineaarisesta ketjusta, johon on (1→2)-liittyneinä 4-O-metyyli- $\alpha$ -D-glukuronihappo- ja (1→3)-liittyneinä  $\alpha$ -L-arabinofuranoosisivuryhmiä. Kuvassa 2 ja liitteessä 1 on esitetty havupuiden hemiselluloosien kemiallinen perusrakenne.



Kuva 2. Havupuiden hemiselluloosien kemiallinen perusrakenne /1/.

Lehtipuiden tärkeimmät hemiselluloosat ovat glukomannaani (vähemmän kuin 5 % kuiva-aineesta) ja glukuronoksyylaani eli ksyylaani (20–30 % kuiva-aineesta). Lehtipuidenkin glukomannaanissa on lineaarinen, (1→4)-yhteenliittyneiden β-D-glukopyranoosi- ja β-D-mannopyranoosiyksiköiden muodostama molekyyliketju, mutta toisin kuin havupuilla, siinä ei ole lainkaan sivuryhmiä. Lehtipuiden glukuronoksyylaani on peruskoostumukseltaan samanlainen kuin havupuiden ksyylaani mutta uronihapposivuketjuja esiintyy vähemmän ja perusketjuun on liittynyt myös asetyyliryhmiä 3,5–7,0 kappaletta 10 ksyloosimolekyyliä kohti. Lisäksi lehtipuuksyylaanissa voi olla pieniä määriä L-ramnoosi- ja galakturonihapposivuryhmiä. Kuvassa 3 ja liitteessä 1 on esitetty lehtipuiden hemiselluloosien kemiallinen perusrakenne.

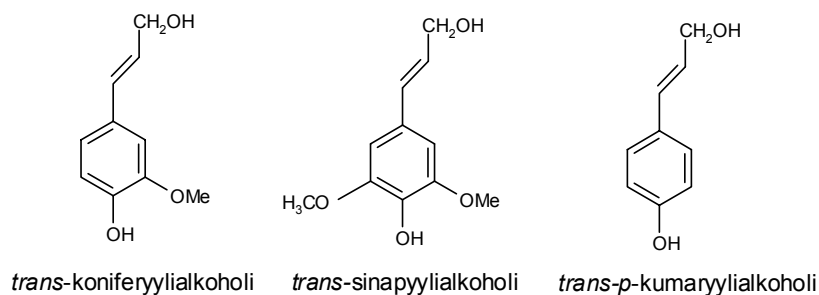


Kuva 3. Lehtipuiden hemiselluloosien kemiallinen perusrakenne /1/.

### 2.3 Ligniini

Toisin kuin hiilihydraatit, ligniini on kemialliselta rakenteeltaan hyvin epäsäännöllinen makromolekyyli /1/. Ligniinin perusrakenteen muodostavat fenyylipropaaniyksiköt, jotka ovat liittyneet toisiinsa eetteri- ja hiili-hiili-sidoksilla. Lisäksi on myös hieman esterisidoksia. Kuvassa 4 on kolme ligniinin perusyksikköä eli prekursoria. Luonnossa esiintyvät ligniinit voidaan jakaa havupuu-, lehtipuu- ja ruoholigniineihin. Havuligniineitä kutsutaan tavallisesti guajasyyliligniineiksi, koska 90 % havuligniinistä

voidaan ajatella muodostuvan *trans*-koniferyylialkoholiprekursorista lopun ollessa *trans*-*p*-kumaryylialkoholipohjaisia. Sen sijaan lehtipuuligniini koostuu noin puoliksi *trans*-koniferyyli- ja puoliksi *trans*-sinapyylialkoholimolekyyleistä, mihin myös sen nimitys guajasyyli-syringyyliigniini perustuu. Monimutkaisen rakeenteensa vuoksi ligniinin eristäminen ilman molekyylin ainakin osittaista hajoamista on mahdotonta. Jauhetusta puusta voidaan kuitenkin uuttaa MWL(milled wood lignin) -ligniiniä, jonka on todettu muistuttavan puun natiiviligniiniä hyvin läheisesti /2/. Havupuun MWL:n polymeraatioasteeksi on mitattu 75–100, mistä saadaan ligniinin molekyylipainoksi 15000–20000 Da.



Kuva 4. Ligniinin perusyksiköt.

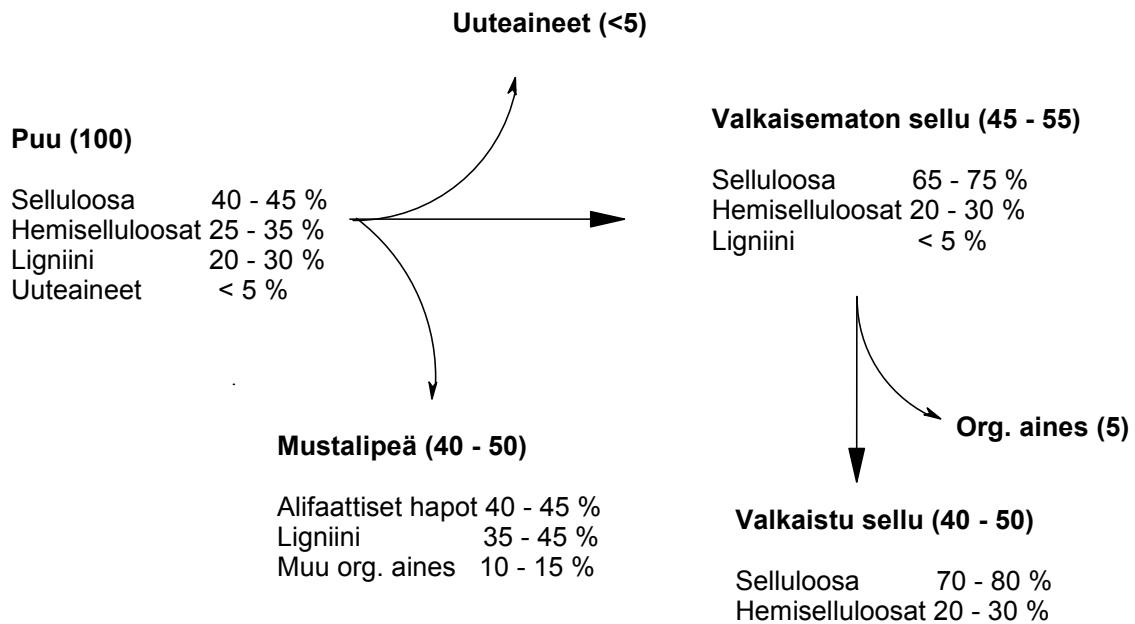
## 2.4 Uuteaineet

Uuteaineet on nimitys hyvin laajalle ryhmälle erilaisia yhdisteitä /1/. Uuteaineiksi voidaan määritellä kaikki puun komponentit, jotka ovat liukoisia joko johonkin orgaaniseen liuottimeen (esim. asetoniin) tai veteen. Uuteainejakeen kokonaismäärä ja koostumus vaihtelevat suuresti puusta toiseen. Männyssä (*Pinus sylvestris*) on uuteaineita tyypillisesti 2,5–4,5, kuudessa (*Picea abies*) 1,0–2,0 ja koivussa (*Betula pendula*) 1,0–3,5 % puun kuiva-aineesta. Tärkeimmät uuteaineryhmät ovat terpeenit ja terpenoidit, rasvahapot, vahat ja alkoholit sekä fenoliset yhdisteet. Uuteaineisiin voidaan laskea myös mm. monosakkaridit ja aminohapot.

### 3 Sulfaattiselluloosakeiton reaktiot

Sulfaattiselluloosakeitossa pyritään pilkkomaan puussa olevia ligniinimolekyylejä siten, että ne liukenevat keittoliuokseen ilman hiilihydraattien merkittävää vaurioitumista. Selluloosan valmistaminen sulfaattikeitolla on nykyään maailmanlaajuisesti yleisin tapa toteuttaa kemiallinen delignifointi [3]. Sulfaattikeitolla saadaan lujempaa massaa kuin sulfiittikeitolla ja menetelmä soveltuu myös havupuille. Huonoina puolina voidaan mainita sulfaattimassan vaikeahko valkaistavuus ja muodostuvista rikkiyhdisteistä aiheutuvat hajuongelmat. Lisäksi sulfaattiselluloosatehtaan investointikustannukset ovat hyvin suuret.

Sulfaattiselluloosakeiton keittoliuoksessa, eli ns. valkolipeässä, käytetään aktiivisina yhdisteinä natriumhydroksidiä (NaOH) ja natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Keiton teholliseen alkaliin lasketaan NaOH ja puolet  $\text{Na}_2\text{S}$ :sta. Sulfiditeetti puolestaan määritellään jakamalla  $\text{Na}_2\text{S}$ :n määrä NaOH:n ja  $\text{Na}_2\text{S}$ :n yhteenlasketulla määrällä. Tavallisesti käytetty tehollinen alkali on 12–15 % absoluuttisen kuivan hakkeen massasta ja sulfiditeetti 25–35 %. Tehtaat ovat kuitenkin pienentämässä sulfiditeettiä mm. kierron lisääntyvästä sulkemisesta (rikin kasaantuminen) johtuen. Keiton aikana ligniinin reaktiot tapahtuvat pääosin vetysulfidi-ionin ( $\text{HS}^-$ ) kanssa, kun taas hiilihydraatteihin vaikuttaa keiton alkalisuus ( $\text{HO}^-$ -ioni) ja noin puolet puun alkuperäisestä kuiva-aineesta liukenee keittoliuokseen. Kuvassa 5 on esitetty sulfaattiselluloosakeiton ainetase.



Kuva 5. Sulfaattiselluloosakeiton ainetase /3/.

Keiton edistymistä mitataan ns. H-tekijällä (yhtälö 1), joka ottaa huomioon lämpötilan (T) ja keittoajan (t) yhteisvaikutuksen /4/. Tyypillisesti keitto kestää 1–2 tuntia 160–180 °C:n lämpötilassa. Kun sulfiditeetti ja alkaliannos pysyvät samoina, H-tekijän avulla voidaan ennustaa delignifioituminen riittävällä tarkkuudella. Tehtaasta riippuen H-tekijä vaihtelee välillä 1000–2000 ollen lehtipuilla alempi kuin havupuilla.

$$H = \int_0^t \exp\left(43,2 - \frac{16113}{T}\right) dt \quad (1)$$

Sulfaattikeitto voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen ligniinin poistumisen perusteella /4/: i) uutosvaihe, joka jatkuu H-tekijän arvoon noin 100 saakka, ii) bulkkidelignifioituminen ja iii) jäännösvaihe. Uutosvaihe on melko epäselektiivinen, ja sen aikana aiheutuvat suurimmat hiilihydraattien saantotappiot /3/. Kun saavutetaan 140 °C:n lämpötila, ligniinin reaktiot kiihtyvät. Bulkkidelignifioituminen jatkuu kunnes noin 90 % ligniinistä on poistunut hakkeesta. Jäännösvaiheessa ligniinin poistuminen on hitaampaa ja hiilihydraattien saantotappioita aiheuttavat reaktiot kiihtyvät.

### **3.1 Hiilihydraatit**

Selluloosan sulfaattikeitto on melko epäselektiivinen menetelmä aiheuttaen huomattavia hiilihydraattien saantotappioita /3/. Suurelta osin kiteisen rakenteensa vuoksi selluloosan pilkkoutumisreaktiot ovat vähäisempiä kuin hemiselluloosien. Edelleen ksylaani on todettu stabiilimmaksi kuin glukomannaani /5,6/. Tämä johtuu ksylaanissa olevien 4-*O*-metyyliglukuronihapposivuryhmien päätepilkkoutumista hidastavasta vaikutuksesta. Sulfaattikeiton aikana hiilihydraattien mahdollisia reaktioita ovat /3/:

- hiilihydraattiketjujen päätepilkkoutuminen (peeling-reaktio)
- alkalistabiilien pääteryhmien muodostuminen (stopping-reaktio)
- hiilihydraattiketjun alkalinen hydrolyysi
- pilkkoutuneiden ja kokonaisten hiilihydraattiketjujen liukeneminen
- hemiselluloosaketjujen asetyyliryhmien hydrolysoituminen
- ksylaanin mahdollinen uudelleenadsorboituminen kuituihin

Peeling-reaktio vaatii käynnistyäkseen pelkistävän hemiasetaalipääteryhmän. Kyseisessä reaktiossa hiilihydraattiketjun päästä lohkeaa monosakkaridiyksikkö kerrallaan. Tuloksena muodostuu erilaisia haihtuvia happoja sekä mono-, di- ja jopa trikarboksyylihydroksihappoja. Saantoa ja viskositeettia alentavan peeling-reaktion seurauksena on esim. selluloosaketjusta todettu tyypillisesti lohkeavan 50–65 monosakkaridiyksikköä ennen kuin tapahtuu pilkkoutumisen estävä stopping-reaktio. Peeling- ja stopping-reaktioiden mekanismeja tarkastellaan lähemmin kappaleissa 4.1 ja 4.2. Hiilihydraattiketjua pilkkova alkalinen hydrolyysi voi tapahtua mistä tahansa ketjun kohdasta, ja hydrolyysin tuloksena hiilihydraattiketjuun voi muodostua uusi pelkistävä pääteryhmä. Jo pelkän kemiallisesti puhtaan selluloosan alkalikäsitelyssä on todettu muodostuvan kymmeniä erilaisia happoja /7/ ja mustalipeä koostuu useista sadoista eri yhdisteistä. Taulukkoon 2 on koottu sulfaattiselluloosan mustalipeästä analysoituja yhdisteitä ja niiden todennäköiset lähtöaineet. Liitteessä 2 on esitetty yhdisteiden rakennekaavat.

Taulukko 2. Mustalipeästä todettuja alifaattisia happoja. Niiden todennäköiset lähtöaineet on osoitettu merkinnällä x.

| Happo                      | Selluloosa | Glukomannaani | Ksylaani |
|----------------------------|------------|---------------|----------|
| Muurahaishappo             | x /14/     | x /14/        | x /14/   |
| Etikkahappo                |            | x /3/         | x /3/    |
| Maitohappo                 | x /14/     | x /14/        | x /8/    |
| Glykolihappo               | x /14/     | x /14/        | x /14/   |
| 3-Hydroksipropaanihappo    |            |               | x /14/   |
| 2-Hydroksibutaanihappo     |            |               | x /14/   |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo |            | x /16/        |          |
| 2-Deoksitetronihappo       | x /14/     | x /14/        |          |
| 3-Deoksitetronihappo       | x /14/     | x /14/        | x /14/   |
| 3,4-Dideoksipentonihappo   | x /14/     | x /16/        |          |
| Anhydroisosakkariinihappo  | x /14/     | x /14/        |          |
| Ksyloisosakkariinihappo    |            |               | x /14/   |
| 3-Deoksipentonihapot       | x /14/     | x /14/        | x /8/    |
| Glukoisosakkariinihapot    | x /14/     | x /14/        |          |
| Oksaalihappo               | x /14/     | x /16/        | x /8/    |
| Tartronihappo              | x /14/     | x /16/        |          |
| Meripihkahappo             |            | x /16/        | x /8/    |
| Omenahappo                 |            | x /16/        |          |
| 2-Hydroksiglutariinihappo  | x /14/     | x /16/        | x /8/    |
| 3,4-Dideoksiheksaarihappo  | x /14/     |               |          |

### 3.2 Ligniini

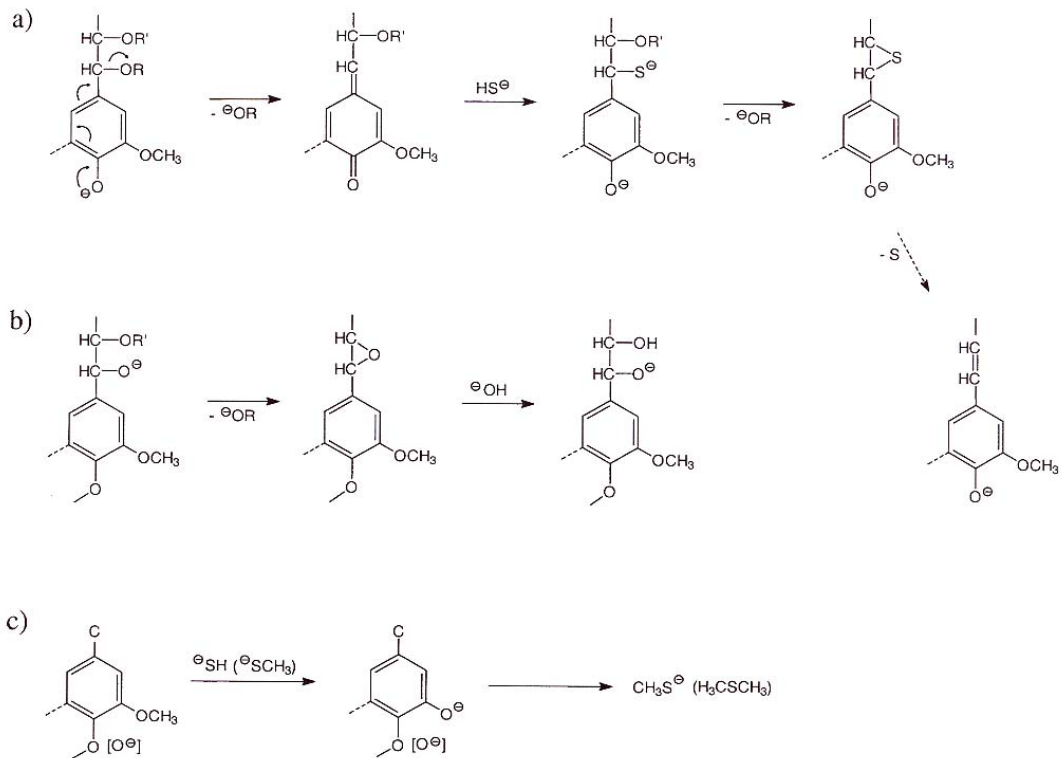
Ligniinin hiili-hiili-sidokset ovat sulfaattikeiton olosuhteissa pääosin stabiileja, joten delignifioituminen riippuu lähinnä eetterisidosten katkeamisesta /4/. Eetteröityneissä fenolirakenteissa olevat  $\alpha$ -aryylieetterisidokset ovat stabiileja, mutta vapaissa fenolirakenteissa olevat vastaavat sidokset katkeavat helposti hydroksidi-ionin vaikutuksesta. Hydroksidi-ioni pystyy katkomaan myös eetteröityneissä fenolirakenteissa olevia  $\beta$ -aryylieetterisidoksia, mutta vapaiden fenolirakenteiden  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkamiseen tarvitaan sitä nukleofiilisempaa vetysulfidi-iona. Näiden toivottujen, delignifioitumista edistävien reaktioiden lisäksi voivat jo liuenneet ligniinifragmentit kondensoitua.

Alkalisen keiton aikana suurin osa hiili-hiili-kondensaatioreaktioista tapahtuu ligniinin fenolisten rakenteiden vapaaseen C-5-asemaan /9/. Rakenteestaan johtuen lehtipuiden ligniinissä on vähän tällaisia paikkoja vapaana ja kondensoituminen on siten myös vähäisempää kuin havupuilla, joiden ligniinissä on enemmän vapaita C-5-paikkoja. Keiton aikana tapahtuu myös jonkin verran metoksiyhmien irtoamista HS<sup>-</sup> -ionin vaikutuksesta haihtuvaksi metyyliimerkaptaaniksi /4/. Lisäksi ligniiniin muodostuu kromoforeja tummentaa massan väriä huomattavasti ja lisäten samalla valkaisutarvetta. Ligniinin tärkeimmät reaktiot sulfaattikeitossa ovat /3,4/:

- vapaissa fenolirakenteissa olevien  $\alpha$ -aryylieetterisidosten katkeaminen
- vapaissa fenolirakenteissa olevien  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeaminen
- ei-fenolisissa rakenteissa olevien  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeaminen
- demetyloitumisreaktiot
- kondensaatioreaktiot
- kromoforien muodostuminen

Kuvaan 6 on koottu ligniinin tärkeimpien reaktioiden reaktiomekanismia. Vapaiden fenolirakenteiden muodostuminen lisää ligniinin hydrofiilisyyttä ja mahdollistaa suurempien molekyyliarakenteiden liukenemisen /4/. Liukenevat ligniinifragmentit voivat edelleen pilkkoutua monomeereiksi saakka /10/ ja kevyimpien monomeerien suhteellinen osuus kasvaa keiton kuluessa. Monomeerien osuus liukenevasta kokonaisligniinistä on keiton lopussa kuitenkin alle 10 %.





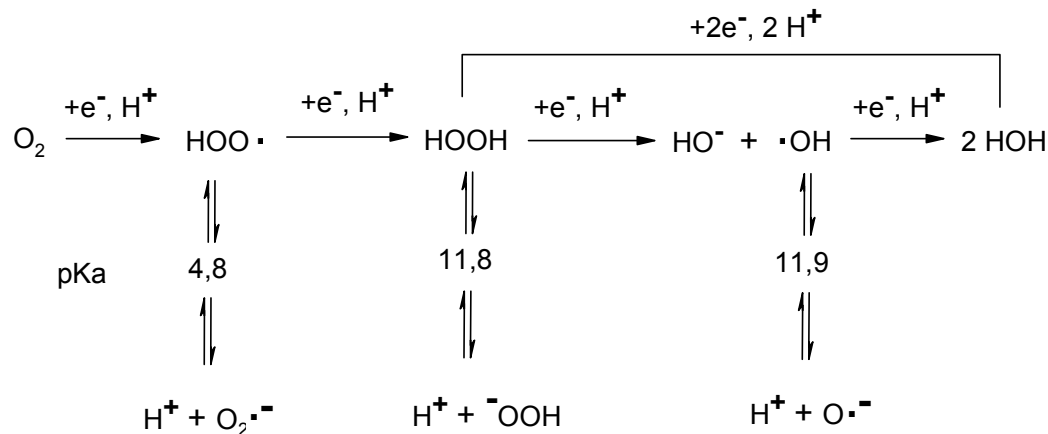
Kuva 6. Ligniinin tärkeimpien reaktioiden reaktiomekanismeja /3/. a) Vapaissa fenolirakenteissa olevien  $\alpha$ - ja  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeaminen. b) Ei-fenolisissa rakenteissa olevien  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeaminen. c) Metyyliaryylieetterisidosten katkeaminen (demetyloituminen).

### 3.3 Uuteaineet

Keiton aikana puussa olevat rasvahappojen esterit hydrolysoituvat lähes täysin /4/. Rasva- ja hartsihapot liukenevat mustalipeään natriumsuoloinaan. Erityisesti hartsihapot ovat tehokkaita apuaineita muuten huonosti liukenevien neutraaliyhdisteiden liuottamisessa. Uuteaineet ovat, hydrolyysireaktioita lukuunottamatta, pääosin stabiileja käytetyissä olosuhteissa. Vain tietyt tyydyttymättömät rasva- ja hartsihapot isomeroituvat. Tyypillisesti linoleiini- ja pinoleiinihappo isomeroituvat vastaaviksi konjugoituneiksi yhdisteiksi, ja levopimaarihappo isomeroituu osittain abietiinihapoksi. Uuteaineiden kevyemmät yhdisteet haihtuvat keiton aikana ja ne kerätään talteen, samoin kuin rasva- ja hartsihappojen muodostama suopa /3/.

## 4 Puun komponenttien reaktiot alkalien ja hapen kanssa

Puun komponenttien reaktioita hapen kanssa alkalisisissa olosuhteissa on tutkittu lähinnä happidelignifointia silmälläpitäen /3/. Tyypillisessä happidelignifoinnissa lämpötila on melko korkea (90–100 °C) ja kokonaispaine noin 750 kPa. Viipymäaika on keskisakeuksisessa prosessissa tunnin luokkaa. Alkalisisissa olosuhteissa liukeneva happi esiintyy hyvin monenlaisina yhdisteinä, mikä johtaa monimuotoisiin ja monimutkaisiin reaktioketjuihin /11/. Kuvassa 7 on esitetty hapen pelkistyminen vedeksi ja sivureaktioihin liittyvät tasapainovakiot. Väli tuotteet ovat heikkoja happoja ja esiintyvät korkeissa pH-arvoissa ionimuodoissaan.

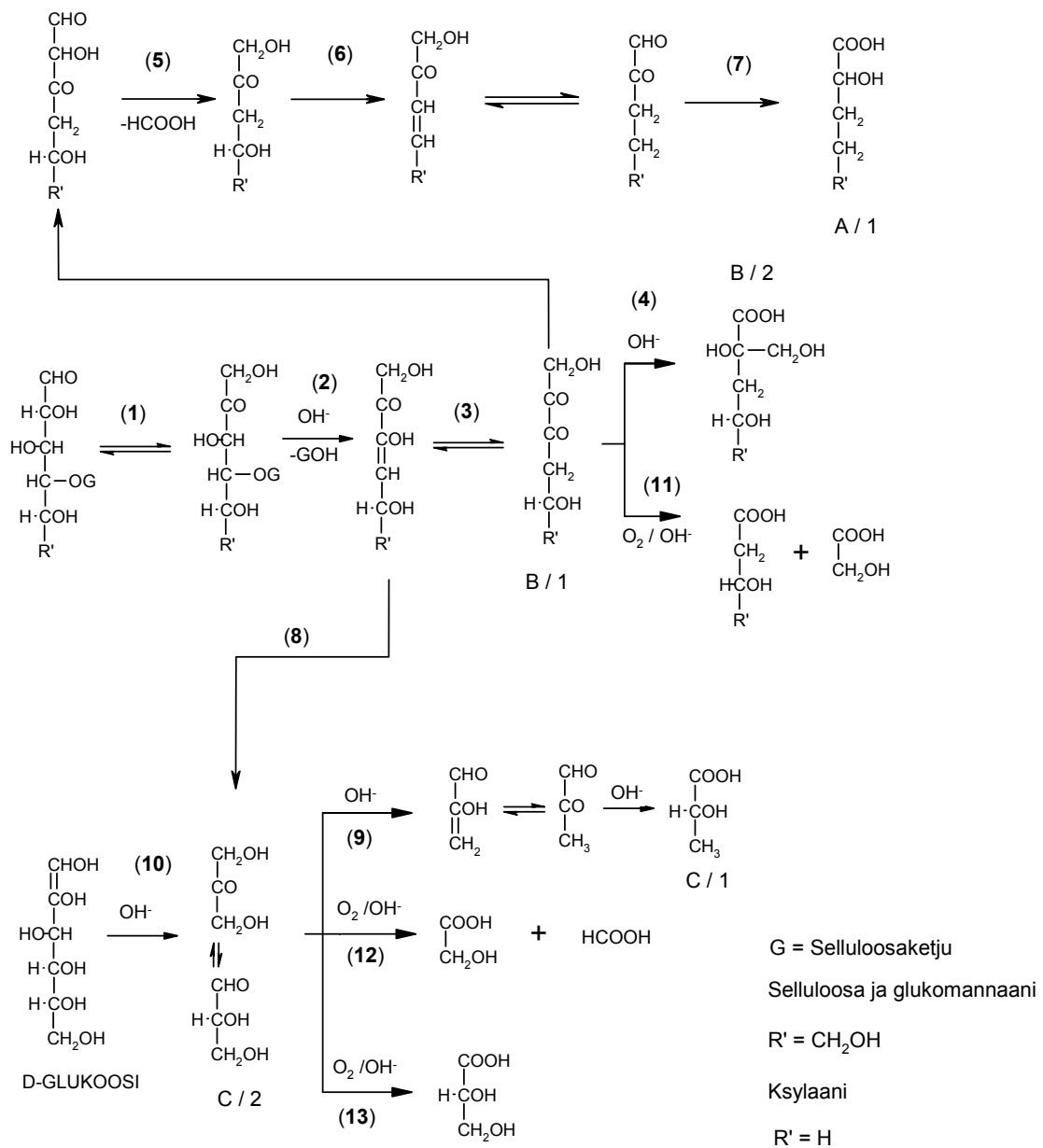


Kuva 7. Hapen pelkistyminen vedeksi /11/.

Kaksiatominen happimolekyyli on melko stabiili ja vaatii vahvan ”ärsyksen” reagoidakseen. Akim /12/ on todennut puhtaan selluloosan olevan kemiallisesti hyvin pysyvä hapen aiheuttamaa hiilihydraattiketjun katkeamista vastaan. Kun selluloosan joukossa on epäpuhtauksia, kuten ligniiniä tai metalli-ioneja, aiheutuu huomattava hiilihydraattiketjun pilkkoutuminen. Tämä johtuu vapaiden radikaalien muodostumisesta. Hydroksyyli-radikaalin ( $\cdot OH$ ) pelkistyspotentiaali on hyvin korkea ja se reagoikin lähes kaikkien orgaanisten yhdisteiden kanssa /11/. Se aiheuttaa mm. glykosidisten sidosten katkeamisen hiilihydraattiketjussa, minkä seurauksena selluloosan viskositeetti alenee. Radikaali-reaktioita ei kuitenkaan voida estää täysin, sillä myös happidelignifoinnissa tavoiteltu ligniinin pilkkoutuminen tapahtuu radikaalireaktioiden kautta /12/.

#### **4.1 Hiilihydraattien reaktiot alkalien kanssa hapettomissa olosuhteissa**

Ei-hapettavissa, alkalisissa olosuhteissa hiilihydraattien tärkeimmät reaktiot ovat päätepilkkoutuminen eli ns. peeling-reaktio, pysäytys eli stopping-reaktio, alkalinen hydrolyysi ja asetyyliryhmien hydrolysoituminen /3/. Glykosidisten sidosten alkalinen hydrolyysi ei kuitenkaan vaikuta suoraan merkittävästi saantotappioihin vaan peeling-reaktiolla ja asetyylisivuryhmien hydrolysoitumisella on suurempi merkitys /4/. Kuvassa 8 on yksinkertaistettu peeling-reaktion mekanismi päätuotteineen hapettavissa ja ei-hapettavissa olosuhteissa. Tärkeimmät peeling-reaktiossa muodostuvat tuotteet ovat selluloosalla ja glukomannaanilla glukoisosakkariini-, maito- ja 3,4-dideoksimpentoni-happo ja ksylaanilla ksyloisosakkariini-, maito- ja 2-hydroksibutaanihappo.

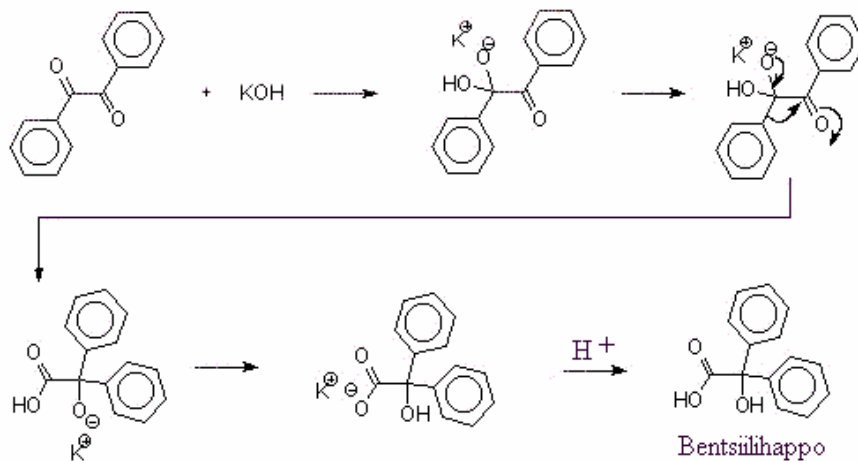


Kuva 8. Peeling-reaktion tärkeimmät mekanismit /13,14/. Reaktiot ja muodostuneet yhdisteet on selitetty tekstissä.

#### 4.1.1 Peeling-reaktio

Peeling-reaktio käynnistyy pelkistävän pääteryhmän isomeroitumisella 2-ketoosiksi (reaktio 1 kuvassa 8) ja sitä seuraa monosakkaridin irtoaminen hiilihydraattiketjusta

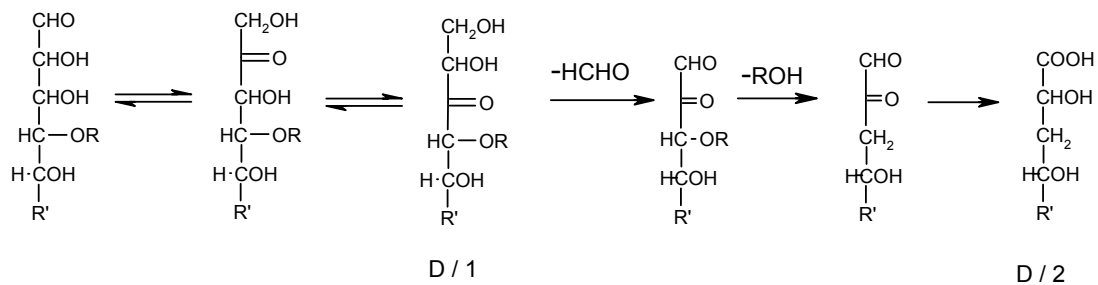
$\beta$ -alkokseliminaatiolla (reaktio 2) /13,14/. Irronnut ryhmä toisiintuu 2,3-diuloosirakenteeksi, 4-deoksi-2,3-diuloosiksi (reaktio 3). Hapettomissa, melko ankarissa olosuhteissa – kuten sulfaattikeitossa – selluloosan ja glukomannaanin tärkein reaktiotuote on glukoisosakkariinihappo ja ksylaanin ksyloisosakkariinihappo (yhdisteet B/2 kuvassa 8). Kyseiset isosakkariinihapot muodostuvat bentsiilihappotoisiintumisella 4-deoksi-2,3-diuloosista (reaktio 4). Bentsiilihappotoisiintumisen periaatteellinen mekanismi on esitetty kuvassa 9. Kilpailevan reaktiomekanismin tuotteina selluloosasta ja glukomannaanista muodostuu 3,4-dideoksipentonihappoa ja ksylaanista 2-hydroksibutaanihappoa (yhdisteet A/1 kuvassa 8). Sivutuotteena saadaan muurahaishappoa. Tässä kilpailevassa reaktiossa dikarboxyylimuodosta irtoaa C-1 muurahaishappona (reaktio 5 kuvassa 8). Epästabiilista 3-deoksipentoosista irtoaa C-4:n hydroksidirymä  $\beta$ -elimiinaatiolla (reaktio 6), minkä jälkeen tapahtuu bentsiilihappotoisiintuminen (reaktio 7). Diuloosirakenteista (yhdisteet B/1 kuvassa 8) voi myös muodostua (reaktio 8) käänteisellä aldolikondensaatiolla glyseraldehydiä, joka reagoi (reaktio 9) metyyli-glyoksaalin kautta maitohapoksi (yhdiste C/1 kuvassa 8). Maitohapon lähtöaineina voivat toimia myös monomeeriset heksoosit (reaktio 10).



Kuva 9. Bentsiilihappotoisiintumisen mekanismi /15/.

Miedoissa, hapettomissa olosuhteissa isosakkariinihappojen muodostumismekanismin kanssa kilpailee 4-deoksi-2,3-diuloosin hydrolyyttinen hajoaminen, jossa muodostuu 2-deoksitetronihappoa /14/. Toinen vastaavissa olosuhteissa tärkeä reaktiomekanismi on 3-deoksi-*erythro*- ja 3-deoksi-*treo*-pentonihappojen muodostuminen selluloosasta ja

glukomannaanista ja vastaavasti ksylaanin reagoiminen 3-deoksitetronihapoksi (kuva 10). Selluloosalla ja glukomannaanilla pelkistävä heksoosipääteryhmä toisiintuu 3-heksuloosiksi (yhdiste D/1 kuvassa 10), mikä suosii käänteistä aldolireaktiota. Tämän seurauksena irtoaa formaldehydimolekyyli. Ketjuun jää pentuloosipääteryhmä, joka järjestyy uuteen muotoon ja irtoaa  $\beta$ -alkoksieliminaation seurauksena. Seuraavassa bentsiilihappotoisiintumisessa muodostuvat 3-deoksipentonihapon kaksi diastereomeeriä (esim. yhdiste D/2 kuvassa 10). Ksylaanin lisäksi 3-deoksitetronihappoa muodostuu myös monomeerisen heksoosin reaktioissa.

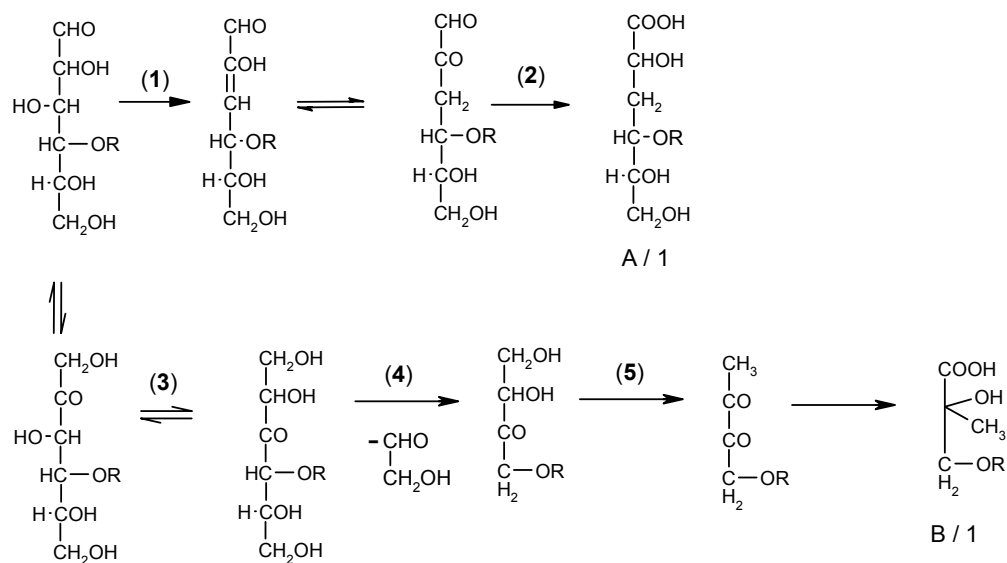


Kuva 10. 3-deoksialdonihappojen muodostumismekanismi /14/. R on hiilihydraattiketju. Sellulosalla ja glukomannaanilla R' on CH<sub>2</sub>OH ja ksylaanilla H.

Löwendahl *et al.* /14/ ovat myös todenneet dikarboksylihappojen muodostumisen mäntyhakkeen alkalikeiton yhteydessä. He esittävät ainakin joidenkin kyseisistä hapoista muodostuvan 4-O-substituoiduista heksuronihapoista edellä esitetyille reaktioille analogisissa reaktioissa. Niemelä ja Sjöström /16/ ovat puolestaan todenneet galakto-glukomannaanin olevan merkittävä dikarboksylihappojen lähtöaine.

#### 4.1.2 Stopping-reaktio

Peeling-reaktion kanssa kilpaileva reaktio on sitä huomattavasti hitaampi pysäytys- eli stopping-reaktio, joka estää monosakkaridisyksiköiden peeling-reaktion mukaisen lohkeamisen /4/. Stopping-reaktion päämekanismit on esitetty kuvassa 11.

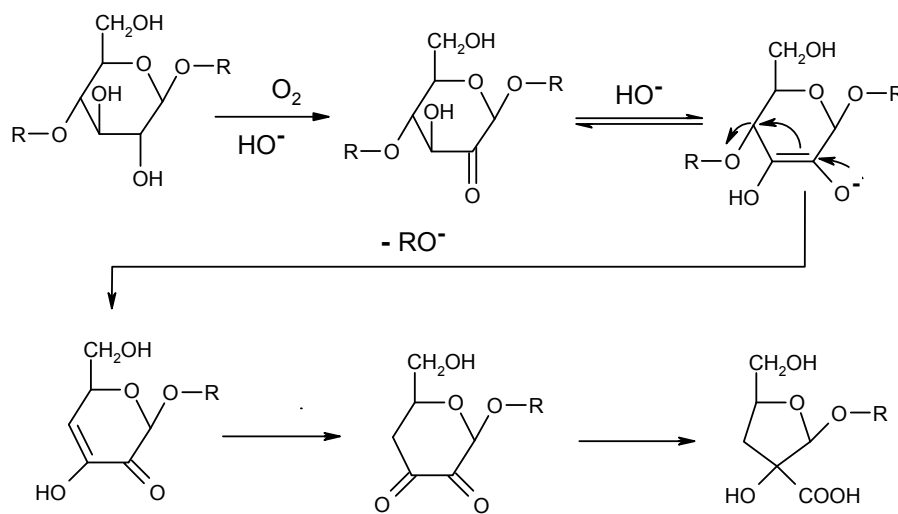


Kuva 11. Stopping-reaktion tärkeimmät mekanismit /4/. R on hiilihydraattiketju. Reaktiot ja muodostuvat tuotteet on selitetty tekstissä.

Tärkein stopping-reaktion mekanismi alkaa aldehydisen pääteryhmän  $\beta$ -hydroksi-eliminaatiolla (reaktio 1 kuvassa 11) /4/. Muodostuva välituote käy läpi bentsiilihappotoisiintumisen muuttuen samalla metasakkariinihapoksi (yhdiste A/1 kuvassa 11). Toinen mahdollinen stopping-reaktion mekanismi käynnistyy pääteryhmän iseroitumisella 3-ketovälituotteeksi (reaktio 3), josta hiiliatomit C-5 ja C-6 irtoavat käänteisessä aldoli-kondensaatiossa glykolialdehydinä (reaktio 4). Jäljellejäävästä ryhmästä irtoaa  $\beta$ -hydroksidiryhmä (reaktio 5), minkä jälkeen tapahtuu muodostuvan 2,3-diuloosiyhdisteen bentsiilihappotoisiintuminen 2-C-metyyliglyseriinihapoksi (yhdiste B/1 kuvassa 11). Näiden kahden pääteryhmämahdollisuuden lisäksi on havaittu muodostuvan myös aldonihappopääteryhmiä. Niiden muodostuminen viittaa hapettavien reaktioiden tapahtumiseen joko hapen tai sulfaattikeitossa muodostuvien polysulfidien vaikutuksesta.

## 4.2 Hiilihydraattien reaktiot alkalin kanssa hapettavissa olosuhteissa

Hapettavissa olosuhteissa hiilihydraattien tyypillisiä reaktioita ovat hiilihydraattiketjujen satunnainen katkeaminen happiradikaalin hyökkäyksen johdosta ja päätepilkkoutuminen /4/. Lisäksi tapahtuu jonkin verran pääteryhmien suoraa hapettumista aldonihapoiksi. Haitallisin hiilihydraattiketjussa tapahtuva hapettuminen on hiilen C-2, C-3 tai C-6 hapettuminen alkalilabiiliksi karbonyyli- tai karboksyyli-ryhmäksi. Kuvassa 12 on esitetty hiilihydraattiketjun katkeamismekanismi alkalisissa hapettavissa olosuhteissa.



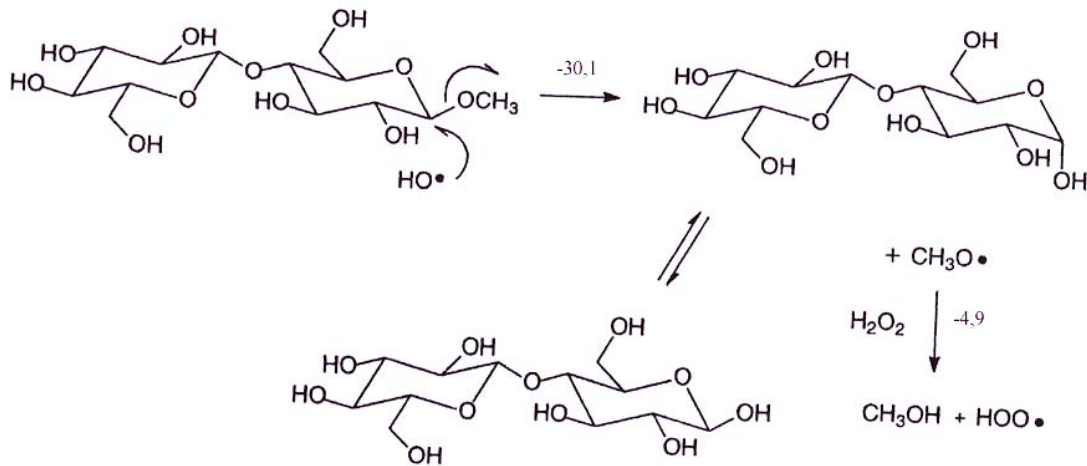
Kuva 12. Hiilihydraattiketjun katkeaminen alkalisissa hapettavissa olosuhteissa /4/. R kuvaa hiilihydraattiketjua.

Hiilihydraattiketjun katkeamisreaktio käynnistyy hiilen C-2 hapettumisella karbonyyli-ryhmäksi /4/. Tämän seurauksena tapahtuu  $\beta$ -alkokseliminaatio hiilessä C-4 eli ketjun katkeaminen ja uuden pelkistävän pääteryhmän muodostuminen.

Guay *et al.* /17,18/ ovat tutkineet happiradikaalien vaikutusta selluloosan malliaineina käytettyihin metyyli- $\beta$ -D-glukopyranosidiin ja metyyli- $\beta$ -sellobiosidiin. He eivät pystyneet vahvistamaan kuvassa 12 esitettyä glykosidisten sidosten katkeamismekanismia. Lisäksi he ovat todenneet teoreettisilla laskuilla kuvassa 12 esitetyn reaktioketjun ensimmäiseen vaiheeseen liittyvän superoksidianionin irtoamisen olevan



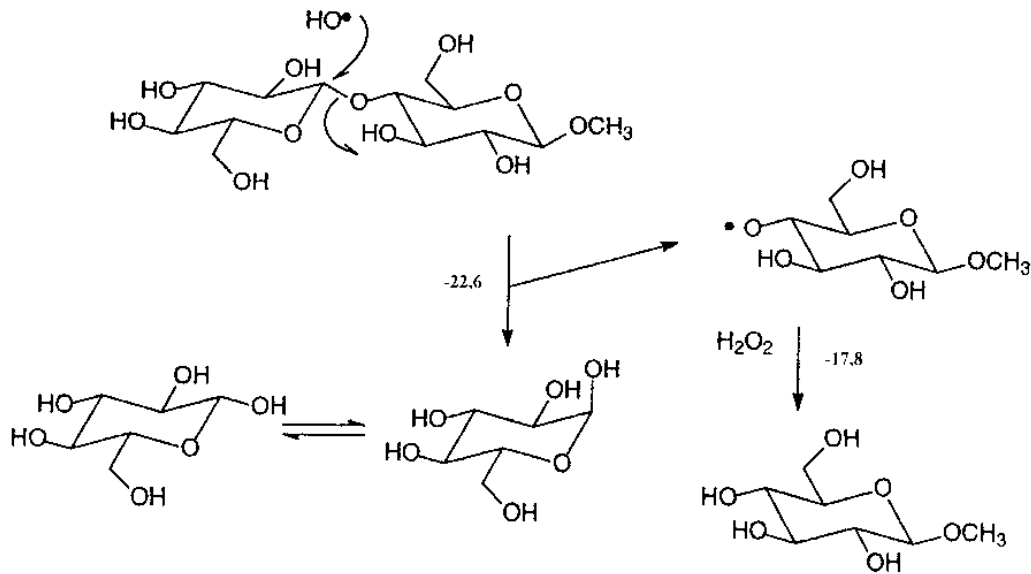
energisesti epäsuotuisa reaktiomahdollisuus. Tämän vuoksi tehtyjen kokeiden perusteella esitettiin metyyli- $\beta$ -sellobiosidin glykosidisen sidoksen katkeamiselle kahta vaihtoehtoista mekanismia /18/. Kuvassa 13 esitetyssä mekanismissa tapahtuu hydroksyyli-  
radikaalin substituutioreaktio anomeeriseen hiileen, mikä samalla irrottaa metoksi-  
ryhmän hiilihydraattirenkaasta.



Kuva 13. Vaihtoehtoinen mekanismi glykosidisen sidoksen katkeamiselle /18/. Lukuarvot ovat laskennallisia reaktiolämpöjä (kcal/mol).

Mekanismin ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu substituutioreaktio hydroksyyli-  
radikaalin ja metoksyyliryhmän välillä siten, että muodostuu sellobioosia ja metoksyyliradikaali. Vaihtoehtoisesti reaktiossa voi muodostua sellobioosiradikaali. Muodostunut radikaali sieppaa vedyn esimerkiksi vetyperoksidilta, jolloin muodostuu metanolia tai sellobioosia. Toisessa mahdollisessa mekanismissa hydroksyyli-  
radikaalin substituutioreaktio tapahtuu hiilihydraattirenkaiden väliseen glykosidiseen sidokseen muodostaen metyyli- $\beta$ -  
glukosidiä ja D-glukoosia (kuva 14). Tässä mekanismissa hydroksyyli-  
radikaali reagoi hiilen C-1 kanssa katkaisten glykosidisen sidoksen. Muodostunut metyyli- $\beta$ -  
glukosidioksidiradikaali ottaa edellisen reaktiomekanismin tapaan vedyn esimerkiksi vety-  
peroksidilta. Teoreettiset laskelmat osoittavat kuvissa 13 ja 14 esitetyt mekanismit ener-  
gisesti suotuisiksi. Radikaalireaktioissa muodostuvat sellobioosi, metyyli- $\beta$ -D-glukosidi

ja D-glukoosi reagoisivat edelleen muodostaen mm. glykoli- ja glyseriinihappoa. Esitetyt reaktiomekanismit on kuitenkin todennettu vain malliaineilla.



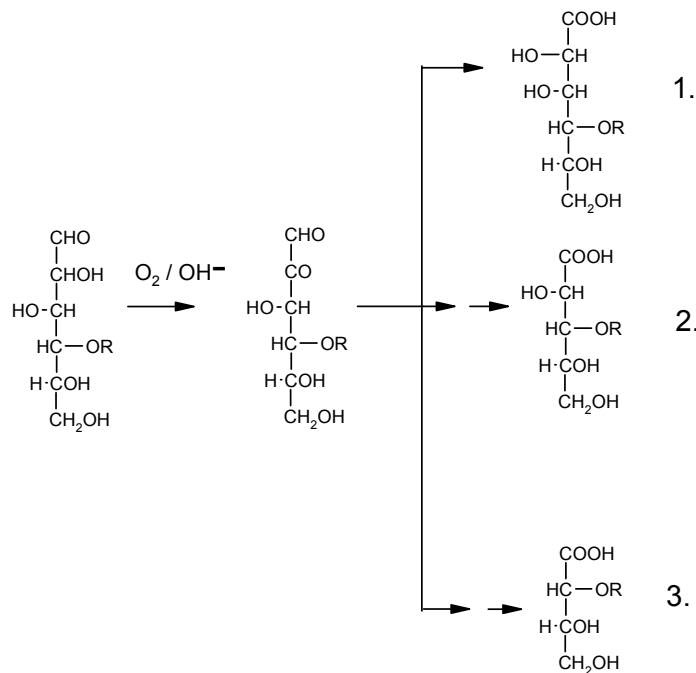
Kuva 14. Vaihtoehtoinen mekanismi glykosidisen sidoksen katkeamiselle /18/. Lukuarvot ovat laskennallisia reaktiolämpöjä (kcal/mol).

#### 4.2.1 Peeling-reaktio

Päätepilkkoutumisreaktion mekanismeja hapettavissa olosuhteissa on esitetty kuvassa 8 reaktioissa 11–13 /4,13/. Peeling-reaktion edellytyksenä oleva pelkistävä pääteryhmä reagoi 2-ketoosiksi, joka voi reagoida edelleen 4-deoksi-2,3-diuloosiksi (yhdisteet B/1 kuvassa 8) ja sitä kautta pienemmiksi hapoiksi (reaktio 11 kuvassa 8). Vaihtoehtoisesti 2-ketoosi voi hajota glyseraldehydiksi (yhdiste C/2 kuvassa 8) ja edelleen pienemmiksi hapoiksi (reaktiot 12–13 kuvassa 8). Hapettavissa, alkalisissa olosuhteissa selluloosan ja glukomannaanin tärkeimmät reaktiotuotteet ovat 2-deoksitetroni-, glykoli-, glyseriini- ja muurahaishappo sekä ksylaanin 3-hydroksiropaani-, glykoli-, glyseriini- ja muurahaishappo. Käytetyt reaktio-olosuhteet vaikuttavat suuresti selluloosan ja glukomannaanin sekä toisaalta ksylaanin hajoamiseen ja muodostuviin reaktiotuotteisiin /13,19/.

#### 4.2.2 Stopping-reaktio

Hapettavissa olosuhteissa peeling-reaktio pysähtyy pääteryhmän reagoidessa aldonihapoksi, mikä on esitetty kuvassa 15 /4/. Pääteryhmän 2-ketoosi muuttuu bentsiilihappotoisiintumisen avulla epimeeriseksi aldonihappopariksi, selluloosalla ja glukomannaanilla yleensä mannonihapoksi (yhdiste 1 kuvassa 15). Lisäksi tapahtuu jonkin verran hiili-hiilidestron katkeamista, jolloin lopputuotteina ovat arabinoni- (yhdiste 2 kuvassa 15) ja erytronihappopääteryhmät (yhdiste 3 kuvassa 15). Muodostuvat arabinonihappopääteryhmät eivät ole stabiileja korkeissa lämpötiloissa, mutta erytroni- ja glukonihappopääteryhmät kestävät jopa 150 °C:n lämpötiloja /20/.



*Kuva 15.* Selluloosan hapettava stabiloituminen aldonihapoksi /4/. Vain tärkeimmät reaktiotuotteet on esitetty. R on hiilihydraattiketju.

#### 4.3 Reaktio-olosuhteiden vaikutus hiilihydraattien reaktioihin

Tutkiessaan sellobioosin hajoamista hapettavissa olosuhteissa ovat Malinen ja Sjöström /13/ todenneet korkean lämpötilan odotetusti nopeuttavan yhdisteen hajoamista. Matalammassa lämpötilassa tapahtui enemmän stabiloitumista eli sellobioosi reagoi

glukosyyli-aldonihapoksi. Alkalin lisääminen aina yhden prosentin pitoisuuteen saakka vähensi peeling-reaktiota ja suosi stabiilien aldonihappopääteryhmien muodostumista. Korkeammassa alkalipitoisuudessa hajoamistuotteiden osuus lisääntyi jälleen glukosyyli-arabinonihapon hajoamisnopeuden kiihtyessä. Myös happipaineen lisääminen tehosti glukosyyli-aldonihappojen muodostumista. Hydroselluloosalla lämpötilan ja pH:n vaikutus oli samansuuntainen kuin sellobiosillakin mutta hapen paineella ei ollut niin selvästi havaittavaa vaikutusta /6/. Emäksessä olevan kationin vaikutus oli sen sijaan merkittävä. Kalsium- ja bariumhydroksidi aiheuttivat vain 3–5 monosakkaridiyksikön lohkeamisen hydroselluloosasta, kun vastaava lukumäärä oli natriumhydroksidillä 20–50. Sello-oligosakkarideja ja hydroselluloosaa käsiteltäessä muodostui enimmäkseen erytroni- ja mannonihappopääteryhmiä, kun taas mono- ja disakkarideilla epästabiilimpi arabinonihappopääteryhmä oli hallitseva. Erot lopputuotteissa voidaan ainakin osittain selittää lähtöaineiden ja hapen liukenemiseroilla sekä hapen pääsyllä yhdisteen reaktiokohtiin.

Yokoyama *et al.* /21/ ovat tutkineet happiyhdisteiden reaktioselektiivisyyttä hiilihydraatin malliaineen metyyli- $\beta$ -D-glukopyranosidin ja ligniinin malliaineiden veratryylyglykolin ja veratryylialkoholin välillä. He totesivat reaktioiden kohdistuvan matalammassa pH-arvossa selektiivisemmin aromaattisiin osiin. Kun pH oli 11,8, aromaattisen veratryylialkoholin kulutus oli kaksi kertaa metyyli- $\beta$ -D-glukopyranosidin kulutusta suurempi. Korkeammassa pH-arvossa 13,1 jälkimmäinen yhdiste samoin kuin alifaattisen osan sisältävä veratryylyglykoli hajosivat huomattavasti veratryylialkoholia enemmän. He esittivät tämän johtuvan sekä eri pH-arvoissa esiintyvistä erilaisista happiyhdisteistä että systeemissä olevista muista, kuten ligniinistä muodostuvista, radikaaleista.

Yasumoto *et al.* /22/ ovat todenneet happipaineen lisäyksen ja 10 %:n metanolimäärän tehostavan ligniinin malliaineen, veratryylialkoholin, hajoamista huomattavasti vaikuttamatta juurikaan selluloosan malliaineena käytetyn metyyli- $\beta$ -D-glykopyranosidin hajoamiseen. Toisaalta 1 %:n metanolipitoisuuden käyttäminen vastaavissa olosuhteissa

vähensi selvästi metyyli- $\beta$ -D-glykopyranosidin hajoamista vaikuttamatta veratryyli-alkoholin reaktioihin.

#### **4.4 Ligniinin reaktiot alkalien kanssa hapettavissa olosuhteissa**

Happidelignifioinnissa on ligniinin hapettuminen delignifioitumisen kannalta tärkein reaktio /23/. Ligniinin hapettuminen hapen vaikutuksesta on hidas prosessi, mutta se tapahtuu lähes yhtä tehokkaasti kuin klooria käytettäessä. Giererin ja Imsgardin /24/ mukaan ligniinin hapetusreaktiot voidaan alkalisissa olosuhteissa jakaa alkamistapansa perusteella kahteen eri luokkaan:

- molekylaarisen hapen elektrofiilinen hyökkäys karbanioniin
- hydroperoksidianionin nukleofiilinen additio karbonyyli- ja konjugoituihin karbonyylirakenteisiin

Emäksisissä olosuhteissa hydroksidi-ioni reagoi ligniinin fenolisten ja enolisten kohtien kanssa muodostaen karbanioneja ja konjugoituja karbonyylirakenteita. Näin ligniini-molekyyleihin muodostuu sekä hyvin korkean että hyvin matalan elektronitiheyden omaavia kohtia, joista hapettavat reaktiot alkavat. Edellämainitut aloitusreaktiot voivat tapahtua samanaikaisesti tai peräkkäin. Kummassakin tapauksessa reaktiotuotteina muodostuu hydroperoksiedeja, jotka uudelleenjärjestäytymisessä muokkaantuvat epoksiedeiksi sekä *orto*- tai *para*-kinonisiksi välituotteiksi. Myös hiili-hiili-sidosten katkeaminen on mahdollista. Hydroperoksidien hajoamisnopeus riippuu voimakkaasti vapaan fenolisen hydroksyyliyhdyntien sijoittumisesta hydroperoksidirakenteeseen nähden *orto*-aseman nopeuttaessa hajoamista tehokkaammin kuin *para*-aseman /25/. Edellä mainitut välituotteet ja hiili-hiili-sidosten katkeamistuotteet hajoavat hapettavissa alkalisissa reaktioissa edelleen muodostaen yksinkertaisia happoja, alkoholeja ja aldehydejä /24/. Lisäksi tapahtuu jonkin verran kondensoitumista hydrofiiliseksi polymeerituotteiksi.

Ligniinin reaktiot happimolekyylin kanssa johtavat lähinnä pilkkoutumiseen sekä konjugoitujen kromoforien rakenteiden muodostumiseen /24/. Happidelignifioinnissa aina

läsnäoleva vetyperoksidi puolestaan poistaa konjugoituja kromoforisia rakenteita mutta ligniinin pilkkoutuminen on hyvin vähäistä. Tong *et al.* /26/ ovat todenneet jäännösligniinin hapettumisen tapahtuvan kolmessa eri vaiheessa käytettäessä pitkää koeaikaa (4970 min). Heidän kokeensa osoittivat happikäsittelyn aikana tapahtuneen jonkin verran alifaattisten rakenteiden reagoitua aromaattisiksi, kuten myös Gierer ja Imsgard /24/ ovat esittäneet. Ligniininimolekyylissä on hyvin stabiileja rakenteita, jotka eivät hajoa edes pitkälle viedyssä hapetuksessa /26/. Guajasyyli-tyyppin rakenteet lohkeavat suhteellisen helposti, mutta *para*-hydroksifenyyli- ja erityisesti bifenyyli-rakenteet säilyvät muuttumattomina /27/. Happidelignifioinnin jälkeen sekä liuenneella että jäännösligniinillä on kuitenkin hyvin erilainen rakenne kuin happidelignifioimattoman sulfaattiselluloosan ligniinillä.

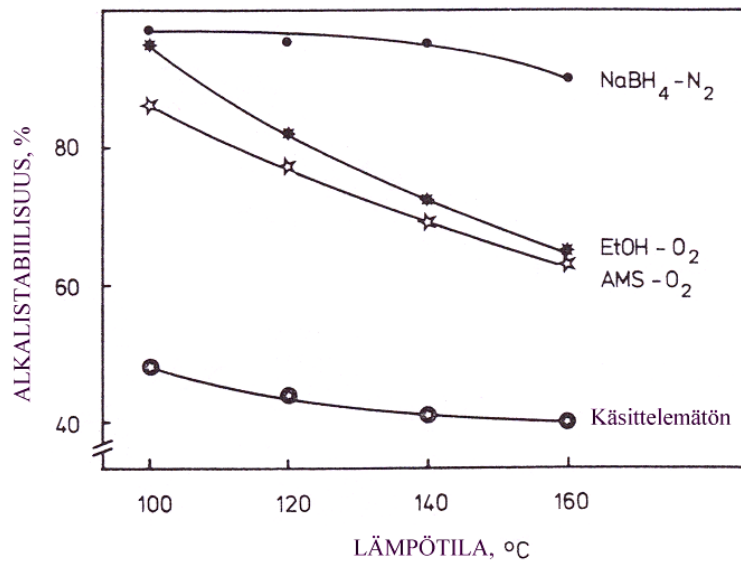
## 5 Peeling-reaktion rajoittaminen

Viskositeetin alenemiseen ja saannon pienenemiseen johtavaa peeling-reaktiota on tutkittu paljon pyrkimyksenä ymmärtää vaikuttavia mekanismeja ja sitä kautta edelleen kehittää tapoja kyseisen haitallisen reaktion estämiseen /4/. Primaarinen peeling-reaktio voidaan estää, jos sen edellyttämät pelkistävät pääteyhmät poistetaan. Tämä voi tapahtua joko pelkistämällä ne alkoholeiksi tai hapettamalla karboksyylihapoiksi. Taulukkoon 3 on koottu joitakin esitettyjä stabilointimenetelmiä ja niiden aiheuttamia vaikutuksia.

*Taulukko 3.* Havupuun hiilihydraattien stabilointimenetelmiä ja niiden aiheuttamia vaikutuksia sulfaattiselluloosakeitossa /4/.

| Menetelmä / lisäaine          | Hiilihydraattien saanto (% puusta) |               |                    |          |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------------|----------|
|                               | Selluloosa                         | Glukomannaani | Glukuronoksyylaani | Yhteensä |
| Normaali sulfaattikeitto      | 35                                 | 4             | 5                  | 44       |
| Hapetus / polysulfidi (4 % S) | 36                                 | 9             | 5                  | 50       |
| Pelkistys / NaBH <sub>4</sub> | 36                                 | 12            | 4                  | 52       |
| Pelkistys / H <sub>2</sub> S  | 36                                 | 9             | 4                  | 49       |

Sinänsä tehokkaan natriumboorihydridin käyttöä rajoittaa sen myrkyllisyys, mahdollisesti aggressiivinen reagointi veden kanssa ja erityisesti hinta /28/. Rikkiyhdisteiden mahdollista käyttöä haittaavat puolestaan niiden muodostamat pahanhajuiset yhdisteet. Lisäksi tehtailla pyritään ennemminkin vähentämään rikin määrää kemikaalikierrossa. Eri tutkimuksissa on pelkistävien pääteryhmien hapettamina käytetty lisäksi mm. peretikka-happoa, vetyperoksidia, typpidioksidia, kaliumpermanganaattia ja 2,3-dikloori-5,6-disyano-1,4-bentsokinonia /29/. Hapetus voidaan tehdä monimutkaisempien yhdisteiden sijasta myös puhtaalla hapella. Malinen ja Sjöström /6,13/ ovat todenneet alkalisen happikäsittelyn muuttavan sellobioosin, sello-oligosakkaridien ja hydroselluloosan pelkistäviä pääteryhmiä aldonihapporyhmiksi, mutta käytetyillä reaktio-olosuhteilla on havaittu olevan suuri merkitys lopputulokseen. Matalassa lämpötilassa (50 °C) muodostuu enemmän aldonihappoja ja vähemmän pilkkoutumistuotteita kuin korkeassa lämpötilassa (120 °C). Tämä johtuu ilmeisesti hydroksyyli-radikaalien muodostumisesta korkeammassa lämpötiloissa /11/. Suuremman happipaineen käyttäminen tehostaa edelleen aldonihappopääteryhmien muodostumista /13/. Happistabiloinnin kriittinen vaihe onkin hapen liukeneminen ja pääseminen reaktiokohtiin /13,30/. Orgaanisen liuottimen, kuten alkoholin, lisääminen tehostaa hapen liukenemistä korotetussa lämpötilassa /31/. Lisäksi alkoholi voi toimia radikaalinsieppaajana vähentäen hiilihydraattien pilkkoutumista. Vuorinen ja Sjöström /32/ ovat todenneet 70 til-%:sen etanolin edistävän hapen liukenemistä ja tehostavan stabilointivaikutusta selvästi (kuva 16).



*Kuva 16.* Etanoli-happikäsittelyn (EtOH-O<sub>2</sub>) vaikutus hydroselluloosan alkali-stabiilisuuteen /32/. AMS-O<sub>2</sub>: pääteryhmien hapetus antrakini-2-sulfonaatilla happi-ilmakehässä ja NaBH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>: pääteryhmien pelkistys natriumboorihydridillä typpi-ilmakehässä.

Alkalisuuden lisääminen aina pH-arvoon 13,3 saakka tehostaa pääteryhmien hapettumista myös etanolia käytettäessä /32/, mikä on yhtenevää aikaisempien vesifaasissa saatujen tulosten kanssa /21/. Alkoholin merkitys happistabiloinnissa perustuu todennäköisesti yhteen tai useampaan seuraavista seikoista:

- hapen suurempi liukoisuus
- hapen nopeampi siirtyminen kaasufaasista nesteeseen
- hapen nopeampi siirtyminen nestefaasista kiinteään
- liuottimen vaikutus kemiallisten reaktioiden nopeuteen

Hakkeen esikäsittely etanoli-alkalilla happi-ilmakehässä nopeuttaa varsinaisessa keitossa tapahtuvaa delignifioitumista huomattavasti, ja esikäsittely hake voidaan keittää matalampaan ligniinipitoisuuteen /32/. Hagström ja Sjöström /33/ ovat saavuttaneet soda-antrakini-keitolle parhaan esikäsittelytuloksen käyttämällä 50 til-%:sta etanolia. Esikäsittely kesti kaksi tuntia 65 °C:n lämpötilassa ja happipaineessa 400 kPa. Apuaineena



käytettiin 1 % magnesiumsulfaattia. Kyseisiä olosuhteita käytettäessä lähes kaikki uuteaineet liukenivat jo esikäsitteilyliuokseen, kuten taulukosta 4 voidaan havaita. Myös ligniinistä poistuu selvä osa jo tässä esikäsitteilyvaiheessa.

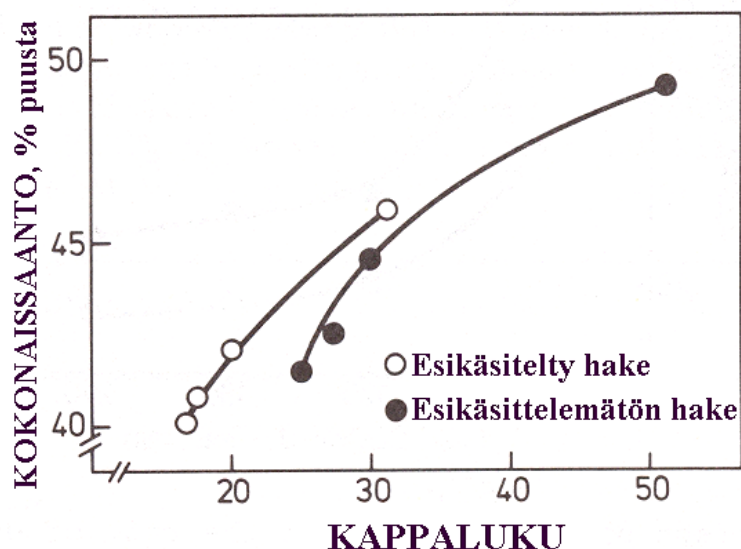
*Taulukko 4.* Puun komponenttien prosenttiosuudet esikäsitellyssä ja käsittelemättömässä mäntyhakkeessa /33/.

| <b>Komponentti</b>  | <b>Osuus puusta,<br/>esikäsitelty hake</b> | <b>Osuus puusta,<br/>esikäsittelemätön hake</b> |
|---------------------|--|---|
| Selluloosa          | 38,5                                       | 39,6  |
| Glukomannaani       | 15,3                                       | 16,8  |
| Ksylaani            | 8,0  | 9,0   |
| Ligniini            | 23,8                                       | 27,6  |
| Uuteaineet          | 0,6  | 4,2   |
| Muut                | 1,6  | 2,8   |
| Komponenttien summa | 87,8                                       | 100,0   |

Alkalinen etanolikäsitteily happi-ilmakehässä vaikuttaa hiilihydraattien lisäksi myös ligniinin rakenteisiin. Käsitteily pilkkoo jonkin verran ligniinin  $\beta$ -aryylieetterisidoksia ja  $\beta$ - $\gamma$ -hiilien välisiä sidoksia /34/. Jatkokäsittelyn kannalta suurempi merkitys on kuitenkin esikäsitteily aiheuttamalla demetyloitumisella, mikä lisää ligniinin hydrofiilisyyttä /35/. Esikäsitellystä hakkeesta eristetyssä MWL:ssä (MWLOX) on lisäksi enemmän vapaita fenolisia ryhmiä ja vähemmän hiilihydraatteja sekä aromaattisia C-C-sidoksia kuin esikäsittelemättömästä hakkeesta eristetyssä MWL:ssä. Todetut muutokset selittävät esikäsitellyn hakkeen nopeamman delignifioitumisen varsinaisessa sellunkeitossa. Liuottimena käytetty etanoli osallistuu myös kemiallisiin reaktioihin, sillä MWLOX:stä on todettu etoksyyliryhmiä, joita käsittelemättömästä hakkeesta eristetystä MWL:stä ei löydy. Toinen etanolin reagoititapa esikäsitteilyssä liittyy monomeeristen ligniini-fragmenttien kondensoitumiseen /36/. Puhtaan etanolin happihapetuksessa ja sitä seuraavassa hydroksyyli-radikaalien reaktioissa tärkeimpinä reaktiotuotteina on todettu muodostuvan asetaldehydiä, vetyperoksidia ja etikkahappoa /37/. Välituotteina muodostuu erilaisia etoksiradikaaleja. Kyseiset etoksiradikaalit sitovat ligniinistä muodostuneita fenoksiradikaaleja estäen niiden kondensaatioreaktiot.

Etanolipitoisuuden noustessa on myös ligniinin hajoamisnopeuden todettu kasvavan /36/. Tulos on yhtenevä Hildebrandin liukoisuusparametrin antaman tiedon kanssa /38/. Kokeellisesti on todettu ligniinin liukenevan parhaiten nesteisiin, joiden liukoisuusparametrin arvo on lähellä yhtätoista ja jotka lisäksi pystyvät muodostamaan vetysidoksia. Etanolin Hildebrand-parametrin arvo on 12,7, kun se vedellä on 23,4 molempien pystyessä vetysidoksiin. Näiden kahden muodostaman seoksen vetysidoskapasiteetti on suurempi kuin kummankaan aineen yksinään, joten ne pystyvät liuottamaan ligniiniä paremmin seoksena kuin puhtaina aineina. Käytännössä vesi-etanoliseoksen liuotuskyky riittää kuitenkin vain ligniinifragmenttien liuottamiseen.

Alkalinen etanolikäsitely happi-ilmakehässä vaikuttaa hiilihydraattien sooda-antrakinonikeittostabiilisuutta tarkasteltaessa lähinnä glukomannaaniin lisäten sen saantoa 2 % muiden komponenttien saannon pysytellessä ennallaan tai laskiessa hieman /33/. Kaiken kaikkiaan tämän tyyppisellä esikäsitelyllä saavutetaan 1–2 %:n kokonaislisäys sellunsaantoon tiettyyn kappalukuun saakka keitetäessä. Kuvassa 17 on esitetty kappaluvun suhde kokonaissaantoon esikäsitellyn ja käsittelemättömän hakkeen sooda-antrakinonikeitossa.



Kuva 17. Kappaluvun suhde kokonaissaantoon sooda-antrakinonikeitossa esikäsitellyllä ja käsittelemättömällä hakkeella /33/.

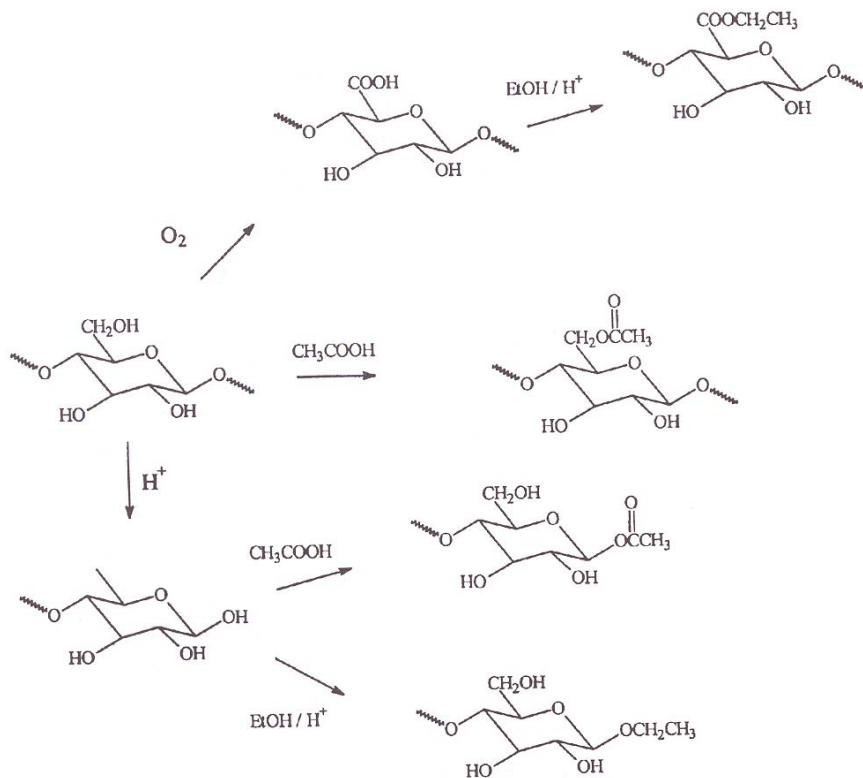
## 6 Organosolv-menetelmät

Etanolin vaikutusta puun käsittelyssä on tutkittu lähinnä organosolv-keittojen kannalta /39,40/. Kyseisissä keitoissa puun delignifointi suoritetaan jossakin orgaanisessa liuottimessa, joskin tietyissä sovelluksissa on lisänä myös vettä. Organosolv-menetelmät voidaan jakaa happo- ja emäskatalysoituihin menetelmiin sekä katalysoimattomiin menetelmiin, joissa katalysaattorina käytännössä toimii hakkeesta irtoava etikkahappo. Traditionaalisen sulfaattikeiton tavoin organosolv-keitot perustuvat ligniinin pilkkomiseen (eetterisidosten katkeaminen) ennen sen liukenemista /40/. Tärkeimmät pilkkoutumismekanismit ovat samanlaisia kuin tavallisessa vesipohjaisessa keitossa. Alkalinen organosolv-keitto on myös kineettiseltä rakenteeltaan samanlainen kuin sulfaattikeitto /39/. Esimerkiksi metanolin vaikutus perustuu lähinnä ligniinin tehostuneeseen liukenemiseen tai sen vähäisempään kondensoitumispyrkimykseen, eikä niinkään erilaisiin reaktioihin natriumhydroksidin kanssa. Keskeisessä asemassa on ligniinin  $\beta$ -eetterisidosten katkeaminen /40/. Kuten vesipohjaisissa keitossa, myös alkoholitehostetussa alkalikeitossa hiilihydraattien suurimmat saantotappiot tapahtuvat keiton alkuvaiheessa /41/. Tärkeimmät muodostuneet hapot ovat glykoli-, maito-, 2-hydroksibutaani-, 3,4-dideoksipentoni-, ksyloisosakkariini- ja glukoisosakkariinihappo. Alkoholin vaikutuksesta 2-hydroksibutaani- ja ksyloisosakkariinihappoja muodostuu vähemmän ja 2-C-metyyliglyseriini-, 4-hydroksibutaani- ja 3,4-dideoksipentoni- sekä dikarboksyylihappoja enemmän kuin tavallisessa sulfaattikeitossa. Käytettäessä liuottimena metanolia tai etanolia alkalikeitto etenee merkittävästi nopeammin kuin isopropanolia käytettäessä.

Etanolia on käytetty apuaineena myös konventionaalisessa sulfaattikeitossa /42/. Tällöin etanolin lisääminen vaikutti merkittävästi delignifioitumisen selektiivisyyteen parantaen sitä 2,0–2,5-kertaiseksi. Lisäksi etanoli/vesi -mooliosuuden ollessa 0,1–0,3 lyheni keittoaika 30–50 % nopeammasta delignifioitumisesta johtuen. Saanto parani noin 4 % käytettäessä etanoli/vesi -mooliosuutta 0,3. Todetut muutokset johtuivat sulfaatti-ionien suuremmasta liikkuvuudesta ja etanolilisätyn keittoliuoksen suuremmasta emäksisyydestä

vesipohjaiseen verrattuna. Ligniinin parempi liukenevuus etanolitehostettuun keitto-liuokseen paransi osaltaan tulosta.

Venäläiset tutkijat ovat kehittäneet katalysoimattoman organosolv-menetelmän, jossa keitto tapahtuu happi-ilmakehässä /43/. Hapetta käytettäessä myös havupuut voidaan delignifioida verraten mietoja olosuhteita käyttäen, sillä ligniiniä hapettavat reaktiot tehostuvat ja orgaanisen liuottimen käyttö lisää puolestaan selektiivisyyttä. Lisäksi kondensaatioreaktioiden määrä vähenee orgaanisen liuottimen vaikutuksesta, kuten aiemmin on todettu. Hemiselluloosien suhteellinen osuus tällä menetelmällä valmistetussa kuitutuotteessa on huomattavasti suurempi kuin sulfaattisellussa /44/. Käytetyissä happamissa olosuhteissa etanoli osallistuu hiilihydraattien reaktioihin muodostaen glukopyranoosin C-6-asemassa olevista uronihapporakenteista hemiasetaali-etyylieettereitä ja etyyliestereitä (kuva 18). Kyseiset rakenteet suojaavat hiilihydraattiketjua hapettavalta pilkkoutumiselta.



Kuva 18. Glukopyranoosin hapettavalta pilkkoutumiselta suojaavia reaktioita orgaanisen liuottimen kanssa happamissa olosuhteissa /43/.

## Kokeellinen osa

### 7 Esikäsittelykokeet

#### 7.1 Puun komponenttien esikäsittelyt

Esikäsittelykokeita tehtiin laboratoriomittakaavassa puun merkittävimmille hiilihydraateille (selluloosalle, glukomannaanille ja ksylaanille) sekä yhdessä että osin kullekin aineelle erikseen. Lisäksi tutkittiin uuteaineiden reagoitua esikäsittelyissä. Esikäsittelykokeet tehtiin käyttäen 0,2 M natriumhydroksidiä tai 50/50 til-% natriumhydroksidi-etanoliseosta happi-ilmakehässä (4 bar) lämpötilassa  $65 \pm 1$  °C. Vertailukokeet tehtiin typpi-ilmakehässä (4 bar). Lämpötilan mahdollista vaikutusta hiilihydraattien reaktioihin selvitettiin käyttämällä osassa kokeista lämpötilaa  $45 \pm 1$  °C. Jokainen esikäsittelykoe tehtiin kaksi kertaa ja kustakin esikäsittelyliuoksesta otettiin kolme rinnakkaisnäytettä, joiden perusteella tulokset laskettiin. Näissä malliainekokeissa käytettiin teflonvuorattua paineastiaa (180 ml), jossa oli liitännät kaasuputkelle ja elektroniselle lämpömittarille (Fluke 51 K/J Thermometer, USA). Käytetty liuostilavuus oli 40 ml. Happikokeiden yhteydessä astia huuhdeltiin kolme kertaa puhtaalla hapella ennen lopullista paineistusta. Typpikäsittelyissä käytettiin kahta typpihuuhtelua. Paineistettu astia lämmitettiin vesihauteella haluttuun lämpötilaan, jossa sitä pidettiin 2 h. Reaktioseosta sekoitettiin koko ajan magneettisekoittajalla. Käsittelyajan kuluttua loppuun astia jäädytettiin nopeasti kylmällä vedellä. Jäähtyneen astian paine tasattiin ja jäljelle jääneet lähtöaineet erotettiin suodattamalla (Whatman 42). Sakka pestiin huolellisesti UHQ-vedellä. Välittömästi suodatuksen jälkeen aloitettuja analyysejä varten kerättiin kaikki suodokset talteen, yhdistettiin esikäsittelyliuokseen ja mitattiin nesteen kokonaistilavuus.

### 7.1.1 Hiilihydraattikokeet

Hiilihydraattikokeissa käytettiin 1,2 g selluloosaa, 0,2736 g glukomannaania ja 0,5359 g ksylaania. Yhdisteille käytetyt massasuhteet vastaavat havu- ja lehtipuiden keskiarvoja. Käytetyn selluloosan ( $\alpha$ -Cellulose, Sigma, Saksa) todettiin happohydrolyysin perusteella sisältävän 84 % glukoosia, 14 % ksyloosia ja 2 % mannoosia. Glukomannaanissa (Glucomannan, Serva, USA) esiintyi glukoosin (53 %) ja mannoosin (26 %) lisäksi galaktoosia (20 %) sekä hieman ksyloosia (1 %). Ksylaani oli eristetty koivun holo-selluloosasta soveltavan kemian osastolla. Se koostui lähes puhtaasta ksyloosista (94 %) ja epäpuhtauksina oli mm. arabinoosia (1 %), glukoosia (2 %), galaktoosia (2 %) ja mannoosia (1 %). Kaikista hiilihydraattien esikäsittelyliuoksista analysoitiin hydroksi-hapot ja haihtuvat rasvahapot sekä oligosakkaridit.

### 7.1.2 Uuteainekokeet

Uuteaineiden esikäsittelykokeissa käytettiin lähtöaineina kaupallisesti saatavia rasva- ja hartsihappovaimisteita (Sylfat 2 ja Sylvaros 331 KF, Arizona Chemicals, Suomi). Koska käytettyjen lähtöaineiden tarkkaa koostumusta ei tunnettu, analysoitiin niistä uuteaineet samalla tavoin kuin esikäsittelyliuoksista. Esikäsittelykokeissa kumpiakkin valmisteita (noin 100 mg) liuotettiin mahdollisimman pieneen määrään asetonia, ja liuokset siirrettiin paineastiaan. Asetonin annettiin haihtua jonkin aikaa pois, ennen kuin paineastiaan lisättiin 40 ml kulloistakin esikäsittelyliuosta. Esikäsittelyt tehtiin, kuten edellä on kuvattu.

## **7.2 Hakkeiden esikäsittelyt**

Puumateriaalin esikäsittelyihin käytettiin sellutehtaalta saatua puhdasta koivuhaketta ja havuhaketta, jossa oli männyn joukossa 10 % kuusta. Hakkeet säilytettiin pakastimessa käyttöön saakka. Sulaneesta, huonekuivasta hakkeesta seulottiin fraktio 7–45 mm, jossa yksittäisen hakekappaleen paksuus oli alle 8 mm. Hyväksytyt osuudet käytiin silmä-määräisesti läpi ja siitä poistettiin kuorikappaleet. Hakkeiden esikäsittelyt tehtiin pyöri-vässä painekeittimessä (18 l) typpi- ja happi-ilmakehissä käyttäen sekä 0,2 M natriumhydroksidiliuosta että natriumhydroksidin ja etanolin seosta (50/50 til-%). Kuivaa

haketta punnittiin 600 g, ja neste/puu-suhde oli 13,3 l/kg. Keitin huuhdeltiin hapella kolme kertaa tai tyypeä käytettäessä kaksi kertaa ennen lopullista paineistusta (4 bar). Lämmitys tapahtui sähköisesti astian vaipassa olevien lämmitysvastusten avulla 65 °C:n lämpötilaan. Esikäsitteilyliuosta ei voitu jäähdyttää keittimessä, vaan astian paine jouduttiin tasaamaan välittömästi käsittelyn jälkeen ympäröivään paineeseen ja liuos erottamaan kuumana hakkeesta. Hake pestiin huolellisesti kuumalla ja kylmällä vedellä sekä kuivattiin vetokaapissa huoneenlämmössä. Esikäsitteilyliuoksesta otettiin näyte, jota säilytettiin jääkaapissa analyysiin saakka. Hakkeiden esikäsitteilyliuoksista analysoitiin hydroksihapot, haihtuvat rasvahapot ja uuteaineet sekä liuoksen orgaanisen aineksen molekyylimassajakauma.

## **8 Sulfaattikeitto**

Sekä eri tavoin esikäsitellyille että vertailun vuoksi myös esikäsittelemättömille koivu- ja havuhakkeille tehtiin normaali laboratoriomittakaavainen sulfaattikeitto. Keiton neste/puu-suhde oli 4,5 l/kg, sulfiditeetti 35 % ja tehollinen alkali natriumhydroksidinä laskettuna 19 %. Keittoliuoksen annettiin imeytyä hakkeeseen 30 minuuttia ennen astioiden siirtämistä 80 °C:seen öljyhauteeseen. Lämpötilan nostonopeus oli 1 °C/min ja maksimilämpötila koivuhakkeella 162 °C ja havuhakkeella 170 °C. Koivuhakkeet keitettiin H-tekijään 585 ja havuhakkeet 1862. Keiton loputtua astiat jäähdytettiin kylmällä vedellä ja mustalipeä erotettiin massasta. Mustalipeitä säilytettiin analyysiin saakka jääkaapissa typpi-ilmakehässä. Mustalipeistä analysoitiin hydroksihapot, haihtuvat rasvahapot, uuteaineet, ligniini ja liuenneen orgaanisen aineksen molekyylimassajakauma.

Sulfaattikeitolla saatu massa pestiin huolellisesti käyttämällä kuumaa ja kylmää vettä. Tässä vaiheessa määritettiin massan kokonaissaanto. Homogenisoitu massa hajoitettiin käyttäen Labtech Disintegrator -märkähajoitinta ja lajiteltiin värisevällä tasoseulalla (0,20 mm). Lämpäissyt massa muodosti lajitellun saannon ja seulaan jäänyt rejektin. Lajitellut massat säilytettiin kylmiössä massa-analyysiin saakka.

## 9 Käytetyt kemikaalit ja analyysimenetelmät

### 9.1 Hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot

Hydroksihapot analysoitiin Alén *et al.* /45/ menetelmän mukaisesti. Mustalipeät laimennettiin UHQ-vedellä suhteessa 1:10 ennen hydroksihappojen ja haihtuvien rasvahappojen analysoimista. Suodatetun esikäsittelyliuoksen hydroksihapot vapautettiin ioninvaihtokolonissa käyttämällä heikosti hapanta kationinvaihtohartsia (Amberlite IRC-50,  $\text{NH}_4^+$  -muodossa). Sisäiseksi standardiksi lisättiin D-ksylitolia. Vedellä eluoitu näyte haihdutettiin kuiviin rotavaporilla tai kylmäkuivurissa ja silyloitiin kaupallisella Regisil-silylointireagenssilla (bis(trimetyylisilyyli)trifluoroasetamidi + 1 % trimetyylikloorisilaani, Regis, USA). Mahdollisiin laimennuksiin käytettiin pyridiiniä. Yhdisteiden tunnistus tehtiin kaasukromatografi/massaspektrometrillä (GC/MSD) sekä spektrikirjastoon (Wiley 7n) että aikaisempiin julkaisuihin /45,46/ perustuen ja kvantitointi kaasukromatografi/liekki-ionisaatiodetektorilla (GC/FID). Responssikertoimet määritettiin kokeellisesti, mikäli puhdasta malliainetta oli saatavilla. Muussa tapauksessa käytettiin kirjallisuudessa esitettyjä responssikertoimia /47,48/. Taulukkoon 5 on koottu tutkituille yhdisteille käytetyt responssikertoimet.



Taulukko 5. Tutkituille yhdisteille käytetyt responssikertoimet (R) /47,48/. Kokeellisesti määritetyt responssikertoimet on osoitettu merkinnällä \*.

| Yhdiste                    | R     | Yhdiste                                | R     |
|----------------------------|-------|--|-------|
| Maitohappo                 | 1,44  | 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentonihappo | 1,22  |
| Glykoli happo              | 1,46* | 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentonihappo    | 1,72  |
| 2-Hydroksibutaanihappo     | 1,76  | $\alpha$ -Glukoisosakkariinihappo      | 1,17  |
| 3-Hydroksipropaanihappo    | 1,41  | $\beta$ -Glukoisosakkariinihappo       | 1,17  |
| 4-Hydroksibutaanihappo     | 1,80  | Oksaalihappo                           | 1,87  |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo | 1,29  | Meripihkahappo                         | 1,84* |
| Glyseriinihappo            | 1,25  | Omenahappo                             | 1,54  |
| 2-Deoksitetronihappo       | 1,27  | 2-Hydroksiglutarihappo                 | 1,55  |
| 3-Deoksitetronihappo       | 1,27  | Glyseroli                              | 1,03* |
| 3,4-Dideoksipentonihappo   | 1,31  | Inositoli                              | 0,92* |
| Anhydroisosakkariinihappo  | 1,48  |  |       |
| Ksyloisosakkariinihappo    | 1,30  |  |       |

Haihtuvat rasvahapot (etikka- ja muurahaishappo) analysoitiin kaasukromatografisesti Alén *et al.* /49/ menetelmän mukaisesti. Hapot vapautettiin suodatetusta esikäsittelyliuoksesta ioninvaihtokolonnissa käyttämällä vahvasti hapanta kationinvaihtohartsia (Dowex 50W x 8, 50–100 mesh, H<sup>+</sup>-muodossa). Sisäiseksi standardiksi lisättiin krotonihappoa. Vedellä eluoidun näytteen pH nostettiin arvoon kahdeksan tetra-n-butyylammoniumhydroksidillä, minkä jälkeen näyte haihdutettiin rotavaporilla kuiviin. Kuivat näytteet derivatisoitiin bentsyylibromidi-asetoniseoksella ravistellen niitä 2 h huoneenlämpötilassa. Mahdolliset laimennokset tehtiin asetonilla. Jokaisen esikäsittelyn näytteiden yhteydessä määritettiin etikka- ja muurahaishappostandardeilla responssikertoimet kyseisille näytteille. Näihin standardeihin perustui myös yhdisteiden tunnistus ja kvantitointi GC/FID:llä. Taulukkoon 6 on koottu hydroksihapoille ja haihtuville rasvahapoille käytettyjen kaasukromatografimetodien muuttajat.

*Taulukko 6.* Hydroksihappojen ja haihtuvien rasvahappojen määrittämisessä käytetyt kaasukromatografiset olosuhteet.

| <b>Muuttuja</b>               | <b>Hydroksihapot</b>   | <b>Haihtuvat rasvahapot</b>  |
|-------------------------------|--|--|
| Kolonni                       | RTX-5, 30 m × 0,32 mm × 0,25 µm  | RTX-5, 30 m × 0,32 mm × 0,25 µm  |
| Kolonniuunin lämpötilaohjelma | 5 min 60 °C,<br>2 °C/min 60 °C → 185 °C,<br>5 °C/min 185 °C → 290 °C,<br>15 min 290 °C, yht. 103,5 min | 3 min 60 °C,<br>3 °C/min 60 °C → 150 °C,<br>15 °C/min 150 °C → 230 °C,<br>5 min 230 °C, yht. 43,33 min |
| Injektorin lämpötila          | 300 °C   | 280 °C   |
| Detektorin lämpötila          | 300 °C   | 280 °C   |
| Kantokaasu                    | 1,5 ml/min N <sub>2</sub> (FID), He (MSD)  | 0,8 ml/min N <sub>2</sub>  |

## **9.2 Oligosakkaridit**

Suodatettu esikäsittelyliuos suodatettiin edelleen nylonista valmistetulla 0,45 µm:n ruiskusuodattimella. Näin käsitelty näyte mitattiin käyttäen nestekromatografiassa (Hewlett Packard 1100 HPLC) Shodexin NH2P-50 4E -aminokolonnia ja haihduttavaa valonsirontadetektoria (ELS, Polymer Laboratories PL-ELS 1000). Ajoliuoksena oli 60 til-% asetontriili virtausnopeudella 1 ml/min. ESL-detektorissa sumuttimen lämpötila oli 55 °C ja höyrystimen 85 °C. Kaasun virtausnopeus oli 1,1 l/min. Yhdisteiden tunnistamiseen ja kvantitointiin käytettiin kaupallisesti saatavaa G2–G6-oligosakkarideja sisältävää malto-oligosakkaridiseosta (Malto-oligosaccharide mixture, Merck, Saksa).

## **9.3 Uuteaineet**

Uuteaineet analysoitiin sekä esikäsittelyliuoksista ja mustalipeistä että esikäsitellyistä ja käsittelemättömistä hakkeista. Liuoksien uuteaineet määritettiin yksittäisinä yhdisteinä ja hakkeiden uuteaineet ryhmittäin. Esikäsittelyliuosten ja mustalipeiden uuteaineiden analysoitiin käytettiin Holmbom *et al.* /50/ menetelmää. Puun komponenttien reagointia tutkittaessa otettiin puhtaiden uuteaineiden esikäsittelyliuosta 15–20 ml, joka haihdutettiin pienempään tilavuuteen rotavaporilla. Väkevempiä hakkeiden esikäsittelyliuoksia ja mustalipeitä otettiin sopivaksi arvioitu määrä, eikä liuoksen haihdutus pienempään

tilavuuteen ollut tarpeen. Tutkittavan liuoksen pH laskettiin 0,5 M rikkihapolla arvoon 3,5. Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin heneikosaanihappoa sisäiseksi standardiksi ja 2 ml metyyli-*tert*-butyylietteriä (MTBE). Tehokkaan ravistelun jälkeen näyte sentrifugoitiin ja orgaaninen faasi pipetoitiin eri koeputkeen. Kyseinen MTBE-uutto toistettiin ilman standardilisäystä vielä kaksi kertaa, minkä jälkeen yhdistetty orgaaninen faasi haihdutettiin kuiviin typpivirtauksella. Kuiviin näytteisiin lisättiin Regisilsilylointireagenssia ja mahdollisesti pyridiiniä, jotta kaikki analyytit liukenisivat. Derivatisaation annettiin tapahtua lämpökaapissa (70 °C) yhden tunnin ajan. Silyloiduista näytteistä tunnistettiin yhdisteet GC/MSD-menetelmällä käyttäen spektrikirjastoa (Wiley 7n) ja ne kvantifioitiin käyttämällä GC/FID-menetelmää. Kummallakin laitteella käytetty kaasukromatografimetodi on esitetty taulukossa 7. Holmbom *et al.* /50/ ovat todenneet silyloitujen uuteaineiden responssikertoimien olevan hyvin lähellä arvoa yksi, joten erillinen uuteaineiden responssikertoimien määrittäminen ei ollut tarpeen.

*Taulukko 7.* Esikäsitelyliuosten ja mustalipeiden uuteaineiden yksittäismäärittämiseen käytetty kromatografinen menetelmä.

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Kolonne                   | RTX-5, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm  |
| Kolonnin lämpötilaohjelma | 1,5 min 100 °C,<br>6 °C/min 100 °C → 180 °C,<br>4 °C/min 180 °C → 280 °C,<br>20 min 280 °C, yht. 59,83 min |
| Injektorin lämpötila      | 290 °C   |
| Detektorin lämpötila      | 300 °C   |
| Kantokaasu                | 1,2 ml/min N <sub>2</sub>  |

Tutkittaessa hakkeiden uuteainemääriä osa esikäsitellystä hakkeesta jauhettiin huolellisen kuivauksen jälkeen. Vertailun vuoksi tehtiin myös käsittelemättömästä hakkeesta jauhetta. Puujauheiden kuivuus varmistettiin pitämällä niitä muutama päivä kylmäkuivurissa. Kuivaa puujauhetta punnittiin uuttosukkaan 2,9–4,5 g, peitettiin asetonin kastetulla pumpulilla ja Soxhlet-utettiin 150 millilitralla asetonia neljän tunnin ajan. Sisäisinä standardeina, jotka lisättiin asetonin ennen uuttoa, käytettiin koivujauheelle heneikosaanihappoa ja kolesteryyliheptadekanoaattia sekä havujauheelle lisäksi

betulinolia. Uuton jälkeen asetoni haihdutettiin pois rotavaporilla ja näytekomponentit liuotettiin uudelleen kymmeneen millilitraan asetonia. Liuoksesta otettiin 4 ml vapaiden ja 4 ml sitoutuneiden uuteaineiden analyysiin. Kumpikin fraktio haihdutettiin typpi-virtauksella kuiviin. Vapaiden uuteaineiden fraktioon lisättiin suoraan Regisil-silylointireagenssia ja pyridiiniä. Näytteitä pidettiin tunnin ajan 70 °C:n lämpökaapissa, minkä jälkeen silyloidut, jäähtyneet näytteet mitattiin on-column-GC/FID:llä. Näytteiden uuteaineet kvantifioitiin ryhmittäin käyttämällä kullekin ryhmälle sopivaa sisäistä standardia: rasva- ja hartsihapoille heneikosaanihappoa sekä steryyliestereille ja triglyserideille kolesteryyliheptadekanoaattia. Havuhakkeen lignaanit ja sitosterolit voitiin laskea betulinolia käyttäen, mutta koivuhakkeella jouduttiin käyttämään kahta eri standardia. Vapaiden uuteaineiden määrittämisessä käytettiin kolesteryyliheptadekanoaattia ja sitoutuneiden heneikosaanihappoa, koska kolesteryyliheptadekanoaatin kromatogrammi oli sitoutuneiden uuteaineiden kromatogrammeissa hyvin pieni ja hankalasti integroitava. Rasvahappofraktion tarkka retentioaika selvitettiin erillisten palmitiini- ja steariinihappostandardien avulla. Kaikkien ryhmien kvantifioinnissa käytettiin responssikertoimen arvoa yksi.

Hakkeiden sitoutuneiden uuteaineiden kuiviin haihdutettuun fraktioon lisättiin 1,3 ml 90 til-%:seen etanoliin tehtyä 0,5 M kaliumhydroksidiä. Näytteitä pidettiin huolellisen ravistelun jälkeen tunnin ajan lämpökaapissa (70 °C) sitoutuneiden yhdisteiden vapauttamiseksi. Jäähtyneisiin näytteisiin lisättiin 1 ml UHQ-vettä ja säädettiin tutkitavan liuoksen pH arvoon 3,5, kuten esikäsittelyliuosten ja mustalipeiden uuteaine-analyysissä. Jatkokäsittely tapahtui samoin kuin näiden liuosten uuteaineanalyysissä. Silyloidut näytteet määritettiin kuitenkin ainoastaan on-column-GC/FID:llä käyttämällä ryhmämäärittystä, kuten edellä hakkeiden vapaissa uuteaineissa. Taulukossa 8 on esitetty vapaiden ja sitoutuneiden uuteaineiden ryhmämäärittämiin käytetyn kaasukromatografi-metodin muuttajat.

Taulukko 8. Uuteaineiden ryhmämäärittelyyn käytetty kaasukromatografinen menetelmä.

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Kolonne                       | HP-1, 7,5 m × 0,53 mm × 0,15 µm   |
| Kolonniuunin lämpötilaohjelma | 1 min 90 °C<br>12 °C/min 90 °C → 320 °C,<br>10 min 320 °C, yht. 30,17 min |
| Injektorin lämpötilaohjelma   | 0,5 min 90 °C<br>200 °C/min 90 °C → 320 °C                                |
| Detektorin lämpötila          | 320 °C  |
| Kantokaasu                    | 11,6 ml/min N <sub>2</sub>  |

#### 9.4 Molekyylimassajakaumat

Sekä hakkeiden esikäsittelyliuoksista että mustalipeistä määritettiin niiden sisältämän orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumat Jäntti *et al.* /51/ menetelmän mukaisesti HPLC-nestekromatografilla (Watersin 510 pumppu ja automaattinen näytteensyöttäjä 717plus) käyttämällä taitekerroindetektoria (Waters 410 Differential Refractometer). Hakkeiden esikäsittelyliuokset mitattiin laimentamattomina ja mustalipeät laimennettiin UHQ-vedellä suhteessa 1:10. Tutkittava liuos suodatettiin nylonsuodattimella (0,45 µm) näytevialliin, minkä jälkeen se mitattiin käyttäen Jordi Gel GBR 500 -kolonnia (500 mm × 10 mm). Injektointitilavuus oli 50 µl. Ajoliuoksena käytettiin membraanisuodattimella (0,2 µm) suodatettua 0,1 M natriumhydroksidiä virtausnopeudella 2,0 ml/min. Ajoliuoksen lämpötila oli 65 °C ja kolonnin 55 °C. Taitekerroindetektorin lämpötila oli 50 °C ja herkkyys (sensitivity) 128. Kalibroitistandardeina käytettiin kaupallisesti saatavia dekstraaneja DexT2000, DexT70, DexT40 ja DexT10 sekä sellopentaosia ja glukoosia. Standardiliuokset valmistettiin aina kulloinkin käytettävään ajoliuokseen ja suodatettiin nylonsuodattimella (0,45 µm) ennen määrittystä.

#### 9.5 Mustalipeän ligniinipitoisuus

Mustalipeiden osalta tutkittiin esikäsittelyjen vaikutusta sekä Klason-ligniiniin ja happoon liukenevaan ligniiniin että ligniinin absorptiviteettiin. Ligniini saostettiin

mustalipeästä 0,2 M rikkihapolla. Osa saostumasta happohydrolysoitiin standardin TAPPI T222 om-88 mukaisesti happoliukoisen ligniinin ja Klason-ligniinin määrien selvittämiseksi. Absorptiviteetin määrittämiseksi valmistettiin kuivasta saostumasta standardisarja liuottamalla sitä natriumhydroksidiin ja määrittämällä liuosten absorbanssit 280 nm:ssä. Standardisuoran kulmakertoimesta saatiin absorptiviteetti-arvo. Absorptiviteetin korjauskertoimen laskemiseksi määritettiin saostumien hiilihydraattipitoisuudet Ristolaisen /48/ menetelmällä ja tuhkapitoisuudet standardin TAPPI T211 om-93 mukaan. Lopuksi mustalipeitä laimennettiin UHQ-vedellä suhteessa 1:2500 ja ligniini-pitoisuus mitattiin aallonpituudella 280 nm.

### ***9.6 Massan kappaluku ja viskositeetti***

Sulfaattimassojen kappaluku määritettiin standardin TAPPI T 236 om-99 mukaisesti kaliumpermanganaattihapetuksella ja viskositeetti standardin SCAN-CM 15:88 mukaisesti käyttämällä kuparietyleenidiamiinia.

## **10 Puun komponenttien esikäsittelytulokset**

### ***10.1 Hiilihydraattiesikäsittelyjen happomuodostukseen vaikuttavat tekijät***

Käytettäessä esikäsittelykokeissa samanaikaisesti selluloosaa, glukomannaania ja ksylaania esiintyi natriumhydroksidiesikäsittelyliuosten hydroksihappojen analysoinnissa ongelmia. Rinnakkaisnäytteiden välinen toistettavuus oli huono ja sisäisenä standardina käytetyn ksylitolin kromatogrammipiikin pinta-ala vaihteli paljon. Joistakin esikäsittelyliuoksista ei onnistuttu havaitsemaan lainkaan hydroksihappoja, vaikka aiemmissa kokeissa niitä oli todettu runsaasti. Ongelman epäiltiin liittyvän ksylaaniin, joka ilmeisesti pilkkoutui natriumhydroksidissä melko pitkäketjuisiksi ja ioninvaihtoa haittaaviksi oligosakkarideiksi. Glukomannaani aiheutti puolestaan alkalisen esikäsittelyliuoksen hyytymisen hyvin nopeasti liuoksen jäähtyttyä /52/. Esikäsittelyliuosten analyysit oli tehtävä välittömästi käsittelyn jälkeen, muuten luotettava näytteenotto oli mahdotonta.

Taulukkoon 9 on koottu happofraktion yhdisteryhmien yhteenlasketut määrät hiilihydraattiesikäsittelyliuoksissa. Happofraktiossa analysoitiin myös kahden moniarvoisen alkoholin, glyserolin ja inositolin, pitoisuudet. Lähtöaineiden ollessa puhtaita hiilihydraatteja pienensi happi-ilmakehän käyttäminen muodostuvien hydroksihappojen ja haihtuvien rasvahappojen määriä kaikissa tutkituissa tapauksissa. Odotetusti pienimmät happomäärät todettiin matalassa 45 °C:n lämpötilassa.

*Taulukko 9.* Hiilihydraattien (noin 2000 mg) eri esikäsittelyistä määritettyjen yhdisteryhmien määrät (mg) koko esikäsittelyliuoksissa. Esikäsittelylämpötila 65 °C, ellei toisin mainita.

| Yhdisteryhmä           | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | 45 °C, N <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | 45 °C, O <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH |
|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--|
| Monokarboksyylihapot   | 33,6                   | 27,4                   | 59,3                            | 36,1                            | 22,3                                   | 18,6                                   |
| Dikarboksyylihapot     | 1,1                    | 1,3                    | 2,6                             | 2,6                             | 1,7                                    | 1,8                                    |
| Moniarvoiset alkoholit | 0,1                    | 0,3                    | 0,3                             | 0,3                             | 0,2                                    | 0,2                                    |
| Sekalaiset             | 2,4                    | 5,5                    | 5,5                             | 5,5                             | 4,4                                    | 4,0                                    |
| <b>Kaikki yhteensä</b> | <b>37,2</b>            | <b>34,5</b>            | <b>67,7</b>                     | <b>44,5</b>                     | <b>28,6</b>                            | <b>24,6</b>                            |

Taulukkoon 10 on koottu yksittäisten hydroksihappojen ja haihtuvien rasvahappojen prosentuaaliset osuudet analysoiduista hapoista. Liitteessä 3 on yhdisteiden määrät koko esikäsittelyliuoksessa. Yhdisteet on ryhmitelty funktionaalisten ryhmien mukaan ja kuhunkin ryhmään kuuluvien yhdisteiden osuudet on myös laskettu yhteen. Käytetyllä GC/FID-metodilla ei pystytty täysin erotettamaan anhydro- ja ksyloisosakkariinihappojen kromatogrammipiikkejä, joten ne integroitiin yhdessä ja pitoisuuksien laskennassa käytettiin näiden kahden yhdisteen responssikertoimien keskiarvoa. Sekalaisiin yhdisteisiin laskettiin mukaan kaikki glykolihapon ja β-glukoisosakkariinihapon piikkien välillä esiintyvät tunnistamattomat kromatogrammipiikit. Tämän heterogeenisen ryhmän pitoisuuden laskentaan käytettiin responssikertoimen arvoa yksi.

Taulukko 10. Esikäsittelyolosuhteiden vaikutus haihtuvien rasvahappojen ja hydroksi-  
happojen osuuksiin (% kokonaisyhdistemäärästä). Esikäsittelylämpötila 65 °C, ellei  
toisin mainita.

| Yhdiste / yhdisteryhmä                 | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | 45 °C, N <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | 45 °C, O <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH |
|--|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--|
| <i>Monokarboksyylihapot yhteensä</i>   | 90,1                   | 79,3                   | 87,6                            | 81,4                            | 78,2                                   | 75,7                                   |
| Muurahaishappo                         | 11,8                   | 13,6                   | 13,8                            | 14,3                            | 9,7                                    | 14,4                                   |
| Etikkahappo                            | 4,4                    | 6,2                    | 3,9                             | 5,9                             | 6,5                                    | 8,2                                    |
| Maitohappo                             | 9,2                    | 2,7                    | 8,9                             | 1,4                             | 4,2                                    | 1,2                                    |
| Glykolihappo                           | 3,6                    | 17,4                   | 6,0                             | 18,8                            | 10,2                                   | 18,8                                   |
| 2-Hydroksibutaanihappo                 | 5,3                    | 1,4                    | 5,3                             | 0,4                             | 0,5                                    | 0,1                                    |
| 3-Hydroksipropaanihappo                | 2,3                    | 10,1                   | 3,4                             | 6,2                             | 4,4                                    | 4,6                                    |
| 4-Hydroksibutaanihappo                 | 0,1                    | 0,4                    | 0,4                             | 0,1                             | 0,1                                    | 0,1                                    |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo             | 0,4                    | 0,0                    | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                                    | 0,1                                    |
| Glyseriinihappo                        | 0,6                    | 2,9                    | 0,8                             | 3,4                             | 2,1                                    | 3,7                                    |
| 2-Deoksitronihappo                     | 2,9                    | 11,8                   | 4,7                             | 12,5                            | 12,1                                   | 12,4                                   |
| 3-Deoksitronihappo                     | 2,4                    | 1,2                    | 2,9                             | 1,8                             | 1,6                                    | 1,1                                    |
| Tetronihappo                           | 0,1                    | 1,4                    | 0,2                             | 2,1                             | 0,4                                    | 2,8                                    |
| 3,4-Dideoksipentonihappo               | 3,6                    | 0,0                    | 5,5                             | 0,0                             | 0,3                                    | 0,0                                    |
| Anhydro- &<br>ksyloisosakkariinihapot  | 13,9                   | 2,2                    | 7,7                             | 1,7                             | 5,1                                    | 0,9                                    |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentonihappo | 0,7                    | 0,7                    | 0,8                             | 1,1                             | 1,2                                    | 0,5                                    |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentonihappo    | 2,6                    | 3,1                    | 4,4                             | 7,6                             | 5,3                                    | 4,0                                    |
| α-Glukoisosakkariinihappo              | 8,2                    | 1,3                    | 5,1                             | 1,2                             | 4,1                                    | 0,7                                    |
| β-Glukoisosakkariinihappo              | 18,0                   | 2,9                    | 13,7                            | 2,8                             | 10,3                                   | 2,1                                    |
| <i>Dikarboksyylihapot yhteensä</i>     | 3,1                    | 3,7                    | 3,8                             | 5,8                             | 5,8                                    | 7,3                                    |
| Oksaalihappo                           | 0,0                    | 0,0                    | 0,1                             | 0,1                             | 0,0                                    | 0,0                                    |
| Tartronihappo                          | 0,1                    | 0,1                    | 0,2                             | 0,4                             | 0,2                                    | 0,4                                    |
| Omenahappo                             | 2,2                    | 2,1                    | 2,5                             | 4,1                             | 4,8                                    | 5,8                                    |
| Meripihkahappo                         | 0,2                    | 0,7                    | 0,7                             | 0,7                             | 0,5                                    | 0,6                                    |
| 2-Hydroksiglutaarihappo                | 0,5                    | 0,8                    | 0,4                             | 0,5                             | 0,2                                    | 0,4                                    |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i> | 0,3                    | 0,9                    | 0,4                             | 0,6                             | 0,7                                    | 0,8                                    |
| Glyseroli                              | 0,2                    | 0,7                    | 0,3                             | 0,4                             | 0,6                                    | 0,6                                    |
| Inositoli                              | 0,1                    | 0,2                    | 0,1                             | 0,2                             | 0,1                                    | 0,2                                    |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>             | 6,5                    | 16,1                   | 8,2                             | 12,4                            | 15,4                                   | 16,2                                   |



### 10.1.1 Happi

Monokarboksyylihapot olivat hallitseva yhdisteryhmä (76–90 % tutkituista yhdisteistä) esikäsittelemenetelmästä riippumatta. Happi-ilmakehän käyttäminen pienensi muodostuvien happojen kokonaismäärää luottimesta riippumatta. Hapteen siirtyminen pienensi myös monokarboksyylihappojen suhteellista osuutta ja lisäsi kaikkien muiden aine-ryhmien osuuksia. Suurin lisäys tapahtui sekalaisten yhdisteiden kohdalla. Monokarboksyylihapot painoutuivat happi-ilmakehää käytettäessä hyvin suurelta osin kevyisiin 1–4 hiiliatomia sisältäviin happoihin, jolloin glykoli-, 3-hydroksi-propaani- ja 2-deoksitetronihappojen osuudet korostuivat. Kyseiset hapot ovat tyypillisiä hiilihydraattien pilkkoutumistuotteita hapettavissa alkalisissa olosuhteissa /4/. Selluloosalle ja glukomaannanille tyypillistä peeling-reaktiotuotetta (3,4-dideoksiptonihappoa) ei pystytty tunnistamaan ainoastakaan happi-ilmakehässä tehdyistä esikäsitteilyistä ja ksytaanista vastaavalla mekanismilla lohkeavan 2-hydroksibutaanin määrää oli hyvin pieni. Tyypillisten peeling-reaktioissa muodostuvien happojen (gluko- ja ksyloisosakkariinihapon sekä maitohapon) absoluuttiset määrät ja suhteelliset osuudet laskivat huomattavasti hapteen siirryttäessä osoittaen olosuhteiden hapettavuuden ilman etanolilisäystäkin. 2-C-metyyliglyseriinihappo on ilmeisesti hapettomissa olosuhteissa stopping-reaktiossa muodostunut pääteryhmä, joka on lohjennut alkalisen hydrolyysin seurauksena. Tetronihapon osuus kymmenkertaistui verrattuna typpi-ilmakehässä tehtyihin esikäsitteilyihin. Ilman etanolia tehdyissä käsittelyissä oli myös erityisesti glyserolin suhteellisen osuuden kasvaminen huomattava.

### 10.1.2 Etanoli

Mikäli esikäsitteilyliuoksessa oli myös etanolia, oli hiilihydraateista muodostuvien yhdisteiden kokonaismäärä suurempi kuin pelkässä natriumhydroksidikäsitteilyssä. Esikäsitteilylämpötilan ollessa 65 °C todettiin pienin kokonaishappomäärä happi-natriumhydroksidiesikäsitteilystä. Sekä typpi- että happi-ilmakehässä etanoli lisäsi dikarboksyylihappojen määriä ja suhteellisia osuuksia. Typpi-ilmakehässä etanoli vähensi monokarboksyylihappojen mutta lisäsi moniarvoisten alkoholien ja sekalaisten yhdisteiden suhteellista osuutta. Happi-ilmakehässä etanoli puolestaan lisäsi hieman

monokarboksyylihappojen suhteellista osuutta. Samalla moniarvoisten alkoholien ja sekalaisten yhdisteiden absoluuttinen määrä ja suhteellinen osuus laskivat hieman. Suurimmat yksittäiset lisäykset etanoli aiheutti typpi-ilmakehässä glykoli-, 4-hydroksibutaani-, 2-deoksitetroni-, 3,4-dideoksipentoni- ja 3-deoksi-*treo*-pentonihappojen sekä meripihkahappojen suhteellisiin osuuksiin. Löwendahl *et al.* /14/ mukaan 2-deoksitetroni- ja 3-deoksitetroni- sekä 3-deoksipentonihappojen muodostumis- mekanismit ovat hallitsevia miedoissa olosuhteissa. Raskaiden, viisi- ja kuusihiilisten monokarboksyylihappojen suhteellinen osuus pieneni typpi-ilmakehässä hieman etanolin vaikutuksesta. Ilman etanolia tärkein muodostuva yhdiste oli  $\beta$ -glukoisosakkariinihappo, mutta alkoholilisäys nosti muurahaishapon pitoisuudeltaan merkittävimmäksi yhdisteeksi pienentäen selvästi isosakkariinihappojen suhteellista osuutta.

Happi-ilmakehää käytettäessä tapahtuivat suurimmat muutokset maito-, 2- ja 4-hydroksibutaani-, 2-*C*-metyyliglyseriini- ja 3-deoksi-*treo*-pentonihappojen sekä dikarboksyylihapoista oksaali-, tartroni- ja omenahappojen suhteellisissa osuuksissa. Nyt etanoli lisäsi suurimolekyylisten monokarboksyylihappojen suhteellista osuutta. Happi-ilmakehässä pitoisuudeltaan suurin yhdiste oli kumpaakin liuosta käytettäessä kuitenkin glykolihappo. Etanolin lisääminen tehosti hapen liukenemista ja paransi hapettavien reaktioiden mahdollisuuksia. Toisaalta esimerkiksi ksylaanille hapettavissa olosuhteissa tärkeän pilkkoutumistuotteen, 3-hydroksipropaanin, määrä laski etanolin läsnäollessa, mikä vahvistaisi etanolin osallistuvan pilkkoutumisreaktioihin hiilihydraatteja stabiloiden.

### 10.1.3 Lämpötila

Lähtöaineet reagoivat selvästi vähiten matalassa 45 °C:n lämpötilassa. Myös monokarboksyylihappojen suhteellinen osuus oli kaikkein pienin kyseisissä etanolinatriumhydroksidiesikäsittelyissä ollen 78,2 % typpi-ilmakehässä ja 75,7 % happi-ilmakehässä. Vastaavasti dikarboksyylihappoja ja sekalaisia yhdisteitä muodostui enemmän. Dikarboksyylihapot, joista erityisesti omenahappo, sekä myös glyseroli muodostuvat ilmeisesti esikäsittelyn alkuvaiheessa helposti liukenevista

hiilihydraattikomponenteista, kuten Niemelä ja Sjöström /16/ ovat todenneet. Monokarboksyylihapporyhmä koostui pääasiassa kevyistä hapoista happi-ilmakehässä vielä typpi-ilmakehää korostuneemmin. Typpikäsittelyissä tärkeimmät komponentit olivat 2-deoksitetroni-,  $\beta$ -glukoisosakkariini- ja glykolihapot eli matala lämpötila näyttäisi ohjaavan reaktioita hapetuksen suuntaan. Happikäsittelyissä glykoli-, muurahais- ja 2-deoksitetronihappoja muodostui eniten. Erot lämpötilassa 65 °C tehtyyn esikäsittelyyn nähden eivät kuitenkaan olleet yhtä suuria kuin typpi-ilmakehässä. Matala lämpötila lisäsi happikäsittelyissä erityisesti etikka-, omena- ja tetronihapon sekä glyserolin suhteellisia osuuksia.

### **10.2 Hiilihydraattiesikäsittelyjen oligosakkaridit**

Hiilihydraattien esikäsittelyliuoksista ei todettu oligosakkarideja G3–G6.

### **10.3 Yksittäisten hiilihydraattimalliaineiden esikäsittelyt**

Selluloosalle ja glukomannaanille tehtiin sekä typpi-natriumhydroksidi- että happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsittelyt, koska haluttiin tutkia esikäsittelyjen vaikutusta sekä tärkeimpään että helpoimmin reagoivaan puun hiilihydraattiin. Taulukossa 11 on yhdisteryhmien todetut määrät sekä analysoitujen yhdisteiden kokonaismäärä eri olosuhteissa ja lähtöaineilla.

Taulukko 11. Glukomannaanin (273,6 mg) ja selluloosan (1200 mg) eri esikäsitteilyistä todettujen yhdisteryhmien määrät (mg) koko esikäsitteilyliuoksissa.

| Yhdisteryhmä                       | Glukomannaani              |                       | Selluloosa                 |                       |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
|                                    | O <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | N <sub>2</sub> , NaOH | O <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | N <sub>2</sub> , NaOH |
| Monokarboksyylihapot               | 13,7                       | 43,0                  | 11,1                       | 26,1                  |
| Dikarboksyylihapot                 | 2,3                        | 2,5                   | 0,2                        | 0,2                   |
| Moniarvoiset alkoholit             | 0,2                        | 0,2                   | 0,1                        | 0,1                   |
| Sekalaiset                         | 8,1                        | 6,9                   | 1,3                        | 1,1                   |
| <b>Yhteensä sekalaisten kanssa</b> | <b>24,2</b>                | <b>52,6</b>           | <b>12,7</b>                | <b>27,5</b>           |

Taulukosta 11 voidaan nähdä selvästi happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitteilyyn hiilihydraatteja suojeleva vaikutus. Sekä selluloosasta että glukomannaanista lohkesi enemmän yhdisteitä typpi-natriumhydroksidiesikäsitteilyssä. Happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitteilyyn jälkeen analyyttejä todettiin kummallakin lähtöaineella vain 46 % siitä määrästä, joka havaittiin muodostuvan typpi-natriumhydroksidiesikäsitteilyssä. Jälkimmäisessä menetelmässä muodostui selvästi enemmän monokarboksyylihappoja muiden yhdisteryhmien määrien pysytellessä lähes samana. Glukomannaani todettiin herkemmin reagoivaksi kuin selluloosa. Tavanomaisessa typpi-natriumhydroksidiesikäsitteilyssä siitä muodostui lähes kaksi kertaa enemmän monokarboksyylihappoja ja yli kymmenen kertaa enemmän dikarboksyylihappoja kuin selluloosasta, vaikka sitä käytettiin lähtöaineena vain noin neljännes selluloosan määrästä. Happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitteilyssä monokarboksyylihappoja muodostui kummastakin lähtöaineesta suunnilleen yhtä paljon mutta dikarboksyylihappoja glukomannaanista selvästi enemmän. Taulukossa 12 on esikäsitteilyliuoksista analysoitujen yhdisteiden suhteelliset osuudet. Määritetyt absoluuttiset määrät on esitetty liitteessä 4.

Taulukko 12. Glukomannaanin ja selluloosan eri esikäsittelyissä todettujen yhdisteiden osuus happofraktiosta (% kokonaisyhdistemäärästä).

| Yhdiste / yhdisteryhmä                 | Glukomannaani              |                       | Selluloosa                 |                       |
|--|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
|  | O <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | N <sub>2</sub> , NaOH | O <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | N <sub>2</sub> , NaOH |
| <i>Monokarboksyylihapot yhteensä</i>   | 56,4                       | 81,8                  | 87,2                       | 94,8                  |
| Muurahaishappo                         | 13,3                       | 8,8                   | 18,4                       | 11,3                  |
| Etikkahappo                            | 6,8                        | 4,1                   | 7,5                        | 3,6                   |
| Maitohappo                             | 2,7                        | 13,6                  | 1,3                        | 3,0                   |
| Glykolihappo                           | 12,4                       | 5,9                   | 16,2                       | 6,5                   |
| 2-Hydroksibutaanihappo                 | 1,0                        | 0,6                   | 0,6                        | 10,2                  |
| 3-Hydroksipropanihappo                 | 0,3                        | 0,2                   | 6,4                        | 7,2                   |
| 4-Hydroksibutaanihappo                 | 0,3                        | 0,6                   | 0,5                        | 0,3                   |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo             | 0,0                        | 0,3                   | 0,0                        | 0,2                   |
| Glyseriinihappo                        | 3,3                        | 0,7                   | 1,0                        | 0,1                   |
| 2-Deoksitronihappo                     | 0,2                        | 2,3                   | 11,5                       | 2,9                   |
| 3-Deoksitronihappo                     | 8,8                        | 7,5                   | 2,1                        | 3,2                   |
| Tetronihappo                           | 3,1                        | 0,2                   | 0,2                        | 0,0                   |
| 3,4-Dideoksipentonihappo               | 0,3                        | 3,6                   | 0,0                        | 1,4                   |
| Anhydro- ja ksyloisosakkariinihapot    | 0,4                        | 3,9                   | 2,6                        | 28,4                  |
| 3-Deoksi-erythro-pentonihappo          | 0,5                        | 0,8                   | 1,9                        | 0,5                   |
| 3-Deoksi-treo-pentonihappo             | 1,6                        | 3,1                   | 12,4                       | 2,7                   |
| α-Glukoisosakkariinihappo              | 0,3                        | 6,3                   | 1,6                        | 4,8                   |
| β-Glukoisosakkariinihappo              | 1,1                        | 19,3                  | 3,0                        | 8,5                   |
| <i>Dikarboksyylihapot yhteensä</i>     | 9,5                        | 4,8                   | 1,8                        | 0,8                   |
| Oksaalihappo                           | 1,0                        | 0,3                   | 0,3                        | 0,1                   |
| Tartronihappo                          | 0,7                        | 0,4                   | 0,6                        | 0,2                   |
| Omenahappo                             | 6,7                        | 3,4                   | 0,6                        | 0,1                   |
| Meripihkahappo                         | 1,2                        | 0,7                   | 0,3                        | 0,2                   |
| 2-Hydroksiglutariinihappo              | 0,0                        | 0,0                   | 0,0                        | 0,2                   |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i> | 0,8                        | 0,3                   | 0,8                        | 0,2                   |
| Glyseroli                              | 0,8                        | 0,3                   | 0,8                        | 0,2                   |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>             | 33,3                       | 13,1                  | 10,3                       | 4,2                   |

Inositolia ei todettu yhdestäkään selluloosan tai glukomannaanin esikäsittelyliuoksesta, joten se jätettiin taulukosta 12 pois. Selluloosalla oli monokarboksyylihappojen osuus kummassakin esikäsittelymenetelmässä hallitseva. Happi-ilmakehää käytettäessä kasvoi tyypillisten hapettumistuotteiden, muurahais-, glykoli-, glyseriini- ja 2-deoksitetronihappojen, suhteellinen osuus huomattavaksi. Vastaavasti tyypillisten peelingreaktiotuotteiden, kuten maito-, 3,4-dideoksipentoni- ja glukoisosakkariinihappojen, määrä väheni huomattavasti. Dikarboksyylihappojen ja glyserolin määrät kasvoivat, vaikka siirtyminen happi-ilmakehään pääsääntöisesti vähensi muodostuvien happojen määrää.

Myös glukomannaanille pätevät selluloosan kohdalla esitetyt hapetustuotteisiin liittyvät havainnot. Glukomannaanilla monokarboksyylihappojen osuus ei kuitenkaan ollut yhtä hallitseva ja erityisesti happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsittelyssä dikarboksyylihappoja ja sekalaisia yhdisteitä muodostui huomattavia määriä. Dikarboksyylihapoista erityisesti omenahapon suhteellinen osuus kasvoi hapettavissa olosuhteissa. Kummallakin lähtöaineella kevyempien 1–4-hiilisten monokarboksyylihappojen osuus oli noin puolet kaikista hapoista typpi-ilmakehässä ja raskaampien 5–6-hiilisten selluloosalla 46,3 % ja glukomannaanilla 37 %. Hapettavissa olosuhteissa kevyempien happojen osuus korostui edelleen siten, että glukomannaanin reaktiotuotteista vain 4,2 % oli raskaampia monokarboksyylihappoja ja selluloosan 21,4 %.

Ksylaanille tehtiin typpi-natriumhydroksidiesikäsittely, koska haluttiin selvittää kyseisen yhdisteen mahdollista vaikutusta hydroksihappojen analyysiongelmiin. Esikäsittelyn yhteydessä havaittiin juuri sen aiheuttavan kyseisiä ongelmia. Ksylaanista todettiin muodostuneen vain pieniä määriä analysoitavia happoja, maito-, glykoli-, 2-hydroksibutaani-, 3-hydroksipropaani-, 3-deoksitetroni- ja ksyloisosakkariinihappoja sekä hieman muurahais- ja etikkahappoa. Sisäisenä standardina käytetyn ksylitolin kromatogrammipiikin pinta-ala vaihteli rinnakkaisnäytteissä paljon, mitä ei selluloosan ja glukomannaanin yksittäiskokeissa havaittu. Ksylaanin esikäsittelyliuoksesta määritettiin monosakkaridit sekä suoraan esikäsittelyliuoksesta että happohydrolysoimalla osa liuoksesta ja analysoimalla muodostuneet monosakkaridit hydrolysaatista. Esikäsittely-

liuoksen suorassa monosakkaridimäärittelyssä todettiin vain pieniä määriä ksylaania. Happohydrolyysi osoitti sen sijaan lähes 40 % lähtöaineesta liuenneen pitkäketjuisina hiilihydraatteina. Lähtöaineessa ollut glukoosiepäpuhtaus oli reagoanut suurelta osin, mutta arabinoosi ja erityisesti ksyloosi ja mannoosi olivat sitä stabiilimpia.

#### 10.4 Uuteaineiden esikäsittelyt

Taulukkoon 13 on koottu uuteaineiden eri esikäsittelyjen jälkeen todetut rasva- ja hartsihapposaannot käytettyihin lähtöainemääriin verrattuna. Vertailusarakkeessa on esikäsittelimättömien lähtöaineiden saannot käytetyllä analyysimenetelmällä. Uuteaineiden analyyseissä oli happi-natriumhydroksidiesikäsittelyn yhteydessä tiettyjä ongelmia, joita ei kyetty ratkaisemaan. Tämän takia tuloksiin tulee siltä osin suhtautua varauksella.

*Taulukko 13.* Uuteaineiden saannot esikäsittelyjen jälkeen (% hapoista) käytettyihin lähtöainemääriin verrattuna. Vertailunäyte edustaa esikäsittelimätöntä lähtöainetta.

| Yhdisteryhmä | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Vertailu |
|--------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| Rasvahapot   | 66                     | 51                     | 64                          | 61                          | 65       |
| Hartsihapot  | 62                     | 34                     | 63                          | 62                          | 61       |

Kuten taulukosta 13 voidaan havaita, eivät esikäsittelyt vaikuttaneet merkittävästi rasva- tai hartsihappojen määrään, lukuunottamatta ehkä happi-natriumhydroksidiesikäsittelyä. Taulukkoon 14 on koottu esikäsittelyliuoksista todettujen tärkeimpien yksittäisten rasva- ja hartsihappojen osuudet uuteainefraktion kokonaismäärästä. Liitteessä 5 on esitetty näiden yhdisteiden rakennekaavat. Useimpien yksittäisten yhdisteiden kohdalla oli ero vertailunäytteeseen pieni. Typpi-natriumhydroksidiesikäsittelyn todettiin vähentävän dehydrodehydroabietiinihapon osuutta. Etanoli näytti aiheuttavan öljyhapon reagoinnin typpi-ilmakehässä linolihapoksi. Happi-ilmakehää käytettäessä huomattavin muutos tapahtui hartsihappojen kohdalla. Happi-natriumhydroksidiesikäsittely vähensi palustriini-, abietiini- ja neoabietiinihappojen määrää jopa 70 %. Aiemminkin on todettu, että konjugoituja kaksoissidoksia sisältävät yhdisteet ovat herkempiä isomeroitumiselle ja

hapettumiselle kuin pimaraani-tyyppiset hartsihapot /4/. Dehydroabietiinihapon suhteellinen osuus lisääntyi happi-ilmakehässä. Ilmeisesti lähtöaineissa olleet tunnistamattomat yhdisteet isomeroituvat esikäsittelyn vaikutuksesta. Etanolin vaikutuksesta rasvahappojen määrä pieneni happi-ilmakehässä hieman vertailunäytteeseen nähden.

*Taulukko 14.* Uuteaineiden esikäsittelyistä määritettyjen yhdisteiden osuudet (% uuteaineiden kokonaismäärästä).

| Yhdiste / yhdisteryhmä       | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Vertailu |
|------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| <i>Rasvahapot yhteensä</i>   | 50,5                   | 59,4                   | 50,1                        | 48,4                        | 49,8     |
| Margariinihappo              | 0,2                    | 0,3                    | 0,2                         | 0,2                         | 0,3      |
| Linolinihappo                | 34,9                   | 36,5                   | 36,4                        | 34,3                        | 34,8     |
| Öljyhappo                    | 11,7                   | 16,9                   | 9,6                         | 10,6                        | 10,8     |
| Steariinihappo               | 2,1                    | 2,4                    | 2,0                         | 2,1                         | 2,1      |
| Beheeni-happo                | 1,6                    | 3,3                    | 1,9                         | 1,2                         | 1,8      |
| <i>Hartsihapot yhteensä</i>  | 49,5                   | 40,6                   | 49,9                        | 51,6                        | 50,2     |
| Pimaarihappo                 | 1,3                    | 1,7                    | 1,2                         | 1,2                         | 1,2      |
| Sandrakopimaarihappo         | 0,5                    | 0,5                    | 0,4                         | 0,5                         | 0,5      |
| Isopimaarihappo              | 2,3                    | 2,9                    | 2,3                         | 2,3                         | 2,3      |
| Paluistriinihappo            | 7,3                    | 4,3                    | 7,2                         | 8,0                         | 6,9      |
| Dehydroabietiinihappo        | 14,9                   | 22,9                   | 14,7                        | 15,4                        | 15,3     |
| Abietiinihappo               | 21,7                   | 6,4                    | 22,1                        | 22,4                        | 22,3     |
| Dehydrodehydroabietiinihappo | 0,3                    | 1,4                    | 0,9                         | 0,7                         | 0,8      |
| Neoabietiinihappo            | 1,2                    | 0,5                    | 1,1                         | 1,1                         | 0,9      |

## 11 Havuhakkeen esikäsittelytulokset

### 11.1 Hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot

Taulukkoon 15 on koottu havuhakkeen esikäsittelyliuoksista analysoitujen happoryhmien pitoisuudet. Pienimmät happopitoisuudet mitattiin typpi-natriumhydroksidiesikäsittelyn jälkeen. Etanolin käyttö lisäsi happojen muodostumista. Näennäinen muutos saattoi



johtua etanolilisätyn käsittelyliuoksen suuremmasta haihtumisesta hakkeen erotusvaiheessa. Monokarboksyylihapot olivat kaikissa esikäsittelyissä hyvin hallitseva yhdisteryhmä, ja etanolin käyttö lisäsi niiden pitoisuutta kummassakin ilmakehässä. Myös happi lisäsi näiden yhdisteiden muodostumista käytetystä liuksesta riippumatta. Sama suuntaus oli nähtävissä dikarboksyylihapoilla ja sekalaisilla yhdisteillä.

*Taulukko 15.* Havuhakkeen esikäsittelyliuoksista happofraktiossa analysoitujen yhdisteryhmien pitoisuudet (mg/l).

| Yhdisteryhmä                       | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Monokarboksyylihapot               | 1469,5                 | 1579,4                 | 1624,2                      | 1868,7                      |
| Dikarboksyylihapot                 | 26,2                   | 51,5                   | 33,2                        | 80,3                        |
| Moniarvoiset alkoholit             | 50,2                   | 60,1                   | 63,0                        | 56,2                        |
| Sekalaiset                         | 67,4                   | 91,8                   | 85,9                        | 108,0                       |
| <b>Yhteensä sekalaisien kanssa</b> | <b>1613,3</b>          | <b>1782,8</b>          | <b>1806,3</b>               | <b>2113,2</b>               |

Taulukossa 16 on esitetty yksittäisten yhdisteiden prosenttiosuudet happofraktiossa analysoiduista yhdisteistä havuhakkeen esikäsittelyliuoksissa. Liitteessä 6 on näille yhdisteille mitatut pitoisuudet. Monokarboksyylihappojen hallitseva vaikutus johtui etikkahaposta, jota todettiin esiintyvän huomattavissa määrin kaikissa esikäsittelyliuoksissa. Hiilihydraattien esikäsittelykokeissa vastaavaa ei havaittu, koska helposti irtoavat asetyyliryhmät olivat suurelta osin poistuneet käytetyistä malliaineista jo niiden eristämisen vaiheessa. Kuten hiilihydraattien kokeissa, myöskään nyt ei happikäsittelyn jälkeen todettu lainkaan 3,4-dideoksipentoni-happoa. Inositolin luotettava tunnistaminen osoittautui mahdottomaksi, joten sitä ei kvantifioitu.

Taulukko 16. Havuhakkeen esikäsittelyliuosten happofraktion koostumus (% kokonaisyhdistemäärästä).

| Yhdiste / yhdisteryhmä                  | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Monokarboksyylihapot yhteensä</i>    | 91,1                   | 88,7                   | 89,8                        | 88,5                        |
| Muurahaihappo                           | 4,9                    | 8,3                    | 7,0                         | 10,6                        |
| Etikkahappo                             | 73,7                   | 64,5                   | 64,1                        | 54,3                        |
| Maitohappo                              | 1,2                    | 0,4                    | 1,4                         | 0,6                         |
| Glykoli happo                           | 2,5                    | 6,3                    | 2,9                         | 7,8                         |
| 2-Hydroksibutaanihappo                  | 0,5                    | 0,1                    | 0,6                         | 0,1                         |
| 3-Hydroksipropanihappo                  | 0,3                    | 0,6                    | 0,4                         | 0,6                         |
| 4-Hydroksibutaanihappo                  | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                         | 0,2                         |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo              | < 0,1                  | < 0,1                  | 0,1                         | < 0,1                       |
| Glyseriinihappo                         | 0,3                    | 1,2                    | 0,3                         | 1,2                         |
| 2-Deoksitronihappo                      | 0,3                    | 0,2                    | 0,2                         | 0,4                         |
| 3-Deoksitronihappo                      | 0,8                    | 2,6                    | 1,2                         | 3,4                         |
| Tetronihappo                            | < 0,1                  | 0,1                    | < 0,1                       | 0,2                         |
| 3,4-Dideoksipentoni happo               | 0,5                    | 0,0                    | 1,1                         | 0,0                         |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot      | 1,0                    | 0,4                    | 1,1                         | 0,5                         |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentoni happo | 0,3                    | 0,4                    | 0,4                         | 0,9                         |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentoni happo    | 1,0                    | 1,3                    | 1,5                         | 4,0                         |
| α-Glukoisosakkariinihappo               | 0,7                    | 0,4                    | 2,0                         | 0,9                         |
| β-Glukoisosakkariinihappo               | 2,9                    | 1,7                    | 5,3                         | 2,8                         |
| <i>Dikarboksyylihapot yhteensä</i>      | 1,6                    | 2,9                    | 1,8                         | 3,8                         |
| Oksaalihappo                            | 0,3                    | 1,0                    | 0,3                         | 1,4                         |
| Tartroni happo                          | 0,2                    | 0,6                    | 0,2                         | 0,9                         |
| Omenahappo                              | 0,6                    | 1,0                    | 0,7                         | 1,3                         |
| Meripihkahappo                          | 0,2                    | 0,3                    | 0,3                         | 0,3                         |
| 2-Hydroksiglutariinihappo               | 0,4                    | 0,0                    | 0,4                         | 0,0                         |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i>  | 3,1                    | 3,4                    | 3,5                         | 2,7                         |
| Glyseroli                               | 3,1                    | 3,4                    | 3,5                         | 2,7                         |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>              | 4,2                    | 5,1                    | 4,8                         | 5,1                         |

### 11.1.1 Hapen vaikutus

Muodostuvien happojen kokonaismäärä oli happikäsittelyissä suurempi kuin typpikäsittelyissä. Dramaattisin ero typpi- ja happikäsittelyjen välillä oli 3,4-dideoksimpentoni- ja 2-hydroksiglutariinihappojen kohdalla, sillä niitä ei pystytty lainkaan havaitsemaan happi-ilmakehäisistä esikäsittelyliuoksista. Etikkahapon suhteellinen osuus oli happi-ilmakehässä lähes kymmenen prosenttiyksikköä pienempi kuin typpi-ilmakehässä ja tyypillisten hapettumistuotteiden osuus oli noin kaksinkertainen. Peeling-reaktiotuotteiden osuus putosi vähän alle puoleen typpi-ilmakehään verrattuna.

### 11.1.2 Etanolin vaikutus

Happi-ilmakehää käytettäessä lähtöaineet hapettuivat tehokkaammin ja tyypillisiä hapettumistuotteita, kuten muurahais-, glykoli- ja glyseriinihappoja, muodostui selvästi enemmän kuin typpi-ilmakehässä. Etanolin lisääminen vahvisti tätä suuntausta edelleen. Käytettäessä esikäsittelyliuoksessa etanolia, havuhakkeesta irtosi jonkin verran enemmän yhdisteitä kuin pelkässä natriumhydroksidikäsittelyssä. Ero oli typpikäsittelyissä noin 10 % ja happikäsittelyissä noin 20 %. Etanolin myötä typpikäsittelyissä lisääntyi myös sekalaisten yhdisteiden osuus, mitä happea käytettäessä ei voitu todeta. Etanolikäsittelyssä lisääntyi varsinkin suurempien monokarboksyylihappojen, kuten viisi- ja kuusihiilisten 3-deoksimpentoni- sekä  $\alpha$ - ja  $\beta$ -glukoisosakkariinihappojen, suhteellinen osuus. Typpi-ilmakehässä etanolilla oli melko pieni vaikutus eri yhdisteryhmien suhteellisiin osuuksiin. Monokarboksyylihappojen suhteellinen osuus pieneni hieman ja vastaavasti moniarvoisten alkoholien ja varsinkin sekalaisten yhdisteiden osuus kasvoi. Muutos oli kuitenkin pieni. Happi-ilmakehää käytettäessä etanoli lisäsi dikarboksyylihappojen ja vähensi moniarvoisten alkoholien suhteellisiä osuuksia.

## 11.2 Uuteaineet

Taulukkoon 17 on koottu havuhakkeiden esikäsittelyliuoksista määritettyjen uuteaineiden pitoisuudet. Etanoli-natriumhydroksidi liuotti selvästi enemmän uuteaineita kuin pelkkä natriumhydroksidi. Esikäsittelyliuoksista todettiin, kumpaakin liuosta käytettäessä, eniten uuteaineita typpi-ilmakehässä tehtyjen käsittelyjen jälkeen.

*Taulukko 17.* Havuhakkeen esikäsittelyliuoksista määritettyjen uuteaineiden pitoisuudet (mg/l). Öljyhappoon on laskettu mukaan pieni määrä linolihappoa.

| Yhdiste                      | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                              | NaOH           | NaOH           | NaOH+EtOH      | NaOH+EtOH      |
| Heksadekaanihappo            | 4,2            | 3,4            | 6,8            | 5,6            |
| Öljyhappo                    | 138,9          | 106,1          | 251,8          | 204,4          |
| Pimaarihappo                 | 19,1           | 20,3           | 29,1           | 23,2           |
| Isopimaarihappo              | 7,8            | 8,1            | 10,8           | 9,8            |
| Dehydroabietiinihappo        | 46,1           | 53,6           | 58,0           | 51,3           |
| Abietiinihappo               | 42,8           | 44,5           | 103,7          | 66,4           |
| Dehydrodehydroabietiinihappo | 1,9            | 1,5            | 1,6            | 1,6            |
| Neoabietiinihappo            | 23,2           | 19,4           | 38,4           | 29,5           |
| <b>Yhteensä</b>              | <b>284,0</b>   | <b>256,9</b>   | <b>500,2</b>   | <b>391,8</b>   |

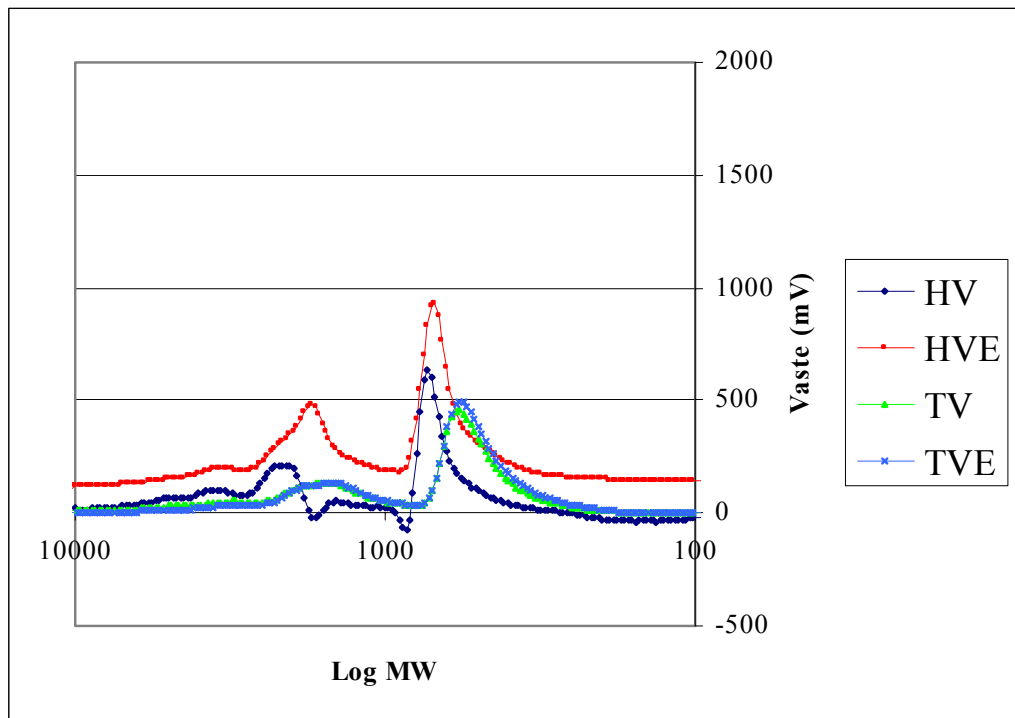
Taulukossa 18 on eri tavoin esikäsitellyistä havuhakkeista todetut uuteaineet. Vertailunäytteenä tutkittiin esikäsittelemätöntä havuhaketta. Uuteaineet saatiin tehokkaimmin poistettua happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitelyllä, toisin kuin esikäsittelyliuosten tulosten (taulukko 17) perusteella oli odotettavissa. Ilmeisesti happi hajottaa uuteaineita siten, että niitä ei todettu esikäsittelyliuoksessa alkuperäisessä muodossaan. Erityisesti sitoutuneiden uuteaineiden määrä putosi happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitelyllä lähes puoleen vertailuarvosta. Liukenemiseen vaikuttivat sekä esikäsitelyissä käytetty ilmakehä että liuos. Vapaiden uuteaineiden kohdalla erot vertailunäytteeseen olivat pienempiä. Niiden liukeneminen riippui lähinnä esikäsitelyliuoksesta.

*Taulukko 18.* Eri tavoin esikäsitellyistä havuhakkeista todettu vapaat ja sitoutuneet (Sit.) uuteaineet (mg/g puuta).

| Yhdisteryhmä    | N <sub>2</sub><br>NaOH |             | O <sub>2</sub><br>NaOH |             | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH |             | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH |             | Ei esi-<br>käsitelyä |             |
|-----------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|----------------------|-------------|
|                 | Vapaat                 | Sit.        | Vapaat                 | Sit.        | Vapaat                      | Sit.        | Vapaat                      | Sit.        | Vapaat               | Sit.        |
| Rasvahapot      | 1,74                   | 2,94        | 1,85                   | 2,73        | 1,07                        | 3,06        | 1,19                        | 2,13        | 0,96                 | 2,78        |
| Hartsihapot     | 0,76                   | 0,97        | 0,61                   | 0,78        | 0,37                        | 0,59        | 0,56                        | 0,81        | 1,08                 | 2,35        |
| Lignaanit       | 0,03                   | 0,12        | 0,04                   | 0,13        | 0,03                        | 0,13        | 0,04                        | 0,13        | 0,05                 | 0,13        |
| Sitosterolit    | 0,08                   | 0,29        | 0,11                   | 0,38        | 0,10                        | 0,43        | 0,11                        | 0,37        | 0,15                 | 0,53        |
| Steryliesterit  | 0,03                   | 0,01        | 0,06                   | <0,01       | 0,14                        | 0,01        | 0,07                        | 0,01        | 0,17                 | 0,01        |
| Triglyseridit   | 0,04                   | 0,00        | 0,06                   | 0,00        | 0,38                        | 0,00        | 0,08                        | 0,00        | 0,48                 | 0,00        |
| <b>Yhteensä</b> | <b>2,68</b>            | <b>4,33</b> | <b>2,73</b>            | <b>4,02</b> | <b>2,09</b>                 | <b>4,22</b> | <b>2,05</b>                 | <b>3,45</b> | <b>2,89</b>          | <b>5,80</b> |

### 11.3 Molekyylimassajakaumat

Kuvassa 19 on havuhakkeen esikäsitelyliuosten orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumat. Analyysitulosta voitiin pitää luotettavana ainoastaan liuotinpiikkiin eli noin molekyylimassaan 100 Da saakka. Molekyylimassajakaumanäytteet määritettiin kolmena eri päivänä, mikä aiheutti tuloksiin pientä hajontaa. Typpi-ilmakehässä käsitellyt näytteet mitattiin yhtenä ja happi-ilmakehän näytteet kummatkin omina päivinä. Happinatriumhydroksidiesikäsitelyyn näyte jouduttiin laimentamaan UHQ-vedellä suhteessa 1:10, kun muut näytteet mitattiin laimentamattomina. Happi-ilmakehää käytettäessä liukeni esikäsitelyliuokseen enemmän yhdisteitä, joiden molekyylimassa oli kuudensadan daltonin paikkeilla, kuten ligniinifragmentit tai oligosakkaridit. Kun happi-ilmakehän esikäsitelyliuoksessa oli etanolia, myös raskaampien, painoltaan noin 2000 Da:n luokkaa olevien yhdisteiden liukeneminen tehostui. Typpi-ilmakehässä tehtyjen esikäsitelyjen jälkeen liuosten molekyylimassajakaumat olivat hyvin toistensa kaltaisia.



*Kuva 19.* Havuhakkeen esikäsitteilyliuosten molekyyli-massajakaumat. HV happi-natriumhydroksidi-, HVE happi-etanoli-natriumhydroksidi-, TV typpi-natriumhydroksidi- ja TVE typpi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitteily.

## 12 Koivuhakkeen esikäsitteilytulokset

### 12.1 Hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot

Taulukkoon 19 on koottu koivuhakkeen esikäsitteilyliuoksista analysoidun happofraktion yhdisteryhmien pitoisuudet. Pienimmät kokonaispitoisuudet mitattiin typpi-natriumhydroksidiesikäsitteilystä, kuten havuhakkeellakin. Typpi-ilmakehässä etanoli lisäsi happojen muodostumista, kun taas hapessa ero oli mitätön. Eri esikäsitteily-menetelmien väliset erot kokonaishappopitoisuudessa olivat pienemmät kuin havuhakkeella. Monokarboksyylihappojen osuus oli hallitseva ja etanolin käyttö lisäsi niiden määrää entisestään. Sekä happi että etanoli lisäsivät dikarboksyylihappojen, moniarvoisten alkoholien ja sekalaisten yhdisteiden muodostumista. Mono- ja dikarboksyyli-

happoja muodostui enemmän kuin vastaavissa havuhakkeen esikäsitelyissä, muita yhdisteryhmiä puolestaan tätä vähemmän.

*Taulukko 19.* Koivuhakkeen esikäsitelyliuoksista analysoitujen yhdisteryhmien pitoisuudet (mg/l).

| <b>Yhdisteryhmä</b>                | <b>N<sub>2</sub><br/>NaOH</b> | <b>O<sub>2</sub><br/>NaOH</b> | <b>N<sub>2</sub><br/>NaOH+EtOH</b> | <b>O<sub>2</sub><br/>NaOH+EtOH</b> |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Monokarboksylihapot                | 3999,0                        | 4351,8                        | 4270,8                             | 4320,9                             |
| Dikarboksylihapot                  | 36,4                          | 60,9                          | 40,9                               | 90,8                               |
| Moniarvoiset alkoholit             | 44,3                          | 46,2                          | 49,1                               | 50,3                               |
| Sekalaiset                         | 47,4                          | 84,4                          | 86,1                               | 118,8                              |
| <b>Yhteensä sekalaisten kanssa</b> | <b>4127,1</b>                 | <b>4543,3</b>                 | <b>4446,8</b>                      | <b>4580,8</b>                      |

Taulukossa 20 on esitetty yksittäisten yhdisteiden prosenttiosuudet happofraktiosta koivuhakkeen esikäsitelyliuoksissa. Liitteessä 7 on näille yhdisteille mitatut pitoisuudet. Monokarboksylihappojen entistä hallitsevampi osuus havuhakekäsitelyihin verrattuna johtui etikkahaposta, jota lehtipuuhakkeesta muodostui merkittävästi /4/. Muodostuvan etikkahapon määrä oli lähes vakio esikäsitelymenetelmästä riippumatta. Happikokeissa ei havuhakkeen tulosten mukaisesti todettu lainkaan 3,4-dideoksipentoni- tai 2-hydroksiglutariinihappoa. Sen sijaan ksylaaniperäisiä reaktiotuotteita, kuten 2-hydroksibutaani- ja 3-hydroksipropaanihappoa, todettiin muodostuvan odotusten mukaisesti enemmän kuin havuhake-esikäsitelyissä.

Taulukko 20. Koivuhakkeen esikäsittelyliuosten happofraktion koostumus (% kokonais-happomäärästä).

| Yhdiste / yhdisteryhmä                  | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Monokarboksyylihapot yhteensä</i>    | 96,9                   | 95,7                   | 96,0                        | 94,4                        |
| Muurahaishappo                          | 1,7                    | 3,0                    | 2,1                         | 4,0                         |
| Etikkahappo                             | 89,7                   | 87,1                   | 86,5                        | 81,6                        |
| Maitohappo                              | 0,9                    | 0,1                    | 0,7                         | 0,3                         |
| Glykoli happo                           | 0,8                    | 2,2                    | 1,1                         | 3,2                         |
| 2-Hydroksibutaanihappo                  | 0,8                    | 0,1                    | 0,8                         | 0,1                         |
| 3-Hydroksipropaniinihappo               | 0,3                    | 0,6                    | 0,6                         | 1,0                         |
| 4-Hydroksibutaanihappo                  | 0,1                    | < 0,1                  | 0,1                         | < 0,1                       |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo              | < 0,1                  | < 0,1                  | < 0,1                       | < 0,1                       |
| Glyseriinihappo                         | 0,2                    | 0,5                    | 0,2                         | 0,6                         |
| 2-Deoksitronihappo                      | 0,4                    | 0,3                    | 0,4                         | 0,5                         |
| 3-Deoksitronihappo                      | 0,1                    | 0,4                    | 0,2                         | 0,5                         |
| Tetronihappo                            | < 0,1                  | 0,1                    | < 0,1                       | 0,2                         |
| 3,4-Dideoksipentoni hapon               | 0,2                    | 0,0                    | 0,2                         | 0,0                         |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot      | 0,8                    | 0,3                    | 1,3                         | 0,3                         |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentoni hapon | < 0,1                  | 0,1                    | 0,1                         | 0,2                         |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentoni hapon    | 0,2                    | 0,7                    | 0,6                         | 1,6                         |
| α-Glukoisosakkariinihappo               | 0,2                    | 0,1                    | 0,4                         | 0,1                         |
| β-Glukoisosakkariinihappo               | 0,5                    | 0,1                    | 0,7                         | 0,2                         |
| <i>Dikarboksyylihapot yhteensä</i>      | 0,9                    | 1,3                    | 0,9                         | 2,0                         |
| Oksaali hapon                           | 0,1                    | 0,4                    | 0,1                         | 0,6                         |
| Tartroni hapon                          | 0,1                    | 0,3                    | 0,1                         | 0,5                         |
| Omenahappo                              | 0,5                    | 0,6                    | 0,5                         | 0,8                         |
| Meripihkahappo                          | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                         | 0,1                         |
| 2-Hydroksiglutariinihappo               | 0,1                    | 0,0                    | 0,1                         | 0,0                         |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i>  | 1,1                    | 1,0                    | 1,1                         | 1,1                         |
| Glyseroli                               | 1,1                    | 1,0                    | 1,1                         | 1,1                         |
| Inositoli                               | < 0,1                  | < 0,1                  | < 0,1                       | < 0,1                       |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>              | 1,1                    | 1,9                    | 1,9                         | 2,6                         |



### 12.1.1 Hapen vaikutus

Muodostuvien happojen kokonaismäärä oli happikäsittelyissä suurempi kuin typpikäsittelyissä. Kuten havuhakkeen esikäsittelyissä, muodostui tyypillisiä hapettumistuotteita happikäsittelyssä noin kaksi kertaa enemmän kuin typpi-ilmakehässä. Tyypillisten peeling-reaktiotuotteiden osuus putosi viidennekseen, kun havuhakkeella muutos oli vain hieman yli 50 %. Happea käytettäessä oli muodostuvien monokarboksylihappojen suhteellinen osuus hieman pienempi kuin typpi-ilmakehässä, mutta ilmakehä ei juurikaan vaikuttanut monokarboksylihappojen jakautumiseen raskaisiin ja kevyisiin happoihin. Sekalaisten yhdisteiden ja dikarboksylihapoista muiden paitsi meripihka- ja 2-hydroksiglutariinihapon osuus lisääntyi hapen vaikutuksesta.

### 12.1.2 Etanolin vaikutus

Happi-ilmakehässä lähtöaineet hapettuivat oletetusti etanolia käytettäessä tehokkaammin ja tyypillisiä hapettumistuotteita, kuten muurahais-, glykoli- ja glyseriinihappoja, muodostui selvästi enemmän kuin typpi-ilmakehässä. Hapettumistuotteita todettiin lähes kolme kertaa enemmän kuin typpi-natriumhydroksidi esikäsittelyssä. Kun esikäsittelyliuoksessa käytettiin myös etanolia, koivuhakkeesta irtosi jonkin verran enemmän yhdisteitä kuin pelkässä natriumhydroksidikäsittelyssä, mutta ero ei ollut niin suuri kuin puhtailla hiilihydraateilla tai havuhakkeella todettiin. Etanoli lisäsi dikarboksylihappojen ja sekalaisten yhdisteiden osuutta. Etanolikäsittelyssä kasvoi varsinkin suurempien monokarboksylihappojen, kuten viisi- ja kuusihilisten 3-deoksipentoni-,  $\alpha$ - ja  $\beta$ -glukoisosakkariinihapon, suhteellinen osuus.

## **12.2 Uuteaineet**

Taulukossa 21 on koivuhakkeen esikäsittelyliuoksista määritettyjen uuteaineiden pitoisuudet. Toisin kuin havupuissa, ei koivussa tavata lainkaan hartsihappoja /4/. Koivuhakkeella uuteaineiden liukeneminen oli tehokkainta happi-etanoli-natriumhydroksidi-esikäsittelyssä. Etanoli tehosti happi-ilmakehän käytön tavoin uuteaineiden liukenemistä.

*Taulukko 21.* Koivuhakkeen esikäsitellyliuoksista määritettyjen uuteaineiden pitoisuudet (mg/l).

| Yhdiste           | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                   | NaOH           | NaOH           | NaOH+EtOH      | NaOH+EtOH      |
| Heksadekaanihappo | 2,0            | 2,6            | 21,9           | 25,7           |
| Linolihappo       | 10,1           | 9,8            | 46,1           | 65,8           |
| Öljyhappo         | 1,4            | 1,3            | 4,2            | 5,9            |
| Eikosaanihappo    | 0,4            | 0,5            | 2,9            | 3,0            |
| <b>Yhteensä</b>   | <b>13,9</b>    | <b>14,2</b>    | <b>75,1</b>    | <b>100,4</b>   |

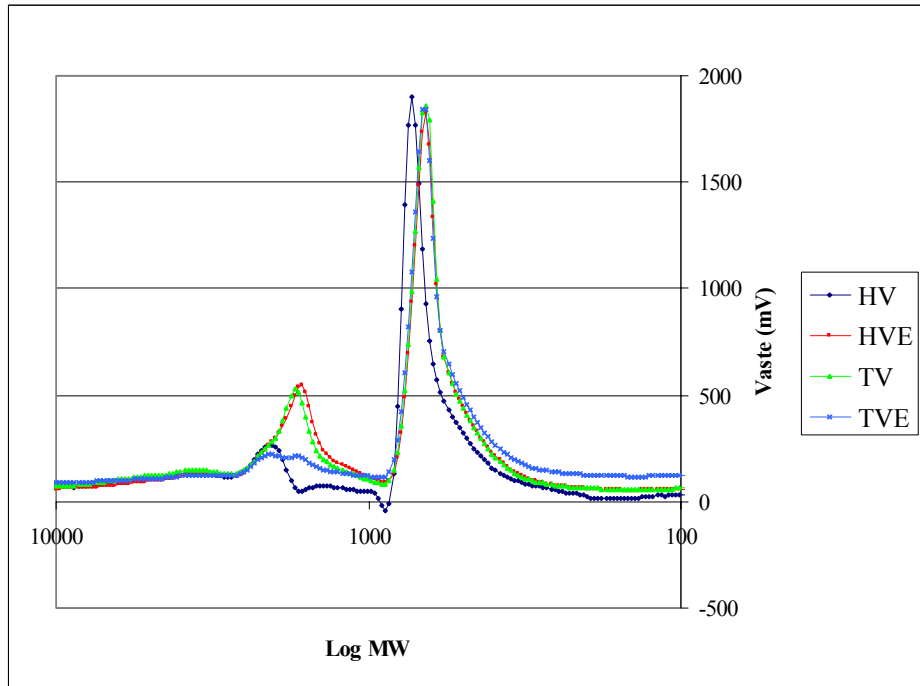
Taulukkoon 22 on koottu esikäsitellystä ja käsittelemättömästä koivuhakkeesta määritetyt uuteainepitoisuudet. Tehokkaimmin uuteaineet saatiin poistettua koivuhakkeesta happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitelyllä, kuten esikäsitellyliuosten analyysitulosten perusteella saattoi odottaa. Vapaista ja sitoutuneista asetoniliukoisista uuteaineista poistui noin 30 %. Käytetyn liuoksen koostumus ei juurikaan vaikuttanut vapaiden uuteaineiden poistumistehokkuuteen. Sen sijaan sitoutuneita uuteaineita etanolipitoinen liuos poisti huomattavasti vesipohjaista tehokkaammin. Happi tehosti, liuksesta riippumatta, uuteaineiden liukenemista puusta.

*Taulukko 22.* Eri tavoin esikäsitellystä koivuhakkeesta todetut vapaat ja sitoutuneet (Sit.) uuteaineet (mg/g puuta).

| Yhdisteryhmä    | N <sub>2</sub> |             | O <sub>2</sub> |             | N <sub>2</sub> |             | O <sub>2</sub> |             | Ei esi-käsittelyä |             |
|-----------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|-------------------|-------------|
|                 | NaOH           |             | NaOH           |             | NaOH+EtOH      |             | NaOH+EtOH      |             |                   |             |
|                 | Vapaat         | Sit.        | Vapaat         | Sit.        | Vapaat         | Sit.        | Vapaat         | Sit.        | Vapaat            | Sit.        |
| Rasvahapot      | 0,76           | 1,88        | 0,76           | 1,65        | 0,61           | 1,48        | 0,46           | 1,40        | 1,09              | 2,10        |
| Hartsihapot     | 0,03           | 0,09        | 0,02           | 0,10        | 0,04           | 0,07        | 0,03           | 0,07        | 0,06              | 0,14        |
| Lignaanit       | 0,03           | 0,11        | 0,03           | 0,09        | 0,03           | 0,12        | 0,02           | 0,10        | 0,12              | 0,12        |
| Sitosterolit    | 0,06           | 0,61        | 0,06           | 0,52        | 0,06           | 0,60        | 0,05           | 0,53        | 0,08              | 0,51        |
| Steryliesterit  | 0,69           | 0,01        | 0,42           | <0,01       | 0,79           | 0,01        | 0,65           | 0,01        | 0,62              | 0,01        |
| Triglyseridit   | 0,32           | <0,01       | 0,20           | <0,01       | 0,36           | 0,01        | 0,28           | <0,01       | 0,23              | <0,01       |
| <b>Yhteensä</b> | <b>1,89</b>    | <b>2,70</b> | <b>1,49</b>    | <b>2,36</b> | <b>1,89</b>    | <b>2,29</b> | <b>1,49</b>    | <b>2,11</b> | <b>2,20</b>       | <b>2,88</b> |

### 12.3 Molekyyli­massajakaumat

Kuvassa 20 on koivuhakkeen esikäsittelyliuosten orgaanisen aineksen molekyylimassa­jakaumat.



*Kuva 20.* Koivuhakkeen esikäsittelyliuosten orgaanisen aineksen molekyylimassa­jakaumat. HV happi-natriumhydroksidi-, HVE happi-etanoli-natriumhydroksidi-, TV typpi-natriumhydroksidi- ja TVE typpi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsittely.

Happi-natriumhydroksidiesikäsittelyn näyte jouduttiin laimentamaan UHQ-vedellä suhteessa 1:10 ja määrittämään eri päivänä kuin muut näytteet. Koivulla esikäsittely­liuokset olivat orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumaltaan melko samanlaisia. Koivuhakkeesta liukeni selvästi havuhaketta enemmän komponentteja, joiden molekyylimassa oli noin 600 Da. Kyseinen molekyylimassa todettiin suurimmalla osalla koivun esikäsittelyliuosten orgaanisesta aineksesta. Sekä happi-etanoli-natriumhydroksidi- että typpi-natriumhydroksidinäytteissä oli myös yhdisteitä, joiden molekyylimassa oli parin­tuhat daltonin luokkaa. Happi-natriumhydroksidiesikäsittelyissä kyseisiä yhdisteitä ei juurikaan todettu, vaan hieman näitä raskaampia (noin 2500 Da) fragmentteja. Typpi-

etanoli-natriumhydroksidiesikäsittelyliuoksissa kyseisiä raskaampia yhdisteitä oli vain pieniä määriä.

## **13 Sulfaattiselluloosakeiton tulokset**

### ***13.1 Havumustalipeiden analyysit***

Eri tavoin esikäsitellyn havuhakkeen mustalipeistä analysoitiin hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot sekä uuteaineet. Lisäksi määritettiin mustalipeän orgaanisen aineksen molekyyli-massajakauma ja tutkittiin esikäsittelyjen vaikutusta mustalipeän ligniinin koostumukseen ja määrään.

#### **13.1.1 Hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot**

Taulukkoon 23 on koottu havuhakkeen mustalipeistä mitattujen yhdisteryhmien pitoisuudet. Kaikilla tutkituilla esikäsittelyillä oli vaikutusta mustalipeän koostumukseen ja muutokset voitiin todeta kaikkien yhdisteryhmien kohdalla. Esikäsittelemättömästä hakkeesta muodostui eniten analyyttejä. Esikäsiteltyjen hakkeiden välillä ei ollut suurtakaan eroa happojen kokonaismäärissä. Happi- ja myös etanolikäsitelyssä hiilihydraatteihin muodostui hapettuneita rakenteita, jotka liukenivat sulfaattiselluloosakeitossa. Dikarboksyylihappoja ja sekalaisia yhdisteitä todettiin muodostuvan käsitelystä hakkeesta vertailuhaketta enemmän. Toisaalta esikäsitellyistä hakkeista muodostui vähemmän monokarboksyylihappoja ja moniarvoisia alkoholeja. Esikäsitelyssä käytetyllä ilmakehällä näyttäisi olleen suurin vaikutus mustalipeän sekalaisen yhdisteiden pitoisuuksiin. Mono- ja dikarboksyylihappojen muodostumiseen vaikuttivat sekä käytetty liuos että ilmakehä.

Taulukko 23. Eri tavoin esikäsitellyn havuhakkeen mustalipeistä määritettyjen yhdisteryhmien pitoisuudet (g/l).

| Yhdisteryhmä                       | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsittelyä |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Monokarboksyylihapot               | 32,4                   | 32,5                   | 32,2                        | 32,3                        | 34,7                  |
| Dikarboksyylihapot                 | 0,8                    | 1,0                    | 0,9                         | 0,8                         | 0,8                   |
| Moniarvoiset alkoholit             | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                         | 0,1                         | 0,3                   |
| Sekalaiset                         | 2,5                    | 3,3                    | 2,9                         | 3,1                         | 2,6                   |
| <b>Yhteensä sekalaisten kanssa</b> | <b>35,8</b>            | <b>36,9</b>            | <b>36,1</b>                 | <b>36,3</b>                 | <b>38,3</b>           |

Taulukossa 24 on esitetty yksittäisten yhdisteiden osuudet havuhakkeen mustalipeiden happofraktiosta. Liitteessä 8 on näille yhdisteille mitatut pitoisuudet. Inositolin luotettava tunnistaminen GC/FID-kromatogrammista osoittautui mahdottomaksi, joten sitä ei kvantifioitu. Esikäsittelemättömän hakkeen mustalipeässä oli suhteessa enemmän monokarboksyylihappoja kuin esikäsiteltyjen hakkeiden mustalipeissä. Ero johtui ensiksi mainitussa tapauksessa muurahais- ja erityisesti etikkahapon suuresta määrästä. Kaikissa mustalipeissä oli monokarboksyylihappojen osuus hallitseva, noin 90 %. Suurimmalle osalle monokarboksyylihappoja ei esikäsitelyissä käytetyllä liuoksella ollut vaikutusta typpi-ilmakehässä mutta happi-ilmakehässä käytetty neste vaikutti reaktioihin. Erityisen selvästi tämä näkyi maito- ja  $\alpha$ -glukoisosakkariinihapossa. Esikäsiteltyjen hakkeiden mustalipeissä monokarboksyylihapot sisälsivät pääsääntöisesti (noin 55 %) 1–4 hiiliatomia, mutta käytettäessä happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsiteltyä haketta oli vastaava luku 58 % ja vertailuhakkeella 64 %.

Taulukko 24. Eri tavoin esikäsitellyn havuhakkeen mustalipeistä määritetyn happo-  
fraktion koostumus (% kokonaisyhdistemäärästä).

| Yhdiste / yhdisteryhmä                 | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsitelyä |
|--|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| <i>Monokarboksyylihapot yhteensä</i>   | 90,4                   | 87,9                   | 89,2                        | 89,0                        | 90,6                 |
| Muurahaishappo                         | 17,8                   | 15,9                   | 17,1                        | 15,9                        | 20,2                 |
| Etikkahappo                            | 2,3                    | 2,8                    | 2,8                         | 5,0                         | 13,2                 |
| Maitohappo                             | 14,8                   | 15,1                   | 14,7                        | 15,6                        | 12,1                 |
| Glykolihappo                           | 6,2                    | 6,3                    | 6,2                         | 6,7                         | 5,4                  |
| 2-Hydroksibutaanihappo                 | 5,4                    | 5,6                    | 5,4                         | 5,7                         | 4,2                  |
| 3-Hydroksipropaanihappo                | < 0,1                  | 0,1                    | 0,1                         | 0,1                         | < 0,1                |
| 4-Hydroksibutaanihappo                 | 0,7                    | 0,7                    | 0,7                         | 0,7                         | 0,6                  |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo             | 1,0                    | 1,0                    | 1,0                         | 1,0                         | 0,8                  |
| Glyseriinihappo                        | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                         | 0,2                         | 0,1                  |
| 2-Deoksitronihappo                     | 1,0                    | 0,9                    | 0,9                         | 0,9                         | 0,8                  |
| 3-Deoksitronihappo                     | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                         | 0,2                         | 0,2                  |
| Tetronihappo                           | < 0,1                  | < 0,1                  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1                |
| 3,4-Dideoksipentonihappo               | 9,8                    | 9,1                    | 9,4                         | 8,7                         | 8,6                  |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot     | 2,8                    | 2,7                    | 2,7                         | 2,7                         | 2,1                  |
| 3-Deoksi-erythro-pentonihappo          | 0,4                    | 0,4                    | 0,4                         | 0,5                         | 0,4                  |
| 3-Deoksi-treo-pentonihappo             | 1,2                    | 1,2                    | 1,1                         | 1,2                         | 1,1                  |
| α-Glukoisosakkariinihappo              | 4,4                    | 4,3                    | 4,5                         | 3,9                         | 3,7                  |
| β-Glukoisosakkariinihappo              | 22,3                   | 21,5                   | 21,9                        | 20,0                        | 17,1                 |
| <i>Dikarboksyylihapot yhteensä</i>     | 2,2                    | 2,6                    | 2,4                         | 2,2                         | 2,0                  |
| Oksaalihappo                           | 0,3                    | 0,4                    | 0,3                         | 0,3                         | 0,3                  |
| Tartronihappo                          | < 0,1                  | 0,1                    | < 0,1                       | 0,1                         | < 0,1                |
| Omenahappo                             | 0,2                    | 0,3                    | 0,2                         | 0,3                         | 0,2                  |
| Meripihkahappo                         | 0,8                    | 1,1                    | 1,0                         | 0,9                         | 0,8                  |
| 2-Hydroksiglutariinihappo              | 0,9                    | 0,8                    | 0,9                         | 0,7                         | 0,7                  |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i> | 0,4                    | 0,4                    | 0,4                         | 0,4                         | 0,7                  |
| Glyseroli                              | 0,4                    | 0,4                    | 0,4                         | 0,4                         | 0,7                  |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>             | 7,1                    | 9,1                    | 8,0                         | 8,4                         | 6,7                  |

### 13.1.2 Uuteaineet

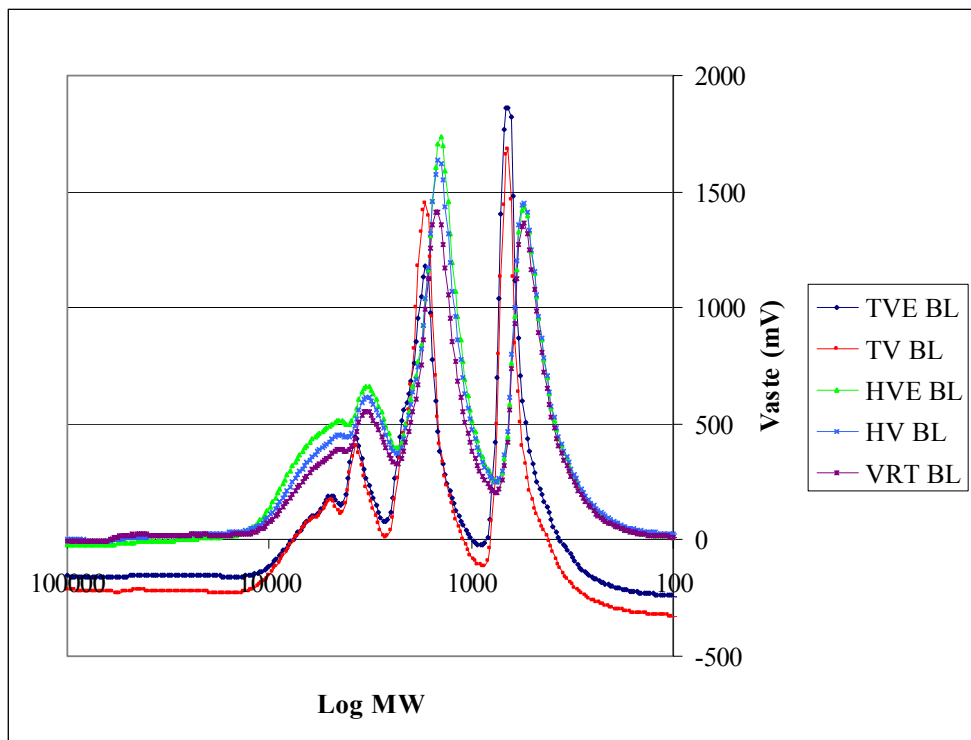
Taulukkoon 25 on koottu havumustalipeistä määritettyjen uuteaineiden pitoisuudet. Esikäsittelemättömän hakkeen mustalipeästä todettiin lähes kolme kertaa enemmän uuteaineita kuin esikäsiteltyjen hakkeiden mustalipeistä. Happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitteilyn jälkeen oli uuteaineiden määrä mustalipeässä pienin. Erityisesti hartsihapot näyttivät poistuneen tällaisella käsittelyllä. Ilmeisesti tämän käsittelyn uuteaineita tehokkaasti poistava vaikutus perustuu sekä hapetukseen että etanolin parempaan uuteaineiden liuotuskykyyn. Typpi-ilmakehässä etanolilisäys heikensi uuteaineiden poistumistehokkuutta, mutta happi-ilmakehässä poistuminen oli tehokasta. Pelkkää natriumhydroksidiesikäsitteilyliuosta käytettäessä ilmakehä ei sen sijaan vaikuttanut uuteaineisiin merkittävästi.

*Taulukko 25.* Eri tavoin esikäsiteltyjen havuhakkeiden mustalipeistä analysoidut uuteaineet (mg/l).

| Yhdiste                      | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsitteilyä |
|------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| Heksadekaanihappo            | 1,3                    | 1,3                    | 0,6                         | 0,7                         | 1,6                    |
| Linolihappo                  | 1,4                    | 1,0                    | 3,1                         | 3,4                         | 7,4                    |
| Öljyhappo                    | 24,0                   | 17,8                   | 14,9                        | 20,5                        | 47,2                   |
| Pimaarihappo                 | 4,0                    | 4,8                    | 5,7                         | 3,4                         | 12,1                   |
| Isopimaarihappo              | 1,5                    | 1,8                    | 2,2                         | 1,5                         | 4,6                    |
| Dehydroabietiinihappo        | 12,2                   | 17,9                   | 14,4                        | 11,1                        | 37,2                   |
| Abietiinihappo               | 7,6                    | 9,1                    | 19,3                        | 8,2                         | 39,2                   |
| Dehydrodehydroabietiinihappo | 1,2                    | 0,7                    | 1,6                         | 0,9                         | 4,2                    |
| Neoabietiinihappo            | 1,7                    | 1,4                    | 3,8                         | 2,2                         | 7,6                    |
| <b>Yhteensä</b>              | <b>54,9</b>            | <b>55,8</b>            | <b>65,5</b>                 | <b>51,9</b>                 | <b>161,1</b>           |

### 13.1.3 Molekyylimassajakaumat

Kuvassa 21 on havumustalipeiden orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumat. Typpi-ilmakehässä esikäsiteltyjen hakkeiden mustalipeät analysoitiin yhtenä päivänä ja loput näytteet seuraavana. Esikäsitteilyt aiheuttivat näkyviä eroja myös mustalipeiden orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumiin. Mustalipeissä todettiin, esikäsitteilyliuoksista poiketen, myös verraten raskaita yhdisteitä, joiden molekyylimassa oli luokkaa 4000 Da. Typpi-ilmakehässä esikäsitellyistä hakkeista liukeni hieman muita näytteitä enemmän kevyitä (alle tuhannen daltonin painoisia) yhdisteitä. Happi-ilmakehässä esikäsitellyistä ja esikäsittelemättömästä hakkeesta lohkesi puolestaan enemmän hieman raskaampia orgaanisia yhdisteitä, joiden paino oli noin 2000 Da. Happi-etanolinatriumhydroksidiesikäsitellyistä hakkeista liukeni tutkituista näytteistä eniten raskaimpia fragmentteja, ilmeisesti ligniiniä.



*Kuva 21.* Eri tavoin esikäsiteltyjen havuhakkeiden mustalipeiden orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumat. HV BL: happi-natriumhydroksidi-, HVE BL: happi-etanolinatriumhydroksidi-, TV BL: typpi-natriumhydroksidi- ja TVE BL: typpi-etanolinatriumhydroksidiesikäsitteily sekä VRT BL: esikäsittelemätön hake.



### 13.1.4 Ligniini

Taulukossa 26 on havumustalipeistä saostettujen ligniinien koostumus.

*Taulukko 26.* Eri tavoin esikäsitellyn havuhakkeen mustalipeistä saostettujen ligniinien koostumus.

| Saostuman<br>komponentti (%) | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsitelyä |
|------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Klason-ligniini              | 64,1                   | 64,4                   | 63,5                        | 62,1                        | 59,4                 |
| Happoon liukeneva ligniini   | 3,0                    | 3,6                    | 3,7                         | 3,8                         | 3,4                  |
| Hiilihydraatit               | 2,8                    | 3,1                    | 2,9                         | 3,1                         | 9,5                  |
| Tuhka                        | 19,0                   | 17,8                   | 18,7                        | 19,5                        | 14,4                 |
| <b>Yhteensä</b>              | <b>88,9</b>            | <b>88,9</b>            | <b>88,8</b>                 | <b>88,5</b>                 | <b>86,7</b>          |

Saostumat eivät olleet absoluuttisen kuivia analyysejä aloitettaessa, joten kokonaisuuteen voidaan lisätä muutama prosentti kosteutta. Esikäsitelyt vaikuttivat merkittävästi saostetun ligniinin hiilihydraattien ja tuhkan määriin. Voidaan todeta, että esikäsitelyt vähensivät hakkeessa olevia hiilihydraatti-ligniinikomplekseja huomattavasti. Ilmiö on todettu aikaisemminkin /35/. Epäorgaanista ainesta oli sen sijaan esikäsitelyjen jälkeen suhteessa enemmän. Toisin kuin voisi odottaa, ei happoon liukenevan pienimolekyylisen ligniinin osuus juurikaan muuttunut esikäsitelyjen vaikutuksesta. Sen sijaan mustalipeään liunneen suurempimolekyylisen Klason-ligniinin osuus kasvoi ollen suurin natriumhydroksidiesikäsitelyjen jälkeen. Esikäsitelyissä käytetty ilmakehä ei vaikuttanut tähän. Ainakin happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitelyyn on todettu /34/ aiheuttavan ligniinin demetyloitumista, joka parantaa ligniinin liukenemistä. Taulukossa 27 on mustalipeään liunneen ligniinin absorptiviteetit korjauskertoimiseen ja korjattu absorptiviteetti aallonpituudella 280 nm mitattuna sekä mustalipeän ligniinipitoisuus.

Taulukko 27. Eri esikäsittelyjen vaikutus havumustalipeän absorptiviteettikertoimiin ja ligniinipitoisuuteen.

| Parametri   | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsittelyä |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Mitattu absorptiviteetti, l g <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>  | 16,68                  | 16,29                  | 14,80                       | 16,48                       | 17,46                 |
| Korjauskerroin  | 1,28                   | 1,26                   | 1,28                        | 1,29                        | 1,13                  |
| Korjattu absorptiviteetti, l g <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> | 21,33                  | 20,59                  | 18,88                       | 21,29                       | 19,80                 |
| Ligniinpitoisuus, g l <sup>-1</sup>                           | 70,0                   | 70,8                   | 79,4                        | 65,5                        | 73,5                  |

Sekä esikäsitellyn että esikäsittelemättömän hakkeen ligniinille määritetyt korjatut absorptiviteetti-arvot olivat jonkin verran pienempiä kuin kirjallisuudessa esitetyt /53/. Esikäsitellyt kasvattivat hieman absorptiviteetin arvoa vertailunäytteeseen nähden. Poikkeuksena oli typpi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitely. Suurempi absorptiviteetti viittaa lisääntyneeseen määrään konjugoituja kaksoissidoksia /54/. Kaksoissidosten muodostuminen on tyypillinen ligniinin reaktio happi-ilmakehää käytettäessä /24/. Esikäsitellyt laskivat mustalipeälle mitattua ligniinipitoisuutta, poikkeuksena taas typpi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitely. Ilmeisesti esikäsitelyissä oli jo liuennut osa ligniinistä, sillä massan kappalukujen perusteella (taulukko 33) esikäsitelyillä saavutettiin parempi ligniinin poistuminen. Todetut muutokset osoittivat, että tutkituilla, verraten miedoilla, esikäsitelyillä pystyttiin vaikuttamaan myös esikäsitelyissä hakkeeseen jäävän ligniinin rakenteeseen.

### 13.2 Koivumustalipeiden analyysit

Eri tavoin esikäsitellyn koivuhakkeen mustalipeistä analysoitiin sekä hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot että uuteaineet. Lisäksi määritettiin mustalipeän orgaanisen aineksen molekyyli-massajakauma ja tutkittiin esikäsitelyjen vaikutusta mustalipeän ligniinin koostumukseen ja määrään.

### 13.2.1 Hydroksihapot ja haihtuvat rasvahapot

Taulukkoon 28 on koottu koivuhakkeen mustalipeistä mitattujen happoaineryhmien pitoisuudet. Koivumustalipeissä esikäsiteltyjen ja käsittelemättömän hakkeen välinen ero oli vielä selvempi kuin havumustalipeillä. Esikäsittelemättömästä hakkeesta muodostui eniten analyyttejä. Happi- ja myös etanolikäsitelyissä hiilihydraatteihin muodostui hapettuneita rakenteita, jotka liukenivat sulfaattiselluloosakeitossa. Esikäsitellyistä hakkeista muodostui käsittelemättömään hakkeeseen verrattuna enemmän dikarboksyylihappoja ja sekalaisia yhdisteitä. Vastaavasti käsitelystä hakkeesta muodostui vähemmän monokarboksyylihappoja ja moniarvoisia alkoholeja kuin käsittelemättömästä hakkeesta, kuten havuhakkeillakin todettiin. Esikäsitelyssä käytetyllä ilmakehällä näytti olevan suurin vaikutus monokarboksyylihappojen ja sekalaisten yhdisteiden muodostumiseen sulfaattiselluloosakeitossa. Dikarboksyylihappojen ja moniarvoisten alkoholien muodostumiseen vaikuttivat puolestaan sekä esikäsitelyissä käytetty liuos että ilmakehä.

*Taulukko 28.* Eri tavoin esikäsiteltyjen koivuhakkeiden mustalipeistä määritettyjen yhdisteryhmien pitoisuudet (g/l).

| Yhdisteryhmä                       | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsitelyä |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Monokarboksyylihapot               | 27,5                   | 25,7                   | 27,1                        | 27,0                        | 36,2                 |
| Dikarboksyylihapot                 | 0,8                    | 0,9                    | 0,9                         | 1,0                         | 0,7                  |
| Moniarvoiset alkoholit             | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                         | 0,1                         | 0,2                  |
| Sekalaiset                         | 2,0                    | 2,1                    | 2,0                         | 2,2                         | 1,8                  |
| <b>Yhteensä sekalaisten kanssa</b> | <b>30,4</b>            | <b>28,7</b>            | <b>30,0</b>                 | <b>30,2</b>                 | <b>38,9</b>          |

Taulukossa 29 on esitetty koivuhakkeen mustalipeiden yksittäisten yhdisteiden osuudet happofraktiosta. Liitteessä 9 on näille yhdisteille mitatut pitoisuudet. Esikäsiteltyjen koivuhakkeiden mustalipeiden välillä oli enemmän eroja kuin mitä todettiin havumustalipeille. Happi-ilmakehässä esikäsiteltyjen hakkeiden mustalipeät erosivat merkittävästi muista mustalipeistä alhaisemman monokarboksyylihappo-osuutensa ja korkeamman dikarboksyylihappo-osuutensa vuoksi. Etanoli esikäsitelyliuoksessa lisäsi osaltaan dikarboksyylihappojen määrää mustalipeässä. Esikäsittelemättömän hakkeen

mustalipeässä oli etikkahaposta johtuen selvästi enemmän monokarboksylihappoja kuin esikäsiteltyjen hakkeiden mustalipeissä. Vertailumustalipeässä monokarboksylihapot painottuivat selvästi (80 %) kevyempiin happoihin, kun taas esikäsiteltyjen hakkeiden mustalipeissä monokarboksylihapoista noin 33 % oli raskaampia happoja. Esikäsitteilyt, joista varsinkin happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitteily, lisäsivät dikarboksylihappojen määrää mustalipeässä ja erityisesti meripihka- ja 2-hydroksiglutariinihappoja muodostui selvästi enemmän esikäsitellyistä hakkeista.

Taulukko 29. Eri tavoin esikäsitellyn koivuhakkeen mustalipeistä määritetyn happo-fraction koostumus (% kokonaisyhdistemäärästä).

| Yhdiste / yhdisteryhmä                 | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsittelyä |
|--|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| <i>Monokarboksyylihapot yhteensä</i>   | 90,6                   | 89,6                   | 90,4                        | 89,4                        | 93,1                  |
| Muurahaishappo                         | 16,5                   | 15,7                   | 16,1                        | 15,3                        | 12,7                  |
| Etikkahappo                            | 11,0                   | 9,0                    | 11,7                        | 11,5                        | 36,6                  |
| Maitohappo                             | 8,3                    | 9,2                    | 8,3                         | 9,2                         | 6,1                   |
| Glykolihappo                           | 4,2                    | 4,5                    | 4,1                         | 4,5                         | 2,9                   |
| 2-Hydroksibutaanihappo                 | 18,1                   | 18,1                   | 17,9                        | 18,2                        | 14,4                  |
| 3-Hydroksipropanihappo                 | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                         | 0,2                         | 0,2                   |
| 4-Hydroksibutaanihappo                 | 0,5                    | 0,5                    | 0,4                         | 0,5                         | 0,3                   |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo             | 0,7                    | 0,7                    | 0,7                         | 0,7                         | 0,4                   |
| Glyseriinihappo                        | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                         | 0,1                         | 0,1                   |
| 2-Deoksitronihappo                     | 0,8                    | 0,8                    | 0,8                         | 0,7                         | 0,6                   |
| 3-Deoksitronihappo                     | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                         | 0,1                         | 0,1                   |
| Tetronihappo                           | < 0,1                  | < 0,1                  | < 0,1                       | < 0,1                       | < 0,1                 |
| 3,4-Dideoksipentonihappo               | 3,3                    | 3,3                    | 3,2                         | 3,3                         | 2,6                   |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot     | 14,9                   | 14,4                   | 15,0                        | 13,6                        | 8,7                   |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentonihappo | 0,2                    | 0,2                    | 0,3                         | 0,2                         | 0,2                   |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentonihappo    | 1,0                    | 1,0                    | 1,0                         | 0,9                         | 0,7                   |
| α-Glukoisosakkariinihappo              | 1,9                    | 2,1                    | 2,0                         | 1,7                         | 1,1                   |
| β-Glukoisosakkariinihappo              | 8,8                    | 9,7                    | 8,5                         | 8,6                         | 5,4                   |
| <i>Dikarboksyylihapot yhteensä</i>     | 2,7                    | 3,0                    | 2,9                         | 3,2                         | 1,7                   |
| Oksaalihappo                           | 0,3                    | 0,4                    | 0,4                         | 0,4                         | 0,2                   |
| Tartronihappo                          | < 0,1                  | < 0,1                  | < 0,1                       | 0,1                         | < 0,1                 |
| Omenahappo                             | 0,5                    | 0,5                    | 0,5                         | 0,5                         | 0,5                   |
| Meripihkahappo                         | 1,0                    | 1,2                    | 1,1                         | 1,2                         | 0,5                   |
| 2-Hydroksiglutariinihappo              | 0,8                    | 0,9                    | 0,8                         | 0,9                         | 0,5                   |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i> | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                         | 0,2                         | 0,5                   |
| Glyseroli                              | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                         | 0,2                         | 0,5                   |
| Inositoli                              | 0,0                    | 0,0                    | 0,0                         | 0,0                         | 0,0                   |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>             | 6,5                    | 7,2                    | 6,5                         | 7,2                         | 4,7                   |

### 13.2.2 Uuteaineet

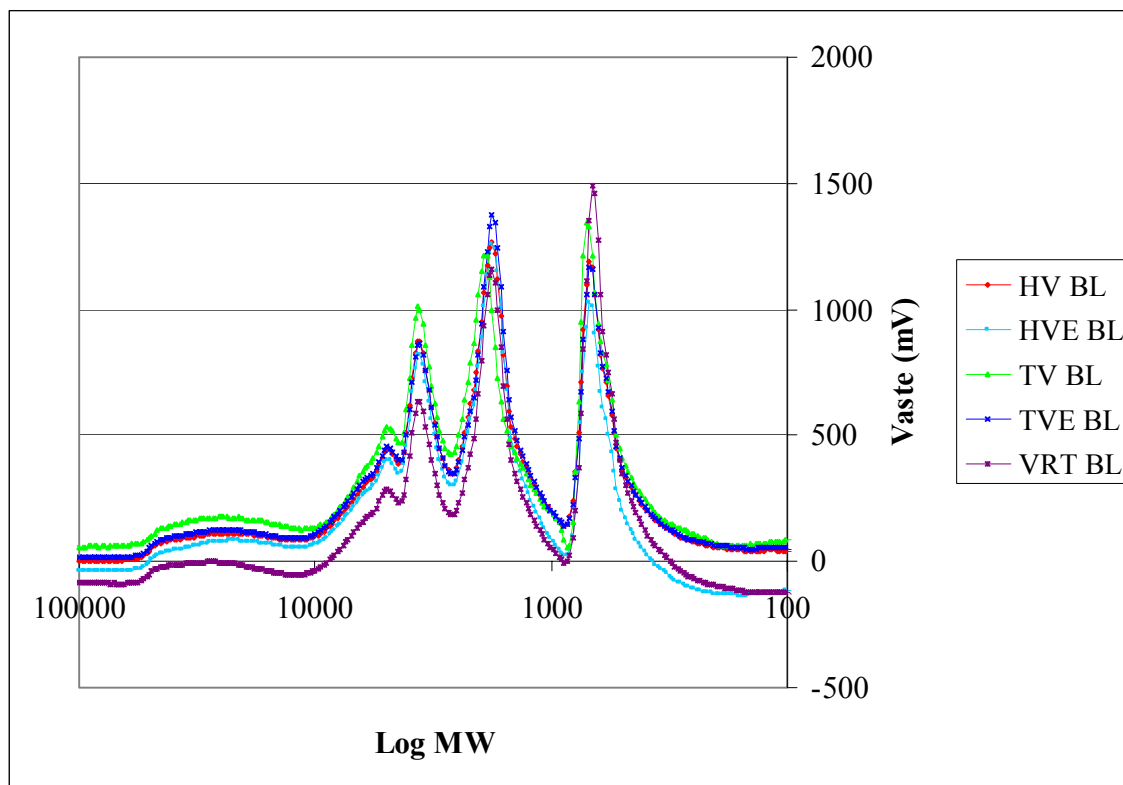
Taulukossa 30 on koivuhakkeiden mustalipeistä analysoitujen uuteaineiden pitoisuudet. Pienimmät pitoisuudet todettiin happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsittelyn jälkeen, kuten havumustalipeistäkin. Hieman yllättäen todettiin suurin uuteaineiden kokonaispitoisuus typpi-natriumhydroksidiesikäsittelyn jälkeen, eikä vertailunäytteestä. Esikäsittelyn aikana oli todennäköisesti tapahtunut ei-analysoitujen yhdisteiden isomeroitumista linolihapoksi, sillä sen pitoisuus oli huomattavan suuri muihin näytteisiin verrattuna. Etanoli tehosti esikäsittelyissä uuteaineiden poistumista ilmakehästä riippumatta. Öljyhappoa ei todettu etanolikäsiteltyjen hakkeiden mustalipeistä lainkaan, mutta natriumhydroksidiesikäsittelyn jälkeen sen pitoisuus oli mustalipeissä suurempi kuin vertailunäytteessä.

*Taulukko 30.* Eri tavoin esikäsiteltyjen koivuhakkeiden mustalipeistä analysoidut uuteaineet (mg/l).

| <b>Yhdiste</b>    | <b>N<sub>2</sub><br/>NaOH</b> | <b>O<sub>2</sub><br/>NaOH</b> | <b>N<sub>2</sub><br/>NaOH+EtOH</b> | <b>O<sub>2</sub><br/>NaOH+EtOH</b> | <b>Ei esi<br/>käsittelyä</b> |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Heksadekaanihappo | 3,8                           | 2,6                           | 1,6                                | 0,9                                | 4,0                          |
| Linolihappo       | 4,7                           | 2,1                           | 2,4                                | 1,9                                | 2,5                          |
| Öljyhappo         | 2,1                           | 1,7                           | 0,0                                | 0,0                                | 1,3                          |
| Eikosaanihappo    | 1,1                           | 1,1                           | 0,8                                | 0,7                                | 1,8                          |
| <b>Yhteensä</b>   | <b>11,7</b>                   | <b>7,5</b>                    | <b>4,8</b>                         | <b>3,5</b>                         | <b>9,6</b>                   |

### 13.2.3 Molekyylimassajakaumat

Kuvassa 22 on eri tavoin esikäsiteltyjen ja esikäsittelemättömän koivuhakkeen mustalipeiden orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumat.



*Kuva 22.* Eri tavoin esikäsiteltyjen koivuhakkeiden mustalipeiden orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumat. HV BL: happi-natrimhydroksidi-, HVE BL: happi-etanolinatriumhydroksidi-, TV BL: typpi-natriumhydroksidi- ja TVE BL: typpi-etanolinatriumhydroksidiesikäsitteily sekä VRT BL: esikäsittelemätön hake.

Typpi-natrimhydroksidiesikäsitellyn koivuhakkeen mustalipeä jouduttiin mittaamaan eri päivänä kuin muut näytteet. Esikäsiteltyjen koivuhakkeiden mustalipeiden orgaanisen aineksen molekyylimassajakaumat olivat toistensa kaltaisia ja vertailunäyte erosi niistä hieman. Kaikissa koivumustalipeissä orgaaninen aines jakautui melko tasaisesti kolmeen osaan: noin 600 Da, noin 2000 Da ja noin 4000 Da. Raskaimpia yhdisteitä oli selvästi enemmän kuin havumustalipeissä. Vertailuhakkeesta liukeni esikäsiteltyjä enemmän kevyempiä (alle 1000 Da:n painoisia) fragmentteja mutta selvästi vähemmän raskaita

komponentteja. Kevyimpiä komponentteja liukeni vähiten happi-etanolinatriumhydroksidiesikäsittelyn jälkeen.

### 13.2.4 Ligniini

Taulukossa 31 on eri tavoin esikäsiteltyjen koivuhakkeiden mustalipeistä happosaostettujen ligniinien koostumus.

*Taulukko 31.* Eri tavoin esikäsiteltyjen koivuhakkeiden mustalipeistä saostettujen ligniinien koostumus.

| Saostuman komponentti (%)  | N <sub>2</sub> NaOH | O <sub>2</sub> NaOH | N <sub>2</sub> NaOH+EtOH | O <sub>2</sub> NaOH+EtOH | Ei esikäsittelyä |
|----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|
| Klason-ligniini            | 51,3                | 50,8                | 52,6                     | 49,1                     | 52,3             |
| Happoon liukeneva ligniini | 17,2                | 22,5                | 17,5                     | 16,2                     | 14,7             |
| Hiilihydraatit             | 14,2                | 17,8                | 14,2                     | 14,9                     | 8,2              |
| Tuhka                      | 5,6                 | 5,2                 | 6,2                      | 5,0                      | 2,9              |
| <b>Yhteensä</b>            | <b>88,3</b>         | <b>96,3</b>         | <b>90,5</b>              | <b>85,2</b>              | <b>78,1</b>      |

Myös koivun ligniinisaostumien kuiva-ainepitoisuudet olivat tasolla 95–96 %. Esikäsitelyillä oli huomattava vaikutus ligniinisaostuman koostumukseen. Ne vaikuttivat merkittävästi happoon liukenevan ligniinin, ligniinin hiilihydraattien ja tuhkan määriin. Esikäsiteltyjen jälkeen oli koivumustalipeässä enemmän pienimolekyylisiä happoon liukenevaa ligniiniä. Sen osuus oli erityisen suuri happi-natriumhydroksidiesikäsittelyn jälkeen. Hapettavat esikäsitelyt lisäävät ligniinin vapaiden fenolisten ryhmien määrää /34/ helpottaen ligniinin pilkkoutumista ja liukenemistä. Esikäsiteltyjen jälkeen todettiin enemmän myös epäorgaanista ainesta. Sen sijaan mustalipeään liunneen suurempi molekyylisen Klason-ligniinin osuus pieneni esikäsitelyiden vaikutuksesta ollen pienin happi-etanolinatriumhydroksidiesikäsittelyjen jälkeen. Pienen poikkeuksen tähän muodosti typpi-etanolinatriumhydroksidiesikäsittely. Taulukossa 32 on mustalipeään liunneen ligniinin absorptiviteetit korjauskertoimineen ja korjattu absorptiviteetti 280 nm aallonpituudella mitattuna sekä mustalipeän ligniinipitoisuus.



*Taulukko 32.* Eri esikäsittelyjen vaikutus koivumustalipeän absorptiviteetikertoimiin ja ligniinipitoisuuteen.

| <b>Parametri</b>   | <b>N<sub>2</sub><br/>NaOH</b> | <b>O<sub>2</sub><br/>NaOH</b> | <b>N<sub>2</sub><br/>NaOH+EtOH</b> | <b>O<sub>2</sub><br/>NaOH+EtOH</b> | <b>Ei esi-<br/>käsittelyä</b> |
|--|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Mitattu absorptiviteetti, 1g <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>  | 16,94                         | 15,84                         | 12,95                              | 16,02                              | 18,40                         |
| Korjauskerroin   | 1,25                          | 1,30                          | 1,26                               | 1,25                               | 1,12                          |
| Korjattu absorptiviteetti, 1g <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> | 21,12                         | 20,57                         | 16,28                              | 20,00                              | 20,70                         |
| Ligniinpitoisuus, g l <sup>-1</sup>                          | 44,4                          | 39,3                          | 50,9                               | 41,2                               | 41,4                          |

Vertailumustalipeän korjattu absorptiviteetti-arvo oli samalla tasolla kirjallisuudessa esitettyjen kanssa /53/. Hapessa tehdyt esikäsittelyt laskivat absorptiviteetin arvoa hieman vertailuarvoon nähden. Tämä johtunee kaksoissidosten vähentyneestä määrästä. Typpi-ilmakehässä tehdyillä esikäsittelyillä oli ristiriitainen vaikutus; kun käytettiin pelkkää natriumhydroksidiä, absorptiviteetti kasvoi, mutta mikäli mukana oli myös etanolia se laski huomattavasti. Typpi-ilmakehässä tehdyt esikäsittelyt näyttivät tehostavan ligniinin liukenemista mustalipeään. Esikäsittelyt happi-ilmakehässä puolestaan vähensivät mustalipeiden ligniinipitoisuutta vertailunäytteeseen nähden. Massan kappalukujen perusteella esikäsittelyt liuottivat jo osan ligniinistä, sillä esikäsittelyjen avulla saavuttiin sulfaattikeitossa huomattavasti alempi kappaluku kuin vertailunäytteellä (taulukko 33).

### **13.3 Massan analyysit**

#### **13.3.1 Kappaluku ja viskositeetti**

Taulukossa 33 on eri tavoin esikäsiteltyjen koivu- ja havuhakkeiden sulfaattimassoille mitatut kappaluvut ja rajaviskositeetit.

Taulukko 33. Eri tavoin esikäsiteltyjen koivu- ja havuhakkeiden sulfaattimassojen kappalu- luvut ja rajaviskositeetit.

| Esikäsitely                | Kappaluku |      | Rajaviskositeetti, cm <sup>3</sup> /g |      |
|----------------------------|-----------|------|---------------------------------------|------|
|                            | Koivu     | Havu | Koivu                                 | Havu |
| N <sub>2</sub> , NaOH      | 18        | 21   | 1273                                  | 1006 |
| O <sub>2</sub> , NaOH      | 19        | 22   | 1184                                  | 961  |
| N <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | 18        | 22   | 1241                                  | 975  |
| O <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | 16        | 21   | 1153                                  | 924  |
| Ei esikäsitelyä            | 28        | 30   | 1461                                  | 1115 |

Kaikki tutkitut esikäsitellyt nopeuttivat koivu- ja havuhakkeiden keittymistä. Samassa ajassa saatiin hake keitettyä samalla alkalimäärällä ja sulfiditeetillä huomattavasti alempaan kappalukuun. Koivuhake delignifioitui merkittävästi havuhaketta helpommin. Suurin ero esikäsittelemättömään hakkeeseen oli happi-etanoli-natriumhydroksidi-esikäsitellyllä koivuhakkeella. Myös muut esikäsitellyt koivumassat erosivat kappalu- lultaan selvästi vertailumassasta mutta olivat keskenään samankaltaisia. Havukeitossa kaikki esikäsitellyt hakkeet keittyivät samassa ajassa 8–9 yksikköä pienempään kappaa- rvoon kuin vertailuhake. Eri esikäsitelymenetelmien välillä ei tässä suhteessa ollut eroja.

Keitettäessä esikäsitellyt hakkeet käsittelemättömän hakkeen kanssa samaan H-tekijään saakka oli niiden massojen viskositeetti alempi kuin vertailumassan. Massojen kappaluku oli kuitenkin huomattavasti alempi kuin vertailumassalla. Samassa tavoitekappa-arvossa esikäsitellyistä hakkeista muodostuvien massojen viskositeetin voidaan arvioida olevan jopa korkeampi kuin vertailukeittojen massojen. Kun koivuhakkeen esikäsitelyissä oli käytetty typpi-ilmakehää, massan viskositeetti oli jonkin verran korkeampi kuin happikäsitellyllä hakkeella. Etanolin käyttö esikäsitelyliuoksissa pienensi massan viskositeettia edelleen hieman. Etanolin viskositeettia alentava vaikutus on havaittu myös organosolv-massoilla /43/. Havuhakkeella erot viskositeetissa esikäsiteltyjen ja vertailunäytteen välillä eivät olleet niin suuria. Myös havuhakkeella sekä happi- ilmakehän että etanolin käyttö esikäsitelyssä laskivat saatavan massan viskositeettia.

### 13.3.2 Saannot

Taulukossa 34 on koivu- ja havuhakkeiden saannot sulfaattiselluloosakeitossa. Massasta määritettiin erikseen sekä kokonaissaanto että lajiteltu saanto ja rejekti.

*Taulukko 34.* Eri tavoin esikäsiteltyjen koivu- ja havuhakkeiden saannot sulfaattiselluloosakeitossa.

| Esikäsitely                | Lajiteltu saanto<br>% hakkeesta |      | Rejekti<br>% hakkeesta |      | Kokonaissaanto<br>% hakkeesta |      |
|----------------------------|---------------------------------|------|------------------------|------|-------------------------------|------|
|                            | Koivu                           | Havu | Koivu                  | Havu | Koivu                         | Havu |
| N <sub>2</sub> , NaOH      | 52,7                            | 45,9 | 0,09                   | 0,19 | 53,9                          | 47,0 |
| O <sub>2</sub> , NaOH      | 53,3                            | 46,0 | 0,01                   | 0,12 | 54,2                          | 47,2 |
| N <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | 53,1                            | 45,2 | 0,06                   | 0,10 | 55,1                          | 46,9 |
| O <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | 53,1                            | 45,0 | 0,03                   | 0,11 | 54,4                          | 47,2 |
| Ei esikäsitelyä            | 52,9                            | 45,6 | 1,57                   | 1,14 | 57,7                          | 50,2 |

Samaan H-tekijään keitetessä ei esikäsitellyistä ja käsittelemättömistä hakkeista saatavien massojen lajiteltujen saantojen välillä ollut merkittävää eroa. Esikäsiteltyjen massojen kappaluku oli kuitenkin huomattavasti alempi. Lisäksi vertailumassan rejektin osuus oli sekä koivu- että havuhakkeella merkittävästi suurempi kuin esikäsiteltyjen hakkeiden massoilla.

## 14 Yhteenveto

Puuhakkeen happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsitelyyn todettiin suojaavan hiilihydraattiketjuja. Etanoli tehosti hapen liukenemistä ja paransi pelkistävien pääte-ryhmien (hemiasetaaliryhmät) reagoitua näitä kemiallisesti stabiileimmiksi aldonihappo-ryhmiksi. Hiilihydraattimalliainien yksittäiskokeilla todettiin esikäsitelymenetelmän vaikuttavan erityisesti glukomannaanin reaktioihin hapettavissa alkalisissa olosuhteissa.

Tutkitut esikäsitelymenetelmät vaikuttivat selvästi sekä koivu- että havuhakkeen kemialliseen koostumukseen ja keitettävyyssominaisuuksiin. Hapettavan, etanolilisätyn esi-

käsittelyn hiilihydraattiketjua suojeleva vaikutus todettiin myös puuhakkeen käsittelyissä. Esikäsittelymenetelmällä saatiin poistettua hakkeessa olevia uuteaineita ja osa ligniinistä. Lisäksi se muokkasi kemiallisesti hakkeeseen jäävää ligniiniä varsinaisessa sulfaattikeitossa helpommin poistuvaksi.

Happi-etanoli-natriumhydroksidiesikäsittelymenetelmä soveltui saantoa parantaen erityisesti koivulle. Esikäsitellyn hakkeen sulfaattikeiton jälkeinen lajiteltu saanto oli alhaisemmallaakin kappaluvulla suurempi kuin vertailumassalla. Tällä tavoin esikäsitellyn hakkeen sulfaattikeitto voidaan tehdä pienempään H-tekijään, mikä samalla suojaa massaa liialliselta viskositeetin alenemiselta. Lisäksi uuteaineet poistuivat koivuhakkeesta parhaiten juuri kyseisellä esikäsittelymenetelmällä.

Myös havuhakkeella tutkittu hapettava alkalinen esikäsittelymenetelmä nopeutti keittymistä ja paransi saantoa sekä helpotti uuteaineiden poistumista. Mikäli esikäsitellyn havuhakkeen sulfaattikeittoa ei optimoida, voi massan viskositeetti laskea hyvin alhaiselle tasolle.

## 15 Kirjallisuusviitteet

---

1. Alén, R., Structure and chemical composition of wood, kirjassa: Stenius, P., (toim.), *Forest Products Chemistry*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Suomi, 2000, s. 11-57.
2. Lundquist, K., Wood, kirjassa: Lin, S.Y. ja Dence, C.W., (toim.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 1992, s. 65-69.
3. Alén, R., Basic chemistry of wood delignification, kirjassa: Stenius, P., (toim.), *Forest Products Chemistry*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Suomi, 2000, s. 58-104.
4. Sjöström, E., *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*, 2. painos, Academic Press, Inc., San Diego, USA, 1993, 293 s.
5. Malinen, R. ja Sjöström, E., Studies on the reactions of carbohydrates during oxygen bleaching. Part V. Degradation of xylose, xylosone, xylo-oligosaccharides and birch xylan, *Pap. Puu* 57(1975)101-102, 107-109, 111-114.
6. Malinen, R. ja Sjöström, E., Studies on the reactions of carbohydrates during oxygen bleaching. Part III. Degradation of cello-oligosaccharides and hydrocellulose, *Pap. Puu*, 55(1973)547-556.
7. Niemelä, K. ja Sjöström, E., The conversion of cellulose into carboxylic acids by a drastic alkali treatment, *Biomass*, 11(1986)215-221.
8. Niemelä, K., Conversion of xylan, starch, and chitin into carboxylic acids by treatment with alkali, *Carbohydr. Res.*, 204(1990)37-49.
9. Yoon, S.-H. ja Labosky Jr., P., Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce. Part II: Delignification kinetics, activation thermodynamics and pulping productivity, *Tappi J.*, 81(4)(1998)145-151.
10. Alén, R. ja Vikkula, A., Formation of lignin monomers during alkaline delignification of softwood, *Holzforschung*, 43(1989)397-400.
11. Gratzl, J.S., Die chemischen Grundlagen der Zellstoffbleiche mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon – ein kurzer Überblick, *Papier*, 46(10A)(1992)V1-V8.
12. Akim, G.L., On the degradation of cellulose in oxygen-bleaching, *Pap. Puu*, 55(1973)389-400.
13. Malinen, R. ja Sjöström, E., Studies on the reactions of carbohydrates during oxygen bleaching. Part I. Oxidative alkaline degradation of cellobiose, *Pap. Puu*, 54(1972)451-468.
14. Löwendahl, L., Petersson, G. ja Samuelson, O., Formation of carboxylic acids by degradation of carbohydrates during kraft cooking of pine, *TAPPI*, 59(9)(1976)118-121.
15. Young, C.S., Laboratoriomateriaali, <http://www.chem.utah.edu/chemistry/classes/labs/chem2340/benzilic/benzilic.htm>, University of Utah, Salt Lake City, USA, 19.1.1999.
16. Niemelä, K. ja Sjöström, E., Alkaline degradation of mannan, *Holzforschung*, 40(1986)9-14.

- 
17. Guay, D.F., Cole, J.W., Fort Jr., R.C., Genco, J.M. ja Hausman, M.C., Mechanisms of oxidative degradation of carbohydrates during oxygen delignification. I. Reaction of methyl- $\beta$ -D-glucopyranoside with photochemically generated hydroxyl radicals, *J. Wood Chem. Technol.*, 20(2000)375-394.
  18. Guay, D.F., Cole, J.W., Fort Jr., R.C., Hausman, M.C., Genco, J.M., Elder, T.J. ja Overly, K.R., Mechanisms of oxidative degradation of carbohydrates during oxygen delignification. II. Reaction of photochemically generated hydroxyl radicals with methyl- $\beta$ -cellobioside, *J. Wood Chem. Technol.*, 21(2001)67-79.
  19. Malinen, R. ja Sjöström, E., Studies on reactions of carbohydrates during oxygen bleaching. Part IV. Degradation of manno-oligosaccharides and mannan, *Pap. Puu* 56(1974)895-896, 899-902, 905-906, 909.
  20. Malinen, R., Sjöström, E. ja Ylijoki, J., Reactions of carbohydrates during oxygen bleaching. Part II. Stability of aldonic acid end groups, *Pap. Puu*, 55(1)(1973)5-7, 10-13.
  21. Yokoyama, T., Matsumoto, Y. ja Meshitsuka, G., Reaction selectivity of active oxygen species produced by an oxygen-alkali oxidation of a phenolic compound, *Proc. 10<sup>th</sup> Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry*, Vol 1., Jokohama, Japani, 7-10.6.1999, s. 214-217.
  22. Yasumoto, M., Matsumoto, Y. ja Ishizu, A., The role of peroxide species in the carbohydrate degradation during oxygen bleaching. 1. Factors influencing the reaction selectivity between carbohydrate and lignin model compounds, *J. Wood Chem. Technol.*, 16(1996)95-107.
  23. Tong, G., Matsumoto, Y. ja Meshitsuka, G., Analysis of progress of oxidation reaction during oxygen-alkali treatment of lignin 2: significance of oxidation reaction of lignin during oxygen delignification, *J. Wood Sci.*, 46(2000)371-375.
  24. Gierer, J. ja Imsgard, F., The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media, *Svensk Papperstidn.*, 80(1977)510-518.
  25. Xu, H. ja Lai, Y.-Z., Reactivity of lignin diphenylmethane model dimers under mild alkali-O<sub>2</sub> conditions, *J. Wood Chem. Technol.*, 17(1997)223-234.
  26. Tong, G., Yokoyama, T., Matsumoto, Y. ja Meshitsuka, G., Analysis of progress of oxidation reaction during oxygen-alkali treatment of lignin 1: method and its application to lignin oxidation, *J. Wood Sci.*, 46(2000)32-39.
  27. Gellerstedt, G., Gustafsson, K. ja Lindfors, E.L., Structural changes in lignin during oxygen bleaching, *Nord. Pulp. Pap. Res. J.*, 3(1)(1986)14-17.
  28. Mallinckrodt Baker, Inc., Sodium Borohydride Material Safety Data Sheet, <http://www.jtbaker.com/msds/s3146.htm>, 11.3.2002.
  29. Allison, R.W. ja Gratzl, J.S., Oxidative pretreatment with hydrogen peroxide prior to alkaline pulping, *J. Wood Chem. Technol.*, 7(1987)285-309.
  30. Samuelson, O., Suppression of undesirable carbohydrate reactions during oxygen bleaching of wood pulp, *Pure & Appl. Chem.*, 55(1983)695-704.

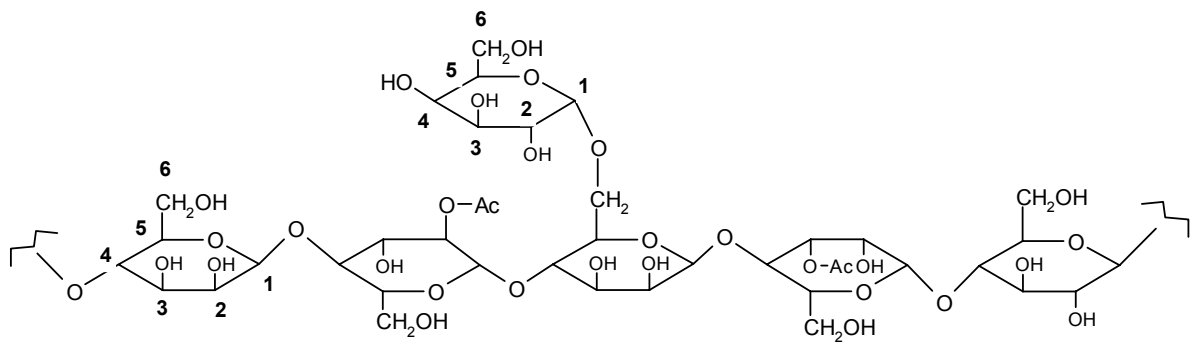
- 
31. Weast, R.C., (toim.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70. painos, CRC Press, USA, 1989 s. B-112.
  32. Vuorinen, T. ja Sjöström, E., The effect of solvent on the oxygen oxidation of polysaccharides, *J. Wood Chem. Technol.*, 2(2)(1982)129-145.
  33. Hagström, C. ja Sjöström, E., Alkaline pulping of oxygen-pretreated pine wood, *J. Wood Chem. Technol.*, 2(1982)431-446.
  34. Hagström-Näsi, C. ja Sjöström, E., Oxidative pretreatment of pine wood prior to alkaline pulping. Part II. Characterization of lignin by spectroscopic methods, *Holzforschung*, 41(1987)39-45.
  35. Hagström-Näsi, C. ja Sjöström, E., Oxidative pretreatment of pine wood prior to alkaline pulping. Part I. Characterization of lignin by chemical analyses and degradative studies, *Holzforschung*, 40(suppl.)(1986)133-138.
  36. Hagström-Näsi, C. ja Sjöström, E., Alkaline oxygen oxidation of dioxane lignin and creosol in aqueous ethanol, *J. Wood Chem. Technol.*, 8(1988)299-311.
  37. Bothe, E., Schuchmann, M.N., Schulte-Frohlinde, D. ja von Sonntag, C., Hydroxyl radical-induced oxidation of ethanol in oxygenated aqueous solutions. A pulse radiolysis and product study, *Z. Naturforsch. Pt. B.*, 38b(1983)212-219.
  38. Schuerch, C., The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling, isolation and fractionation of lignin, *J. Am. Chem. Soc.*, 74(1952)5061-5067.
  39. Sarkanen, K.V., Chemistry of solvent pulping, *Tappi J.*, 73(10)(1990)215-219.
  40. McDonough, T.J., The chemistry of organosolv delignification, *Tappi J.*, 76(8)(1993)186-193.
  41. Alén, R., Formation of aliphatic carboxylic acids from hardwood polysaccharides during alkaline delignification in aqueous alcohols, *Cellul. Chem. Technol.*, 22(1988)443-448.
  42. Yoon, S.-H., Labosky Jr., P. ja Blankenhorn, P.R., Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce, *Tappi J.*, 80(1)(1997)203-210.
  43. Evtuguin, D.V., Deineko, I.P. ja Pascoal Neto, C., Oxygen delignification in aqueous organic solvents media, *Cellul. Chem. Technol.*, 33(1999)103-123.
  44. Evtuguin, D.V., Shatalov, A.A. ja Kostukevich, N.G., Degradation of polysaccharides under conditions of oxygen delignification in organic solvent media, *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symp. on Wood and Pulp Chemistry*, Vol 2, Helsinki, Suomi, 6-9.6.1995, s. 325-330.
  45. Alén, R., Niemelä, K. ja Sjöström, E., Gas-liquid chromatographic separation of hydroxy monocarboxylic acids and dicarboxylic acids on a fused-silica capillary column, *J. Chromatogr.*, 310(1984)273-276.
  46. Niemelä, K., GLC-MS studies on pine kraft black liquors, *Holzforschung*, 42(1988)169-173.
  47. Alén, R. Alifaattisten jäteliuosten sisältämien yleisimpien alifaattisten happojen rakennekaavat ja nimet, julkaisematon raportti, VTT/POV, 29.8.1986, 16 s.
  48. Ristolainen, M., *Analysis of the Organic Material Dissolved during Totally Chlorine-Free Bleaching*, väitöskirja, Research report no 70, Jyväskylän yliopisto, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 1998, 40 s.

- 
49. Alén, R., Jännäri, P. ja Sjöström, E., Gas-liquid chromatographic determination of volatile fatty acids C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, and lactic acid as their benzyl esters on a fused-silica capillary column, *Finn. Chem. Lett.*, 5(1985)190-192.
50. Örsa, F. ja Holmbom, B., A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents, *J. Pulp Pap. Sci.*, 20(1994)J361-J366.
51. Jäntti, S., Knuutinen, J., Alén, R. ja Pallonen, R., Fingerprint analysis of papermaking process waters by HPSEC with differential refractometer index detection, *J. Chromatogr. A*, (lähetetty julkaistavaksi).
52. Davé, V. ja McCarthy, S.P., Review of konjac glucomannan, *J. Environ. Polym. Degr.*, 5(1997)237-241.
53. Feng, Z., *Alkaline Pulping of Non-Wood Feedstocks and Characterization of Black Liquors*, väitöskirja, Research report no 87, Jyväskylän yliopisto, soveltavan kemian osasto, Jyväskylä, 2001, 54 s.
54. Lin, S.Y., Ultraviolet spectrophotometry. Kirjassa: Lin, S.Y. ja Dence, C.W., (toim.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 1992, s. 217-232.
55. Ni, Y., Luentomateriaali, [http://www.unb.ca/web/P&P\\_Centre/che3801/lecture5/](http://www.unb.ca/web/P&P_Centre/che3801/lecture5/), Dr. Jack McKenzie Limerick Pulp and Paper Research and Education Centre, University of New Brunswick, New Brunswick, Kanada, 28.9.2000.
56. CambridgeSoft Corporation, *ChemFinder*, Database and Internet Searching, <http://chemfinder.cambridgesoft.com>, Cambridge, USA, 2002.
57. Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, *Beilstein CrossFire*, Manchester Information & Associated Services, University of Manchester, Englanti.

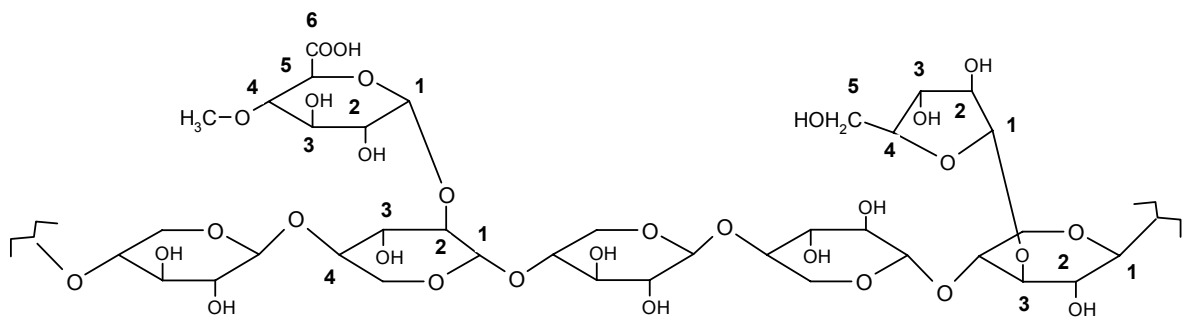


## 16 Liitteet

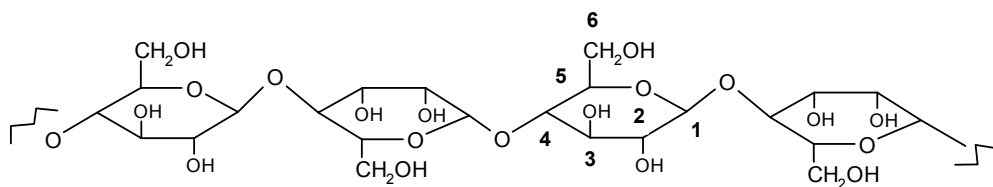
- Liite 1** Havu- ja lehtipuiden hemiselluloosien kemiallinen perusrakenne
- Liite 2** Määritettyjen hydroksihappojen rakennekaavat
- Liite 3** Hiilihydraattiesikäsittelyjen happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden määrät (mg)
- Liite 4** Selluloosan ja glukomannaanin yksittäiskäsittelyjen happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden määrät (mg)
- Liite 5** Määritettyjen uuteaineiden rakennekaavat
- Liite 6** Havuhakkeiden esikäsittelyliuosten happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden pitoisuudet (mg/l)
- Liite 7** Koivuhakkeiden esikäsittelyliuosten happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden pitoisuudet (mg/l)
- Liite 8** Havumustalipeän happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden pitoisuudet (mg/l)
- Liite 9** Koivumustalipeän happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden pitoisuudet (mg/l)



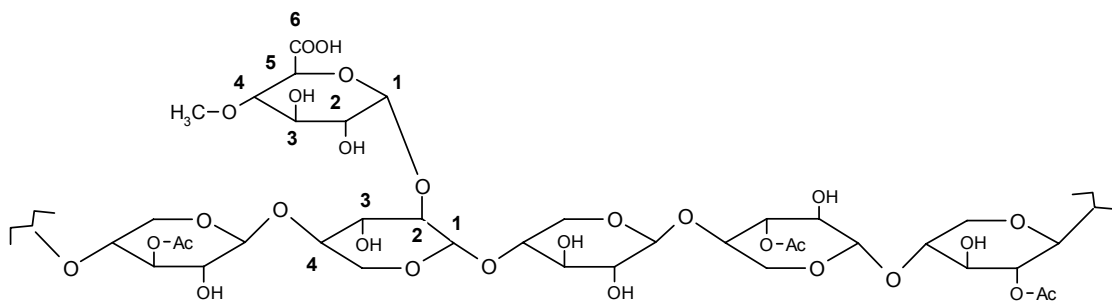
Havupuiden galaktoglukomannaanin osarakenne /55/



Havupuiden arabinoglukuronoksytaanin osarakenne /55/

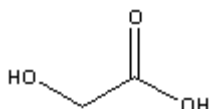


Lehtipuiden glukomannaanin osarakenne /55/

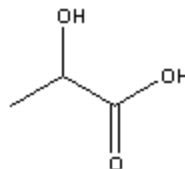


Lehtipuiden glukuronoksytaanin osarakenne /55/

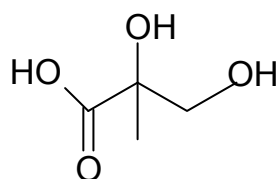
Glykolihappo  
(2-hydroksietikkahappo)  
 $C_2H_4O_3$



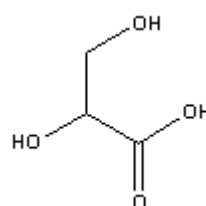
Maitohappo  
(2-hydroksipropaanihappo)  
 $C_3H_6O_3$



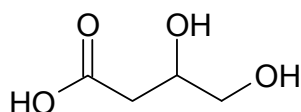
2-C-Metyyliglyseriinihappo  
(2-metyyli-2,3-dihydroksipropaanihappo)  
 $C_4H_8O_4$



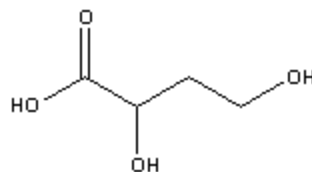
Glyseriinihappo  
(2,3-dihydroksipropaanihappo)  
 $C_3H_6O_4$



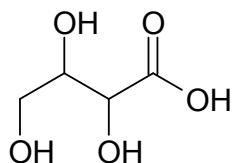
2-Deoksitetronihappo  
(3,4-dihydroksibutaanihappo)  
 $C_4H_8O_4$



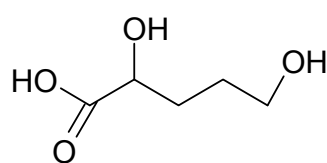
3-Deoksitetronihappo  
(2,4-dihydroksibutaanihappo)  
 $C_4H_8O_4$



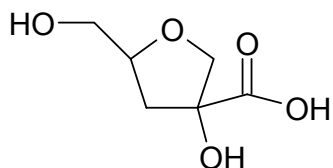
Tetronihappo  
(2,3,4-trihydroksibutaanihappo)  
 $C_4H_8O_5$



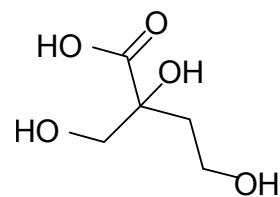
3,4-Dideoksipentonihappo  
(2,5-dihydroksipentaanihappo)  
 $C_5H_{10}O_4$



Anhydroisosakkariinihappo  
(1,4-anhydro-3-deoksipentitoli-2-karboksyylihappo)  
 $C_6H_{10}O_5$

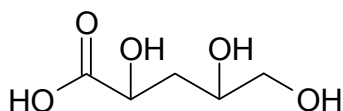


Ksyloisosakkariinihappo  
(2,4-dihydroksi-2-(hydroksimetyyli)butaanihappo)  
 $C_5H_{10}O_5$



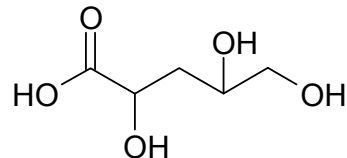
3-Deoksi-*erythro*-pentonihappo  
(2,4,5-trihydroksi-*erythro*-  
pentaanihappo)

$C_5H_{10}O_5$



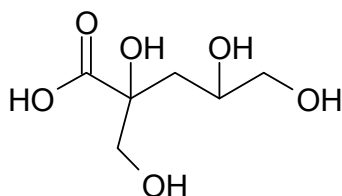
3-Deoksi-*treo*-pentonihappo  
(2,4,5-trihydroksi-*treo*-  
pentaanihappo)

$C_5H_{10}O_5$



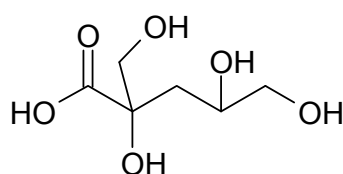
$\alpha$ -Glukoisosakkariinihappo  
(3-deoksi-2-*C*-hydroksimetyyli-  
*erythro*-pentonihappo)

$C_6H_{12}O_6$



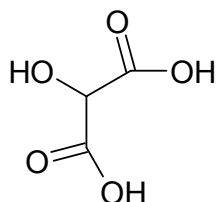
$\beta$ -Glukoisosakkariinihappo  
(3-deoksi-2-*C*-hydroksimetyyli-  
*treo*-pentonihappo)

$C_6H_{12}O_6$



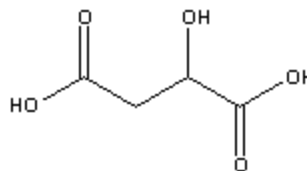
Tartronihappo  
(hydroksipropaanidihappo)

$C_3H_4O_5$



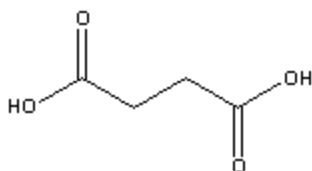
Omenahappo  
(hydroksibutaanidihappo)

$C_4H_6O_5$



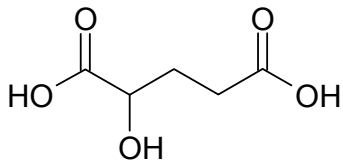
Meripihkahappo  
(butaanidihappo)

$C_4H_6O_4$

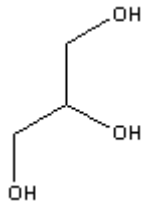


2-Hydroksiglutaarihappo  
(2-hydroksipentaanidihappo)

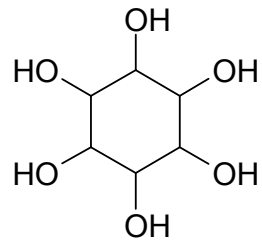
$C_5H_8O_5$



Glyseroli  
(1,2,3-propaanitrioli)  
 $C_3H_8O_3$



Inositoli  
(heksahydroksisykloheksaani)  
 $C_6H_{12}O_6$



Esikäsittelyolosuhteiden vaikutus hydroksihappojen ja haihtuvien rasvahappojen määriin (mg) hiilihydraattien esikäsittelyliuoksessa

| Yhdiste / yhdisteryhmä                          | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | 45 °C, N <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH | 45 °C, O <sub>2</sub><br>NaOH+<br>EtOH |
|---|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--|
| <i>Monokarbonsyilihapot yhteensä</i>            | 33,54                  | 27,43                  | 59,32                           | 36,10                           | 22,29                                  | 18,60                                  |
| Muurahaishappo                                  | 4,40                   | 4,69                   | 9,33                            | 6,34                            | 2,76                                   | 3,54                                   |
| Etikkahappo                                     | 1,63                   | 2,15                   | 2,66                            | 2,62                            | 1,87                                   | 2,02                                   |
| Maitohappo                                      | 3,41                   | 0,93                   | 6,03                            | 0,60                            | 1,19                                   | 0,30                                   |
| Glykolihappo                                    | 1,35                   | 6,00                   | 4,08                            | 8,37                            | 2,90                                   | 4,62                                   |
| 2-Hydroksibutaanihappo                          | 1,97                   | 0,49                   | 3,56                            | 0,16                            | 0,14                                   | 0,03                                   |
| 3-Hydroksipropaanihappo                         | 0,85                   | 3,48                   | 2,32                            | 2,75                            | 1,25                                   | 1,13                                   |
| 4-Hydroksibutaanihappo                          | 0,05                   | 0,13                   | 0,27                            | 0,05                            | 0,03                                   | 0,01                                   |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo                      | 0,15                   | 0,00                   | 0,05                            | 0,02                            | 0,03                                   | 0,02                                   |
| Glyseriinihappo                                 | 0,23                   | 1,01                   | 0,56                            | 1,51                            | 0,60                                   | 0,92                                   |
| 2-Deoksitetronihappo                            | 1,09                   | 4,08                   | 3,18                            | 5,56                            | 3,44                                   | 3,04                                   |
| 3-Deoksitetronihappo                            | 0,88                   | 0,40                   | 1,99                            | 0,79                            | 0,44                                   | 0,28                                   |
| Tetronihappo                                    | 0,04                   | 0,49                   | 0,11                            | 0,91                            | 0,12                                   | 0,68                                   |
| 3,4-Dideoksipentoni-<br>happo                   | 1,35                   | 0,00                   | 3,72                            | 0,00                            | 0,09                                   | 0,00                                   |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot              | 5,16                   | 0,78                   | 5,22                            | 0,75                            | 1,46                                   | 0,21                                   |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -<br>pentoni-<br>happo | 0,26                   | 0,25                   | 0,57                            | 0,48                            | 0,33                                   | 0,13                                   |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -<br>pentoni-<br>happo    | 0,97                   | 1,08                   | 2,96                            | 3,39                            | 1,53                                   | 0,98                                   |
| α-Glucoisosakkariinihappo                       | 3,06                   | 0,46                   | 3,43                            | 0,53                            | 1,18                                   | 0,17                                   |
| β-Glucoisosakkariinihappo                       | 6,69                   | 1,01                   | 9,28                            | 1,27                            | 2,93                                   | 0,52                                   |
| <i>Dikarbonsyilihapot yhteensä</i>              | 1,14                   | 1,27                   | 2,58                            | 2,60                            | 1,67                                   | 1,79                                   |
| Oksaalihappo                                    | 0,00                   | 0,00                   | 0,04                            | 0,03                            | 0,01                                   | 0,01                                   |
| Tartronihappo                                   | 0,03                   | 0,03                   | 0,11                            | 0,19                            | 0,06                                   | 0,09                                   |
| Omenahappo                                      | 0,84                   | 0,71                   | 1,69                            | 1,82                            | 1,38                                   | 1,43                                   |
| Meripihkahappo                                  | 0,08                   | 0,24                   | 0,46                            | 0,33                            | 0,15                                   | 0,16                                   |
| 2-Hydroksiglutaarihappo                         | 0,18                   | 0,28                   | 0,29                            | 0,22                            | 0,07                                   | 0,10                                   |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i>          | 0,10                   | 0,29                   | 0,26                            | 0,26                            | 0,21                                   | 0,20                                   |
| Glyseroli                                       | 0,08                   | 0,24                   | 0,19                            | 0,19                            | 0,18                                   | 0,16                                   |
| Inositoli                                       | 0,02                   | 0,05                   | 0,07                            | 0,07                            | 0,03                                   | 0,04                                   |
| <b>Tunnistetut yhteensä</b>                     | <b>34,79</b>           | <b>28,99</b>           | <b>62,15</b>                    | <b>38,96</b>                    | <b>24,16</b>                           | <b>20,57</b>                           |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>                      | 2,42                   | 5,55                   | 5,58                            | 5,50                            | 4,40                                   | 3,98                                   |
| <b>Yhteensä sekalaisien kanssa</b>              | <b>37,21</b>           | <b>34,54</b>           | <b>67,73</b>                    | <b>44,46</b>                    | <b>28,56</b>                           | <b>24,55</b>                           |

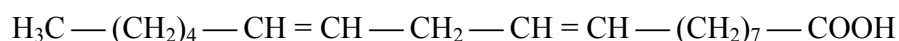
## Yksittäisten hiilihydraattien esikäsittelyissä happofraktiosta määritetyt yhdisteet (mg)

| Yhdiste / yhdisteryhmä                 | Glukomannaani              |                       | Selluloosa                 |                       |
|--|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
|  | O <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | N <sub>2</sub> , NaOH | O <sub>2</sub> , NaOH+EtOH | N <sub>2</sub> , NaOH |
| <i>Monokarboksyylihapot yhteensä</i>   | 13,66                      | 43,02                 | 11,10                      | 26,06                 |
| Muurahaishappo                         | 3,22                       | 4,64                  | 2,34                       | 3,09                  |
| Etikkahappo                            | 1,64                       | 2,16                  | 0,95                       | 0,99                  |
| Maitohappo                             | 0,66                       | 7,13                  | 0,16                       | 0,83                  |
| Glykolihappo                           | 3,00                       | 3,10                  | 2,06                       | 1,78                  |
| 2-Hydroksibutaanihappo                 | 0,24                       | 0,34                  | 0,07                       | 2,81                  |
| 3-Hydroksipropaanihappo                | 0,08                       | 0,11                  | 0,82                       | 1,97                  |
| 4-Hydroksibutaanihappo                 | 0,06                       | 0,30                  | 0,06                       | 0,09                  |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo             | 0,00                       | 0,15                  | 0,00                       | 0,06                  |
| Glyseriinihappo                        | 0,80                       | 0,39                  | 0,13                       | 0,02                  |
| 2-Deoksitronihappo                     | 0,06                       | 1,21                  | 1,47                       | 0,80                  |
| 3-Deoksitronihappo                     | 2,12                       | 3,93                  | 0,27                       | 0,88                  |
| Tetronihappo                           | 0,75                       | 0,08                  | 0,02                       | 0,00                  |
| 3,4-Dideoksipentonihappo               | 0,06                       | 1,87                  | 0,00                       | 0,38                  |
| Anhydro- ja ksyloisosakkariinihapot    | 0,10                       | 2,06                  | 0,33                       | 7,82                  |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentonihappo | 0,11                       | 0,44                  | 0,24                       | 0,14                  |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentonihappo    | 0,38                       | 1,64                  | 1,58                       | 0,74                  |
| α-Glukoisosakkariinihappo              | 0,07                       | 3,30                  | 0,20                       | 1,31                  |
| β-Glukoisosakkariinihappo              | 0,27                       | 10,17                 | 0,38                       | 2,34                  |
| <i>Dikarboksyylihapot yhteensä</i>     | 2,32                       | 2,54                  | 0,23                       | 0,22                  |
| Oksaalihappo                           | 0,24                       | 0,16                  | 0,04                       | 0,03                  |
| Tartronihappo                          | 0,17                       | 0,23                  | 0,07                       | 0,05                  |
| Omenahappo                             | 1,62                       | 1,78                  | 0,08                       | 0,02                  |
| Meripihkahappo                         | 0,29                       | 0,37                  | 0,04                       | 0,05                  |
| 2-Hydroksiglutariinihappo              | 0,00                       | 0,00                  | 0,00                       | 0,06                  |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i> | 0,19                       | 0,17                  | 0,10                       | 0,07                  |
| Glyseroli                              | 0,19                       | 0,17                  | 0,10                       | 0,07                  |
| <b>Yhteensä</b>                        | <b>16,17</b>               | <b>45,73</b>          | <b>11,42</b>               | <b>26,35</b>          |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>             | 8,09                       | 6,88                  | 1,31                       | 1,15                  |
| <b>Yhteensä sekalaisten kanssa</b>     | <b>24,25</b>               | <b>52,61</b>          | <b>12,74</b>               | <b>27,50</b>          |

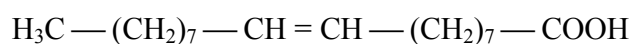
**Rasvahapot /56/**

Margariinihappo (heptadekaanihappo) suoraketjuinen monokarboksyylihappo  $C_{17}H_{34}O_2$

Linolihappo (*cis,cis*-9,12-oktadekadieenihappo)  $C_{18}H_{32}O_2$



Öljyhappo (*cis*-9-oktadekeenihappo)  $C_{18}H_{34}O_2$



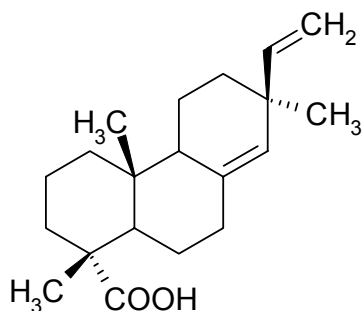
Steariinihappo (oktadekaanihappo) suoraketjuinen monokarboksyylihappo  $C_{18}H_{36}O_2$

Eikosaanihappo, suoraketjuinen monokarboksyylihappo  $C_{20}H_{40}O_2$

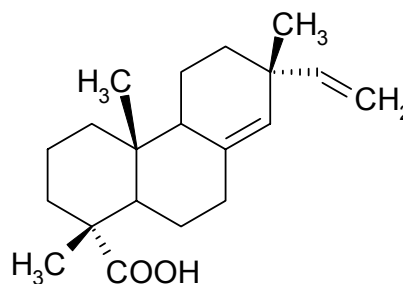
Beheenihappo (dokosaanihappo), suoraketjuinen monokarboksyylihappo  $C_{22}H_{44}O_2$

**Hartsihapot /4,57/**

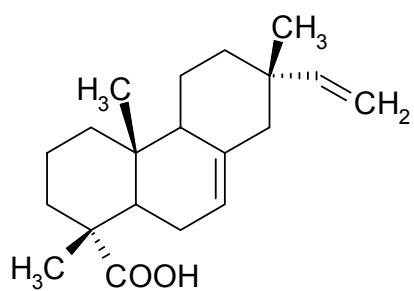
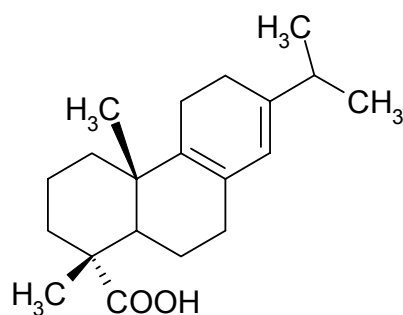
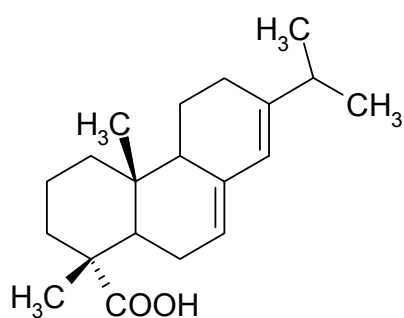
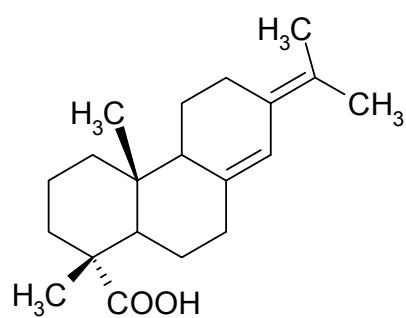
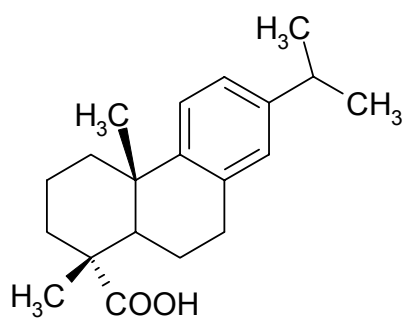
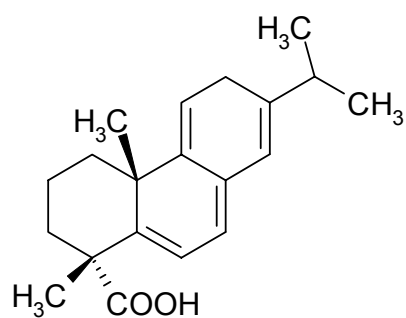
Pimaarihappo  $C_{20}H_{30}O_2$



Sandarakopimaarihappo  $C_{20}H_{30}O_2$





Isopimaarihappo  $C_{20}H_{30}O_2$ Palustriinihappo  $C_{20}H_{30}O_2$ Abietiinihappo  $C_{20}H_{30}O_2$ Neoabietiinihappo  $C_{20}H_{30}O_2$ Dehydroabietiinihappo  $C_{20}H_{28}O_2$ Dehydrodehydroabietiinihappo  $C_{20}H_{26}O_2$ 

Havuhakkeen esikäsitteilyliuoksista happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden pitoisuudet (mg/l)

| Yhdiste / yhdisteryhmä                 | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH |
|--|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Monokarbonsyylit yhteensä</i>       | 1469,46                | 1579,41                | 1624,23                     | 1868,72                     |
| Muurahaishappo                         | 79,25                  | 147,39                 | 127,22                      | 224,11                      |
| Etikkahappo                            | 1188,97                | 1149,70                | 1157,65                     | 1147,50                     |
| Maitohappo                             | 19,23                  | 6,90                   | 25,72                       | 11,78                       |
| Glykolihappo                           | 40,12                  | 111,53                 | 52,53                       | 164,35                      |
| 2-Hydroksibutaanihappo                 | 8,41                   | 2,07                   | 11,53                       | 3,01                        |
| 3-Hydroksipropaanihappo                | 4,41                   | 10,59                  | 6,68                        | 12,85                       |
| 4-Hydroksibutaanihappo                 | 3,32                   | 3,09                   | 3,15                        | 4,62                        |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo             | 0,73                   | 0,55                   | 1,24                        | 0,52                        |
| Glyseriinihappo                        | 5,17                   | 21,14                  | 5,47                        | 24,97                       |
| 2-Deoksitronihappo                     | 4,68                   | 4,35                   | 4,36                        | 7,85                        |
| 3-Deoksitronihappo                     | 12,88                  | 46,39                  | 21,12                       | 71,60                       |
| Tetronihappo                           | 0,50                   | 2,38                   | 0,56                        | 3,82                        |
| 3,4-Dideoksipentonihappo               | 7,35                   | 0,00                   | 20,33                       | 0,00                        |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot     | 15,53                  | 6,45                   | 20,35                       | 10,58                       |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentonihappo | 4,51                   | 7,14                   | 7,08                        | 19,96                       |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentonihappo    | 16,67                  | 23,27                  | 27,09                       | 84,26                       |
| α-Glukoisosakkariinihappo              | 11,47                  | 6,76                   | 36,74                       | 18,63                       |
| β-Glukoisosakkariinihappo              | 46,26                  | 29,71                  | 95,40                       | 58,29                       |
| <i>Dikarbonsyylit yhteensä</i>         | 26,25                  | 51,49                  | 33,22                       | 80,30                       |
| Oksaalihappo                           | 4,16                   | 17,40                  | 5,02                        | 28,64                       |
| Tartronihappo                          | 3,44                   | 11,20                  | 4,19                        | 19,67                       |
| Omenahappo                             | 9,05                   | 17,59                  | 11,76                       | 26,65                       |
| Meripihkahappo                         | 3,56                   | 5,30                   | 5,23                        | 5,34                        |
| 2-Hydroksiglutariinihappo              | 6,03                   | 0,00                   | 7,02                        | 0,00                        |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i> | 50,22                  | 60,12                  | 62,95                       | 56,15                       |
| Glyseroli                              | 50,22                  | 60,12                  | 62,95                       | 56,15                       |
| <b>Yhteensä</b>                        | <b>1545,91</b>         | <b>1691,02</b>         | <b>1720,39</b>              | <b>2005,16</b>              |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>             | 67,36                  | 91,81                  | 85,95                       | 107,99                      |
| <b>Yhteensä sekalaisen kanssa</b>      | <b>1613,27</b>         | <b>1782,84</b>         | <b>1806,34</b>              | <b>2113,15</b>              |

Koivuhakkeen esikäsitellyliuoksista happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden pitoisuudet (mg/l)

| Yhdiste / yhdisteryhmä                 | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH |
|--|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Monokarbonsyylit yhteensä</i>       | 3999,01                | 4351,81                | 4270,84                     | 4320,87                     |
| Muurahaishappo                         | 68,66                  | 135,28                 | 92,32                       | 182,81                      |
| Etikkahappo                            | 3703,30                | 3959,26                | 3847,73                     | 3739,70                     |
| Maitohappo                             | 38,55                  | 6,55                   | 31,94                       | 11,43                       |
| Glykoli-happo                          | 34,62                  | 99,80                  | 50,44                       | 148,14                      |
| 2-Hydroksibutaanihappo                 | 33,17                  | 2,25                   | 33,20                       | 3,06                        |
| 3-Hydroksipropaanihappo                | 10,37                  | 28,02                  | 28,05                       | 45,16                       |
| 4-Hydroksibutaanihappo                 | 1,92                   | 0,97                   | 2,78                        | 1,91                        |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo             | 1,04                   | 0,68                   | 1,05                        | 0,38                        |
| Glyseriinihappo                        | 7,43                   | 24,85                  | 9,34                        | 28,72                       |
| 2-Deoksitronihappo                     | 15,25                  | 15,58                  | 17,46                       | 22,30                       |
| 3-Deoksitronihappo                     | 3,66                   | 15,98                  | 9,10                        | 20,51                       |
| Tetronihappo                           | 1,14                   | 6,58                   | 0,89                        | 6,86                        |
| 3,4-Dideoksipentonihappo               | 6,39                   | 0,00                   | 8,93                        | 0,00                        |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot     | 32,32                  | 11,49                  | 60,03                       | 15,09                       |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentonihappo | 1,57                   | 3,41                   | 3,17                        | 6,79                        |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentonihappo    | 9,96                   | 29,97                  | 25,53                       | 72,11                       |
| α-Glukoisosakkariinihappo              | 9,32                   | 5,91                   | 15,77                       | 4,90                        |
| β-Glukoisosakkariinihappo              | 20,34                  | 5,21                   | 33,11                       | 11,00                       |
| <i>Dikarbonsyylit yhteensä</i>         | 36,37                  | 60,93                  | 40,87                       | 90,78                       |
| Oksaali-happo                          | 2,37                   | 16,82                  | 3,46                        | 27,32                       |
| Tartronihappo                          | 6,31                   | 13,63                  | 5,90                        | 21,94                       |
| Omenahappo                             | 19,47                  | 25,71                  | 21,87                       | 36,03                       |
| Meripihkahappo                         | 3,24                   | 4,77                   | 5,20                        | 5,50                        |
| 2-Hydroksiglutariinihappo              | 4,99                   | 0,00                   | 4,43                        | 0,00                        |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i> | 44,27                  | 46,21                  | 49,06                       | 50,34                       |
| Glyseroli                              | 43,69                  | 45,52                  | 48,30                       | 49,59                       |
| Inositoli                              | 0,58                   | 0,69                   | 0,76                        | 0,75                        |
| <b>Yhteensä</b>                        | <b>4079,66</b>         | <b>4458,95</b>         | <b>4360,76</b>              | <b>4462,00</b>              |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>             | 47,45                  | 84,40                  | 86,08                       | 118,83                      |
| <b>Yhteensä sekalaisten kanssa</b>     | <b>4127,11</b>         | <b>4543,35</b>         | <b>4446,84</b>              | <b>4580,83</b>              |

## Havuhakkeen mustalipeistä happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden pitoisuudet (g/l)

| Yhdiste / yhdisteryhmä                 | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsittelyä |
|--|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| <i>Monokarbonsyylilihapot yhteensä</i> | 32,39                  | 32,48                  | 32,19                       | 32,31                       | 34,68                 |
| Muurahaishappo                         | 6,38                   | 5,86                   | 6,17                        | 5,79                        | 7,73                  |
| Etikkahappo                            | 0,81                   | 1,04                   | 1,02                        | 1,83                        | 5,05                  |
| Maitohappo                             | 5,30                   | 5,59                   | 5,30                        | 5,66                        | 4,64                  |
| Glykolihappo                           | 2,23                   | 2,34                   | 2,25                        | 2,42                        | 2,07                  |
| 2-Hydroksibutaanihappo                 | 1,95                   | 2,06                   | 1,95                        | 2,06                        | 1,60                  |
| 3-Hydroksipropaanihappo                | 0,02                   | 0,02                   | 0,02                        | 0,03                        | 0,01                  |
| 4-Hydroksibutaanihappo                 | 0,24                   | 0,26                   | 0,24                        | 0,26                        | 0,22                  |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo             | 0,36                   | 0,37                   | 0,36                        | 0,35                        | 0,31                  |
| Glyseriinihappo                        | 0,04                   | 0,04                   | 0,03                        | 0,05                        | 0,05                  |
| 2-Deoksitronihappo                     | 0,35                   | 0,34                   | 0,34                        | 0,33                        | 0,33                  |
| 3-Deoksitronihappo                     | 0,06                   | 0,06                   | 0,06                        | 0,07                        | 0,06                  |
| Tetronihappo                           | 0,01                   | 0,01                   | 0,01                        | 0,01                        | 0,01                  |
| 3,4-Dideoksipentonihappo               | 3,52                   | 3,38                   | 3,38                        | 3,14                        | 3,28                  |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot     | 1,01                   | 1,00                   | 0,98                        | 0,99                        | 0,79                  |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentonihappo | 0,15                   | 0,16                   | 0,15                        | 0,18                        | 0,14                  |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentonihappo    | 0,41                   | 0,45                   | 0,41                        | 0,45                        | 0,43                  |
| α-Glukoisosakkariinihappo              | 1,58                   | 1,57                   | 1,61                        | 1,43                        | 1,42                  |
| β-Glukoisosakkariinihappo              | 8,00                   | 7,93                   | 7,91                        | 7,26                        | 6,56                  |
| <i>Dikarbonsyylilihapot yhteensä</i>   | 0,79                   | 0,97                   | 0,88                        | 0,82                        | 0,76                  |
| Oksaalihappo                           | 0,10                   | 0,14                   | 0,10                        | 0,11                        | 0,10                  |
| Tartronihappo                          | 0,01                   | 0,02                   | 0,01                        | 0,03                        | 0,02                  |
| Omenahappo                             | 0,08                   | 0,10                   | 0,09                        | 0,10                        | 0,08                  |
| Meripihkahappo                         | 0,28                   | 0,41                   | 0,35                        | 0,31                        | 0,29                  |
| 2-Hydroksiglutariinihappo              | 0,31                   | 0,31                   | 0,33                        | 0,27                        | 0,27                  |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i> | 0,13                   | 0,13                   | 0,13                        | 0,14                        | 0,27                  |
| Glyseroli                              | 0,13                   | 0,13                   | 0,13                        | 0,14                        | 0,27                  |
| <b>Tunnistetut yhteensä</b>            | <b>33,31</b>           | <b>33,58</b>           | <b>33,19</b>                | <b>33,27</b>                | <b>35,71</b>          |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>             | 2,53                   | 3,35                   | 2,88                        | 3,05                        | 2,57                  |
| <b>Yhteensä sekalaisten kanssa</b>     | <b>35,85</b>           | <b>36,93</b>           | <b>36,07</b>                | <b>36,32</b>                | <b>38,27</b>          |

## Koivuhakkeen mustalipeistä happofraktiossa määritettyjen yhdisteiden pitoisuudet (g/l)

| Yhdiste / yhdisteryhmä                  | N <sub>2</sub><br>NaOH | O <sub>2</sub><br>NaOH | N <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | O <sub>2</sub><br>NaOH+EtOH | Ei esi-<br>käsitteilyä |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| <i>Monokarbonsyylilihapot yhteensä</i>  | 27,48                  | 25,71                  | 27,08                       | 26,98                       | 36,22                  |
| Muurahaishappo                          | 5,01                   | 4,50                   | 4,82                        | 4,62                        | 4,95                   |
| Etikkahappo                             | 3,35                   | 2,58                   | 3,49                        | 3,46                        | 14,25                  |
| Maitohappo                              | 2,51                   | 2,64                   | 2,49                        | 2,76                        | 2,38                   |
| Glykolihappo                            | 1,26                   | 1,28                   | 1,23                        | 1,37                        | 1,14                   |
| 2-Hydroksibutaanihappo                  | 5,49                   | 5,19                   | 5,37                        | 5,50                        | 5,59                   |
| 3-Hydroksipropaanihappo                 | 0,05                   | 0,05                   | 0,06                        | 0,06                        | 0,06                   |
| 4-Hydroksibutaanihappo                  | 0,16                   | 0,16                   | 0,13                        | 0,16                        | 0,12                   |
| 2-C-Metyyliglyseriinihappo              | 0,20                   | 0,20                   | 0,20                        | 0,21                        | 0,16                   |
| Glyseriinihappo                         | 0,03                   | 0,03                   | 0,03                        | 0,04                        | 0,04                   |
| 2-Deoksitetroneihappo                   | 0,24                   | 0,22                   | 0,24                        | 0,22                        | 0,25                   |
| 3-Deoksitetroneihappo                   | 0,04                   | 0,04                   | 0,04                        | 0,04                        | 0,05                   |
| Tetroneihappo                           | 0,01                   | 0,01                   | 0,01                        | 0,01                        | 0,02                   |
| 3,4-Dideoksipentoneihappo               | 1,00                   | 0,95                   | 0,94                        | 0,98                        | 1,00                   |
| Anhydro- & ksyloisosakkariinihapot      | 4,53                   | 4,12                   | 4,50                        | 4,10                        | 3,38                   |
| 3-Deoksi- <i>erythro</i> -pentoneihappo | 0,07                   | 0,07                   | 0,08                        | 0,06                        | 0,06                   |
| 3-Deoksi- <i>treo</i> -pentoneihappo    | 0,30                   | 0,28                   | 0,30                        | 0,28                        | 0,26                   |
| α-Glukoisosakkariinihappo               | 0,56                   | 0,60                   | 0,60                        | 0,52                        | 0,42                   |
| β-Glukoisosakkariinihappo               | 2,67                   | 2,79                   | 2,55                        | 2,59                        | 2,09                   |
| <i>Dikarbonsyylilihapot yhteensä</i>    | 0,82                   | 0,87                   | 0,86                        | 0,95                        | 0,66                   |
| Oksaalihappo                            | 0,10                   | 0,12                   | 0,12                        | 0,13                        | 0,08                   |
| Tartroneihappo                          | 0,01                   | 0,01                   | 0,01                        | 0,02                        | 0,01                   |
| Omenahappo                              | 0,15                   | 0,15                   | 0,15                        | 0,16                        | 0,18                   |
| Meripihkahappo                          | 0,30                   | 0,33                   | 0,33                        | 0,37                        | 0,21                   |
| 2-Hydroksiglutariinihappo               | 0,25                   | 0,27                   | 0,25                        | 0,26                        | 0,18                   |
| <i>Moniarvoiset alkoholit yhteensä</i>  | 0,06                   | 0,06                   | 0,05                        | 0,05                        | 0,20                   |
| Glyseroli                               | 0,06                   | 0,06                   | 0,05                        | 0,05                        | 0,20                   |
| Inositoli                               | 0,00                   | 0,00                   | 0,00                        | 0,00                        | 0,00                   |
| <b>Tunnistetut yhteensä</b>             | <b>28,36</b>           | <b>26,64</b>           | <b>27,98</b>                | <b>27,98</b>                | <b>37,08</b>           |
| <i>Sekalaiset yhteensä</i>              | 1,97                   | 2,08                   | 1,96                        | 2,18                        | 1,84                   |
| <b>Yhteensä sekalaiusten kanssa</b>     | <b>30,33</b>           | <b>28,72</b>           | <b>29,94</b>                | <b>30,15</b>                | <b>38,92</b>           |