

08.07.92



FOLIA FORESTALIA

METSÄNTUTKIMUSLAITOS
THE FINNISH FOREST RESEARCH INSTITUTE
HELSINKI 1992

789

Raili Voipio & Tapio Laakso

PIENIKOKOISTEN PUIDEN MAANPÄÄLLISEN BIOMASSAN
KEMIALLINEN KOOSTUMUS

Chemical composition of the above ground biomass of small-sized trees

FOLIA FORESTALIA

Julkaisija — *Publisher*

Metsäntutkimuslaitos
The Finnish Forest Research Institute

Toimitus — *Editors*

Päätoimittaja — <i>Editor in chief:</i>	Erkki Annila
Toimittaja — <i>Editor:</i>	Seppo Oja
Toimittaja — <i>Editor:</i>	Tommi Salonen

Unioninkatu 40 A, SF-00170 Helsinki, Finland
tel. +358-0-857 051, fax +358-0-625 308

Toimituskunta — *Editorial Board*

Erkki Annila (pj. — *chairman*), Pentti Hakkila, Seppo Kaunisto, Jari Kuuluvainen, Juha Lappi, Eino Mälkönen

Tavoitteet ja tarkoitus — *Aim and Scope*

Sarjassa julkaistaan tutkimuksia, tilastoja ja kirjallisuuskatsauksia, joilla on ensisijaisesti kotimaista merkitystä. Julkaisukielenä on kotimainen kieli, mutta julkaisut sisältävät englanninkielisen selosteen tärkeimmistä tutkimustuloksista.

Folia Forestalia publishes research reports, statistics and literature reviews relevant to Finnish forestry.

Tilaukset — *Subscriptions*

Tilaukset ja tiedustelut pyydetään osoittamaan Metsäntutkimuslaitoksen kirjastolle. *Subscriptions and orders for back issues should be addressed to the Library of the Institute.*

08.07.92

FOLIA FORESTALIA 789

Metsäntutkimuslaitos. Institutum Forestale Fenniae. Helsinki 1992

Raili Voipio & Tapio Laakso

PIENIKOKOISTEN PUIDEN MAANPÄÄLLISEN BIOMASSAN KEMIALLINEN KOOSTUMUS

Chemical composition of the above ground biomass of small-sized trees

Approved on 5.3.1992

SISÄLLYS

1. JOHDANTO	3
2. TUTKIMUSAINEISTO	4
3. TUTKIMUSMENETELMÄT	5
31. Uuteaineet	5
32. Ligniini	5
33. Selluloosa ja hemiselluloosa	6
34. Tuhka	6
4. TULOKSET	7
41. Orgaanisiin liuottimiin ja veteen liukenevat uuteaineet	7
411. Puuaine	7
412. Kuoret, lehdet ja neulasat	7
42. Alkalisiin liuottimiin liukenevat uuteaineet	8
43. Ligniini	10
431. Puuaine	10
432. Kuoret, lehdet ja neulasat	11
44. Selluloosa ja hemiselluloosa	11
441. Puuaine	11
442. Kuoret, lehdet ja neulasat	11
45. Tuhka	16
5. TULOSTEN TARKASTELU	16
6. PIENPUUSTON KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET KEMIANTEOLLISUUDESSA	20
KIRJALLISUUS – REFERENCES	20
SUMMARY	21

Voipio, R. & Laakso, T. 1992. Pienikokoisten puiden maanpäällisen biomassan kemiallinen koostumus. Summary: Chemical composition of the above ground biomass of small-sized trees. *Folia Forestalia* 789. 22 p.

Tutkimuksessa selvitettiin pienikokoisten puiden, läpimitaltaan 8–12 cm, puuaineessa, sisä- ja ulkokuoressa sekä lehdistössä esiintyviä kokonaisuuteaine-, Klasonligniini- ja monosakkaridi- (glukoosi, ksyloosi, galaktoosi, arabinoosi, mannoosi) pitoisuuksia. Rungon ja oksien eri osista saatuja tuloksia verrattiin kunkin puulajin kesken ja eri puulajien välillä.

Männyn, kuusen, rauduskoivun, hieskoivun, harmaalepän, tervalepän ja haavan näytepuut kaadettiin Keski-Pohjanmaalta Kannuksesta, pääosin kivennäismaalta. Männystä, kuusesta, hieskoivusta ja tervalepystä kaadettiin näytepuut myös turvemaalta. Männyn, kuusen ja hieskoivun ominaisuuksia verrattiin Pohjois-Suomesta kerättyyn vertailuaineistoon. Huomattavimmat maantieteellisestä sijainnista mahdollisesti johtuvat erot esiintyivät oksien uuteaineipitoisuuksissa.

The total extractive, Klason lignin and monosaccharide (glucose, xylose, galactose, arabinose and mannose) content in wood, inner and outer bark and foliage of small-sized trees were studied. Chemical results from different parts of trees were compared within each tree species as well as between the tree species.

The research material (Scots pine, Norway spruce, silver birch, downy birch, grey alder, black alder and European aspen) was collected in southern Finland mainly from mineral soils sites. Sample trees of pine, spruce, downy birch and black alder were also felled from peatland. The chemical composition of pine, spruce and downy birch was also compared with that of same tree species grown in northern Finland.

Keywords: extracts, lignin, monosaccharides, ash, wood, bark, foliage, *Pinus sylvestris*, *Picea abies*, *Betula pendula*, *Betula pubescens*, *Alnus incana*, *Alnus glutinosa*, *Populus tremula*.
FDC 813

Correspondence: *Raili Voipio*, the Finnish Forest Research Institute, Department of Forest Production, Unioninkatu 40 A, SF-00170 Helsinki, Finland.

ISBN 951-40-1202-X
ISSN 0015-5543

Tampere 1992. Tammer-Paino Oy

1. Johdanto

Pääpaino pienpuututkimuksissa on pitkään ollut puun korjuu-, kuljetus- ja käsittelymenetelmien kehittämisessä. Metsätutkimuslaitoksessa toteutettiin 1970-luvun lopulla SITRAn rahoittama korjuututkimus, jossa selvitettiin kokopuumenetelmän käyttökelpoisuutta pienpuun korjuussa (Hakkila ym. 1977). Keskuslaboratoriossa tutkittiin 1970-luvun puolivälissä pienikokoisen puuston (hieskoivu, harmaaleppä, haapa ja raita) käyttömahdollisuuksia lähinnä massa- ja paperiteollisuudessa (Lönnberg 1975, 1976). Vuonna 1978 käynnistettiin PERA-projekti, jossa osaprojektina tutkittiin mahdollisuuksia lisätä pienpuiden ja metsätähteiden energiakäyttöä (Hakkila 1985). Pienpuun käyttöä raaka-aineena on kokonaisuutena käsitelty Hakkilan (1989) teoksessa 'Utilization of residual forest biomass'.

Pienpuu ei ole runsaan kuoripitoisuutensa, oksaisuutensa ja ennen kaikkea korkeiden käsittelykustannuksiensa vuoksi massa- ja paperiteollisuudelle taloudellisesti kannattavaa raaka-ainetta. Pienpuuta on käytetty levyteollisuudessa, energian tuotannossa sekä kemianteollisuudessa, joissa puun koko ja biomassan koostumus eivät olennaisesti ole raaka-aineen hyväksikäytön esteenä.

Puun uuteaineet ovat peräisin pääasiassa orgaanisiin liuottimiin liukenevasta pihkasta ja erilaisista hiilivedyistä. Havupuissa on kahdenlaista pihkaa; terveen puuaineen fysiologista pihkaa ja vaurioitumisen tai infektion seurauksena kehittyvää patologista pihkaa, jota ei esiinny ollenkaan lehtipuissa. Fysiologinen pihka koostuu rasvoista, vahoista ja alkoholeista. Patologinen pihka taas sisältää pääasiassa erilaisia hartsihapot ja sekä joitakin terpeenejä (Sjöström 1977).

Puuaineen, kuoren ja lehtien uuteaineet ovat rakenteeltaan suurelta osin samanlaisia, pitoisuudet ja paljousuhteet vaihtelevat riippuen puulajista ja puun osasta. Orgaanisiin liuottimiin liukenevia puuaineen ja kuoren uuteaineita ovat alifaattiset hiilivedyt (10–30 hiiliatomia sisältävät), alkoholit, rasvahapot, vahat, terpeenit, hartsihapot ja sterolit. Veteen liukenevia uuteaineita ovat mm. eräät fenolit, hiilihydraateista vapaat sokerit (sakkaroosi, fruktoosi, glukoosi, stakioosi, raffinoosi), pektiini ja uronihapot sekä pelkästään kuorella esiintyvät tanniinit (suurimolekyylisiä fenoleita). Näiden osuus puun uu-

teaineista on 10–30 % ja kuoren vastaavasti 15–20 %.

Puiden viherosille tyypillisiä uuteaineita ovat klorofyllit, karotenoidit ja vitamiinit, jotka kaikki liukenevat orgaanisiin liuottimiin. Kuorella ja viheraineessa on myös monoterpeenejä ja haihtuvia aromaattisia hiilivetyjä enemmän kuin puuaineessa. Koska useimmat näistä haihtuvat lähes kokonaan näyteen kuivausvaiheessa, näiden osuus ei ole mukana kokonaisuuteainepitoisuustuloksissa.

Kuoren rakenne eroaa huomattavasti puuaineen rakenteesta sekä morfologisesti että kemiallisesti. Rakenne-erot aiheuttavat hankaluuksia kuoren kemiallista koostumusta tutkittaessa. Kuori ja viheraine sisältävät lukuisia yhdisteitä, joita esiintyy puuaineessa vain vähän tai ei ollenkaan. Tällaisia ovat eräät ligniinityypiset fenolihapot ja polystolidit, kuten suberiini. Nämä fenoliyhdisteet, jotka eivät uutu vesiuutefraktioon eivätkä 72 %:seen rikkihappoon, voidaan uutata vain alkalisilla liuottimilla.

Polyfenolihappojen lisäksi alkaliseen liuottimeen voi liueta myös hiilihydraatteja, kuten glukosia ja ksyloosia, joiden osuus sekä havu- että lehtipuiden kuoren alkaliuutefraktiosta saattaa olla hyvinkin huomattava. Hiilihydraattien liukenemisen aiheuttavat mm. hemiselluloosamolekyyleihin sitoutuneet asetyyliryhmät, jotka sopivassa alkaliliuoksessa lohkeavat polysakkariidimolekyylisiä. Näin jo lieväkin emäksisyys saattaa aiheuttaa hydrolyysin, jonka seurauksena polysakkariidimolekyylit hajoaa liukenevampaan muotoon monosakkarideiksi. Pulkkinen ja Nurmesniemi (1980) määrittivät 24 %:sella kaliumhydroksidiliuoksella uutetusta rauduskoivun kuorinäytteen alkalifraktiosta 58 % monosakkariideja, pääasiassa ksyloosia.

Puuaineen kemiallinen rakennekomponentti on selluloosa. Selluloosamolekyylit koostuvat pitkistä ketjista glukosiyksiköitä. Hemiselluloosamolekyylit eli polyosidit ovat vastaavasti erilaisia ketjuyhdistelmiä, joiden osina on glukosii-, ksyloosi-, araboosi-, galaktoosi- ja mannoosiyksiköitä. Molekyyliketjujen hajoamisen seurauksena syntyvistä glukosiyksiköistä noin 90 % on peräisin selluloosasta, loppu hemiselluloosayhdisteistä (Lunden 1977).

Havupuiden tärkein hemiselluloosatyyppi on galaktoglukomannaani. Tätä polysakkariidia

esiintyy kahta eri muotoa, joista enemmän galaktoosia sisältävää muotoa esiintyy 10–15 % havupuun kuiva-aineesta, vähemmän galaktoosia sisältävää muotoa vastaavasti 5–8 %. Havupuissa esiintyvä toinen hemiselluloosayhdiste on arabinoglukuroniksyylaani, jonka osuus on 7–10 % puun kuiva-aineesta (Sjöström 1977).

Lehtipuiden vallitseva hemiselluloosayhdiste on glukuroniksyylaani, jota usein kutsutaan pelkäksi ksyylaaniksi. Sen osuus puun kuiva-aineesta on 15–30 %. Lehtipuissa esiintyy myös glukomannaania 2–5 % puun kuiva-aineesta. Näiden pääkomponenttien lisäksi sekä havu- että lehtipuissa on 1–2 % arabinogalaktaania, joka varsinaisesti on lehtikuusen pääasiallinen hemiselluloosayhdiste (Sjöström 1977).

Puuaineessa, kuoressa ja viheraineessa esiintyvät polysakkaridit (selluloosa ja hemiselluloosat) ovat rakenteeltaan samantyyppisiä. Tämä on todettu mm. koivun sisäkuoren ja puuaineen ksyylaanien molekyyliominaisuuksia tutkittaessa (Nurmesniemi ym. 1983). Polysakkaridien keskinäiset paljousuhteet sensijaan vaihtelevat biomassakomponentista ja puulajista riippuen. Esimerkiksi kuorelle on puuaineeseen verrattuna ominaista hydrolyysituotteiden suurempi arabiinoo- ja galaktoosipitoisuus mutta vastaavasti pienempi mannoosipitoisuus.

Ligniini on monimutkainen polyfenolityyppiä, kemiallinen komponentti, joka puun hienorakenteessa on sijoittunut pääasiassa välilameliiin ja soluseinämän sekundäärikerrokseen. Ligniini on sitoutunut hemiselluloosaan. Se toimii eräänlaisena sidosaineena ankkuroiden kasvikuitujen selluloosaketjukimput yhteen kasvin mekaanisen lujuuden parantamiseksi (Levin &

Repyah 1984).

Puuaineen ja kuoren ligniinit eivät ole rakenteeltaan täysin samanlaisia. Kuoren ligniini on heterogeenisempää ja hajoaa helpommin. Puuaineessa ligniinin metoksyylipitoisuus on huomattavasti korkeampi ja karboksyylipitoisuus taas alhaisempi kuin kuoressa (Jensen 1977).

Puuaineen, kuoren ja lehtien tuhka koostuu mineraaleista kuten magnesiumista, mangaanista, raudasta, sinkistä ja kuparista sekä muutamista muista epäorgaanisista alkuaineista, joista tärkeimmät ovat kalsium ja kalium. Lisäksi löytyy vähäisempiä määriä mm. piitä, rikkiä, booria ja fosforia. Eri alkuaineiden määrä vaihtelee puulajeittain ja varsinkin biomassakomponentteittain (Hakkila & Kalaja 1983).

Metsäntutkimuslaitos käynnisti vuonna 1987 pienpuun hyväksikäyttöön tähtäävän projektin, jossa tutkitaan pienpuun korjuuta ja teknisiä ominaisuuksia. Projektiin sisältyy tämä osatutkimus pienpuun kemiallisesta koostumuksesta, jossa on tarkoituksena selvittää yleisimpien Suomessa kasvavien puulajien kemiallisia ominaisuuksia, koska vastaavaa tutkimusta kotimaisista puulajeista ei ole aikaisemmin tehty. Lisäksi tarkoituksena on tarkastella pienpuun mahdollisuuksia kemianteollisuuden raaka-aineena. Tutkimukseen liittyy tärkeänä osana samasta aineistosta tehty lämpöarvojen määrittäminen (Nurmi 1991).

Professori Pentti Hakkila, professori Olli Uusvaara, MH Aili Tuimala ja FT Pekka Saranpää ovat lukeneet käsikirjoituksen ja tehneet siihen kiitettäviä korjaus- ja parannusehdotuksia. Englanninkielisen osuuden on tarkastanut Elva Nurmi.

2. Tutkimusaineisto

Tutkittavat puulajit olivat mänty (*Pinus sylvestris*), kuusi (*Picea abies*), rauduskoivu (*Betula pendula*), hieskoivu (*Betula pubescens*), haapa (*Populus tremula*), harmaaleppä (*Alnus incana*) ja tervaleppä (*Alnus glutinosa*). Pääaineisto kerättiin Kannuksesta Keski-Pohjanmaalta. Lisäksi kerättiin hieskoivu- ja mäntynäytteitä Kaamasta Inarin pohjoispuolelta sekä kuusinäytteitä Laanilasta Ivalon eteläpuolelta. Jäljempänä käytetään Kannuksen näytteistä nimitystä Etelä-Suomen aineisto ja vastaavasti Laanilan ja Kaamasen näytteistä nimitystä Pohjois-Suomen aineisto.

Kultakin kasvupaikalta kaadettiin kutakin puulajia kaksi puuta (taulukko 1). Kustakin puusta otettiin näyt-

teet rungosta 20 %:n ja 80 %:n korkeudelta puun pituudesta, erikseen läpimitaltaan yli 5 mm:n ja alle 5 mm:n paksuisista oksan osista sekä lehdistä. Kustakin näytekohdasta analysoitiin kaksi rinnakkaisnäytettä eli yhteensä neljä näytettä kutakin tutkittua osaa kohden. Männystä, kuusesta, hieskoivusta ja tervalepistä oli näytepuut myös turvemaalta, joten näiden puulajien kutakin tutkittua rungon tai oksan osaa kohti oleva näytemäärä oli kahdeksan. Yhteensä näytteitä kertyi 572. Puuaine ja kuori käsiteltiin erikseen. Rungon ja yli 5 mm paksujen oksien sisä- ja ulkokuori analysoitiin erikseen, läpimitaltaan alle 5 mm:n oksista analyysi tehtiin koko kuoresta.

Taulukko 1. Tutkimusaineiston maantieteellinen sijainti ja kasvupaikka.
Table 1. The geographical location and site of the research material.

	Etelä-Suomi Southern Finland			Pohjois-Suomi Northern Finland		
	Näytepuut, kpl Number of trees	Keski- läpimitta, cm Average dbh, cm	Keski- pituus, m Average length, m	Näytepuut, kpl Number of trees	Keski- läpimitta, cm Average dbh, cm	Keski- pituus, m Average length, m
Mänty – <i>Pinus sylvestris</i>						
Kivennäismaa – <i>Mineral soil</i>	2	10,2	10,9	2	10,5	6,0
Turvemaa – <i>Organic soil</i>	2	11,0	6,3	–	–	–
Kuusi – <i>Picea abies</i>						
Kivennäismaa – <i>Mineral soil</i>	2	9,3	8,2	2	9,8	10,1
Turvemaa – <i>Organic soil</i>	2	9,6	8,9	–	–	–
Rauduskoivu – <i>Betula pendula</i>						
Kivennäismaa – <i>Mineral soil</i>	2	10,1	13,8	–	–	–
Hieskoivu – <i>Betula pubescens</i>						
Kivennäismaa – <i>Mineral soil</i>	2	8,9	10,0	2	9,2	7,1
Turvemaa – <i>Organic soil</i>	2	8,4	10,7	–	–	–
Harmaaleppä – <i>Alnus incana</i>						
Kivennäismaa – <i>Mineral soil</i>	2	7,9	9,1	–	–	–
Tervaleppä – <i>Alnus glutinosa</i>						
Kivennäismaa – <i>Mineral soil</i>	2	11,4	12,1	–	–	–
Turvemaa – <i>Organic soil</i>	2	11,0	10,2	–	–	–
Haapa – <i>Populus tremula</i>						
Kivennäismaa – <i>Mineral soil</i>	2	9,9	13,8	–	–	–

3. Tutkimusmenetelmät

31. Uuteaineet

Keräämisen ja käsittelyn välisen ajan näytteet säilytettiin pakastekaapissa (–18 °C). Uuttoa varten ne kuivattiin +40–50 °C:ssa ja jauhettiin hienoksi. Ennen uuttoa määritettiin jauheen kuiva-aineprosentti kuivaamalla näytteet +105 °C lämpötilassa vakiopainoon.

Uuteaineiden määrä selvitettiin Soxhlet-uutolla ja neljällä peräkkäisellä liuottimella niiden poolisuuden mukaan nousevassa järjestyksessä: n-heksaani (CH₃(CH₂)₄CH₃), asetoni (CH₃COCH₃), etanoli (CH₃CH₂OH) ja tislattu vesi. Uuttoaika kunkin reagensin kohdalla oli 4 tuntia. Uuton jälkeen orgaaniset liuottimet haihdutettiin vakuumissa pyöröhaihduttimella ja vesiliuos lämpökaapissa. Haihdutuksen jälkeen uutteen kuivattiin lämpökaapissa 105 °C:ssa vakiopainoon. Tulokset laskettiin prosentteina kuivamassasta.

Kuori- ja lehtimassa alkaliiuutettiin, koska alkaliliu-

koiset suberiini ja polyfenoliset yhdisteet häiritsevät Klason-menetelmässä ligniinin määrittystä. Käytetty alkaliliuos oli 3 % kaliumhydroksidi-etanoli-liuos (Browning 1967), joka lisättiin ensin orgaanisilla liuottimilla ja vedellä uutettuun näytteeseen. Uuttolämpötila oli 70 °C ja uutosaika 2 tuntia. Liukenematon aines kuivattiin lämpökaapissa 105 °C:ssa. Punnitun näytteen painon vähennys vastasi alkaliliukoisten aineiden määrää. Liukenemattomasta jäännöksestä määritettiin sen jälkeen kuori- ja lehtimassan Klason- ja happoon liukeneva ligniini.

32. Ligniini

Uutetuista näytteistä määritettiin happoon liukenematon ligniini Efflandin muuntamalla Klason-menetelmällä (Effland 1977, modifioitu standardimenetelmästä T 250

pm -75). Menetelmää kutsutaan mikroligniininimenetelmäksi analyysiin tarvittavan tavallista pienemmän (0,3 g) näytteen vuoksi. Pienestä näytteestä huolimatta menetelmä on osoittautunut vertailukelpoiseksi varsinaisen Klason-menetelmän kanssa (Effland 1977). Happoon liukenevan ligniinin määrä mitattiin UV-VIS-spektrofotometrillä (Shimadzu UV-240) käyttäen aallonpituutta 203 nm (Tappi standard 13 -m54).

Sekä havupuu- että lehtipuunäytteille käytettiin samanvahuista (72 %) rikkihappoliuosta. Jensen (1949) on todennut havu- ja lehtipuuligniinin vaativan hieman erisuuruiset happoliuokset, jotta Klason-menetelmällä saataisiin maksimaalinen ligniini- ja metoksylyisaanto. Jensenin mukaan havupuuligniiniä tutkittaessa rikkihappoliuoksen optimivahvuus oli 72–74 % ja lehtipuuligniinin vastaavasti 71 %. Vahvemman hapon lehtipuuligniinin saantoa vähentävä vaikutus oli kuitenkin niin pieni (noin 0,2-prosenttiyksikköä), että työn sujuvuuden vuoksi käytettiin yhtä liuosvahuutta.

Hiilihydraattisaanto alentuu, kun ligniinin ja hemiselluloosan välisiä sidoksia jää katkeamatta näytettä hydrolysoitaessa. Tällöin osa hemiselluloosasta jää ligniiniin liittyneenä määrittämättä. Ksyloosi-, arabiinosisi- ja galaktoosiyksiköihin liittyneiden ligniini-hiilihydraattisidosten hemiselluloosasaantoa pienentävän ja vastavasti ligniinisäntöä lisäävän vaikutuksen on todettu olevan alle 1 % hiilihydraattien kokonaismäärästä (Matsumoto ym. 1984).

Ligniiniin sitoutuneita hiilihydraatteja on tutkittu mm. otsonimenetelmällä, jolla koivun puuaineen ligniiniin sitoutuneiden hiilihydraattien määräksi saatiin 0,95 % kokonaishiilihydraattimäärästä (Matsumoto ym. 1984). Suurin monosakkaridiyksikkö näissä hiilihydraattijäämissä oli ksyloosi (50 % koko määrästä). Samalla menetelmällä tutkituista kuusen puuainenäytteistä ligniiniin jäänyt hiilihydraattimäärä oli 0,75 % ligniinin kokonaismäärästä, tässä suurin monosakkaridikomponentti oli glukooosi (36 %) (Matsumoto ym. 1984). Useiden tutkimusten (Matsumoto ym. 1984, Simonson 1971, Eriksson & Lindgren 1977, Iversen 1985) tulosten perusteella voidaan päätellä, että ligniinin sitoutuminen hemisellu-

loosamatriisiin ja siitä irtoaminen on kovin vaihtelevaa ja riippuu todennäköisesti sekä puulajista, biomassakomponentista että kasvuolosuhteista.

Jäljempänä ligniinistä puhuttaessa tarkoitetaan yhteenlaskettua happoon liukenematonta Klasonmenetelmällä määritettyä ligniiniä ja happoon liukenevaa spektrofotometrisesti määritettyä ligniiniä.

33. Selluloosa ja hemiselluloosa

Selluloosa ja hemiselluloosat hajotettiin monosakkarideiksi hydrolysoimalla uutevapaat näytteet rikkihapolla, jonka vahvuus oli 72 %. Hydrolysoidut näytteet neutraloitiin ioninvaihtohartsilla (Amberlite MB-1A) ja analysoitiin nestekromatografilla (Waters M-45 -pumpu, ERC-7511 -taitekerroindetektor) käyttäen Pb⁺⁺ -ioninvaihtokolonnia (T = 75 °C) ja eluentina tislattua vettä. Vertailuliuksina käytettiin vastaavia puhtaita monosakkaridiliuksia ja sisäisenä standardina erytroosia, jonka avulla saatiin määritettyä sokereiden määrä. Monosakkariditulokset sisältävät lähinnä selluloosasta ja hemiselluloosasta peräisin olevat hajoamistuotteet, sillä nk. vapaat sokerit ovat liuenneet jo uutovaiheessa asetonin-, etanolin- ja vesifraktioihin.

Alkaliliukoiset hiilihydraatit eivät aiheuttaneet selluloosa- ja hemiselluloosatuloksiin hävikkiä, koska hiilihydraattimääritykset tehtiin vain orgaanisilla liuottimilla ja vedellä uutetuista näytteistä. Sen sijaan alkaliuutefraktiossa oli todennäköisesti pieniä määriä hemiselluloosayhdisteistä liuenneita hiilihydraatteja.

34. Tuhka

Tuhkan määrittämiseksi jauhenäytteitä poltettiin +580 °C:ssa kolme tuntia. Kun näytteet olivat palaneet täydellisesti, jäädytettiin näyteupokkaat eksikkaattorissa ennen punnitusta (Tappi standard T211 om-85). Tulokset on esitetty prosentteina kuivapainosta.

4. Tulokset

Kivennäis- ja turvemaan puiden välillä ei havaittu tutkittujen parametrien osalta merkittäviä eroja muilla puulajeilla kuin tervalepällä. Ainoastaan tervalepän puuaineen uuteainepitoisuus oli erilainen eri kasvupaikalla: turvemaalla se oli selvästi korkeampi. Näin ollen kivennäis- ja turvemaan aineistot on yhdistetty niiden parametrien osalta, joissa ei havaittu merkittäviä eroja.

Rauduskoivulla oksien määrä oli tutkimusaineistossa poikkeuksellisen alhainen johtuen tutkimuskohteena olleen metsikön tiheydestä (kuva 1). Lehtien ja neulasten määrät on saatu kirjallisuudesta (Hakkila 1971, Hakkila ym. 1977, Simola 1977). Jäljempänä käytetään oksan osista, joiden läpimitta on alle 5 mm nimitystä pienet oksat ja vastaavasti yli 5 mm:n läpimittaisista suuret oksat.

Toisaalta puuaineen osuus koko biomassasta on niin suuri, että sen sisältämän uuteaineen määrä on kokonaisuudessaan lähes samansuuruinen kuoren uuteainemäärän kanssa.

Vähiten uuteaineita oli kuusen rungossa ja suurten oksien puuaineessa. Männyn rungon puuaineen uuteainepitoisuus oli samansuuruisen useimpien lehtipuiden runkojen kanssa. Männyn oksapuussa uuteainepitoisuus oli hieman korkeampi kuin muilla puulajeilla, poikkeuksena haavan pienet oksat (taulukko 2).

Hieskoivun, männyn ja kuusen rungon ja oksien puuaineen uuteainepitoisuudet olivat suuremmat pohjoissuomalaisissa kuin eteläsuomalaisissa puissa. Pohjoissuomalaisten kuusen ja männyn pienten oksien puuaineen uuteainepitoisuudet olivat kaksinkertaiset verrattuna vastaaviin eteläsuomalaisiin (kuva 2).

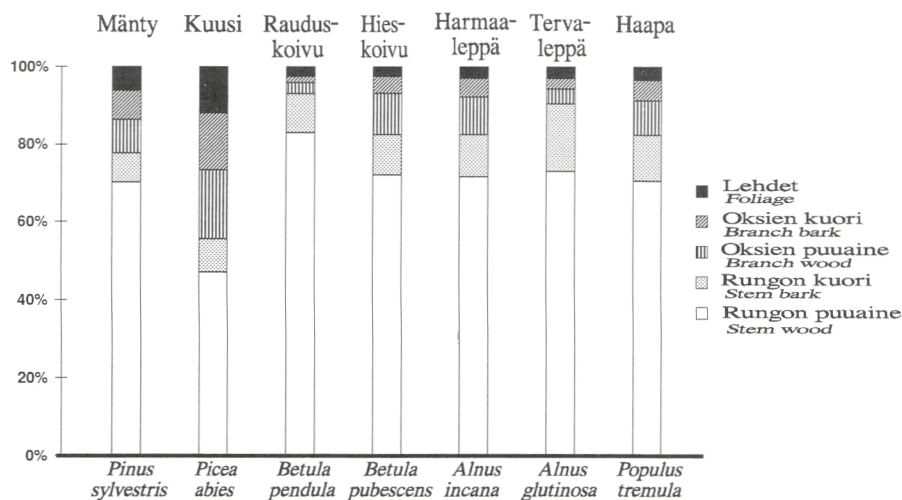
41. Orgaanisiin liuottimiin ja veteen liukenevat uuteaineet

411. Puuaine

Orgaanisiin liuottimiin ja veteen liukenevien uuteaineiden määrä oli puuaineessa pieni kuoreen ja viheraineeseen verrattuna (taulukko 2).

412. Kuoret, lehdet ja neulaset

Havupuissa sisäkuoren uuteainepitoisuus oli huomattavasti ulkokuoren pitoisuutta korkeampi. Useimmissa lehtipuissa sen sijaan tilanne oli päinvastoin. Männyn ja kuusen sisäkuoren pitoisuudet olivat huomattavasti korkeammat, jopa kaksinkertaiset, koivun sisäkuoren uuteainepi-



Kuva 1. Eri puulajien biomassajakauma tutkimusaineistossa.

Fig. 1. The proportional distribution of biomass components of different tree species.

toisuuteen verrattuna. Vastaavasti koivun ulkokuoren uuteainepitoisuus rungossa oli paljon korkeampi kuin männyn ja kuusen rungon ulkokuoressa. Oksissa eri puulajien sisä- ja ulkokuoren uuteainepitoisuudet olivat lähempänä toisiaan.

Lehtien kokonaisuuteainepitoisuus oli samaa luokkaa kuin rungon ulkokuoren uuteainepitoisuus. Lehtien uuteaineista 70–80 % oli etanoliini ja veteen liukenevia kun vastaavasti kuorten uuteaineet olivat pääasiassa asetoniin ja heksaaniin liukenevia. Neulasten uuteainepitoisuus oli lähes 10 prosenttiyksikköä korkeampi kuin lehtien, mutta neulasissa uuteaineiden jakautumisessa eri liuottimiin ei ollut niin selviä eroja kuin lehtien kohdalla (kuva 3).

42. Alkaliin liuottimiin liukenevat uuteaineet

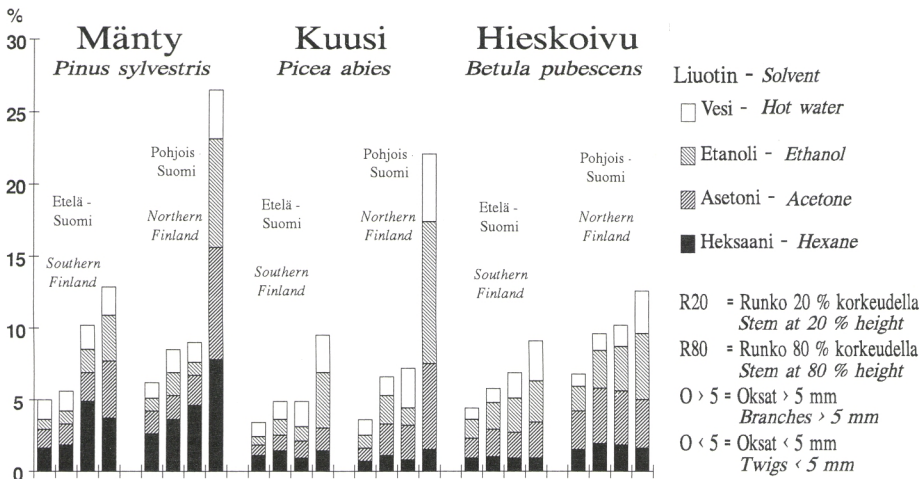
Ulkokuoren alkaliuutepitoisuus oli lehtipuissa korkeampi kuin havupuissa (taulukko 3). Koivujen ulkokuoressa, joka sisältää runsaasti suberiinia, alkaliuutepitoisuudet olivat huomattavasti korkeammat kuin muiden puulajien ulkokuoressa. Haavan sisäkuoren alkaliuutepitoisuus oli korkeampi kuin muilla puulajeilla, joilla se oli 14,5–19,5 %. Lehtipuiden ulkokuoressa alkaliuutepitoisuus oli pääsääntöisesti korkeampi kuin sisäkuoressa. Havupuilla ei ollut yhtä selvää eroa sisä- ja ulkokuoren pitoisuuksien välillä. Haavan kuoren ja puuaineen kemiallisen koostumuksen ero si joidenkin näytteiden kohdalla selvästi

Taulukko 2. Orgaanisiin liuottimiin ja veteen liukenevat uuteaineet.
Table 2. The extractives soluble in organic solvents and hot water.

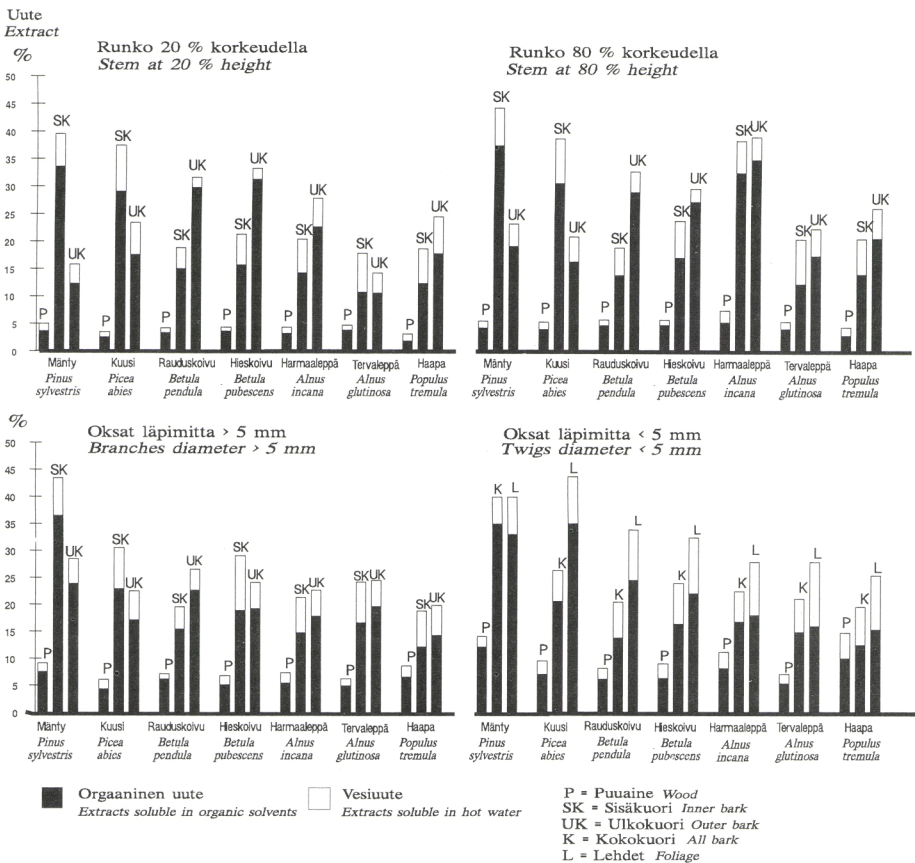
Puulaji <i>Tree species</i>	Runko 20% <i>Stem 20% height</i>			Runko 80% <i>Stem 80% height</i>			Oksat > 5 mm <i>Branches > 5 mm</i>			Oksat < 5 mm <i>Twigs < 5 mm</i>		
	Puu <i>Wood</i>	Sisäkuori <i>Inner bark</i>	Ulkokuori <i>Outer bark</i>	Puu <i>Wood</i>	Sisäkuori <i>Inner bark</i>	Ulkokuori <i>Outer bark</i>	Puu <i>Wood</i>	Sisäkuori <i>Inner bark</i>	Ulkokuori <i>Outer bark</i>	Puu <i>Wood</i>	Kuori <i>All bark</i>	Lehdet <i>Foliage</i>
Osuus kuivamassasta, % – <i>Per cent of dry mass</i>												
Mänty – <i>Pinus sylvestris</i>	5,0	39,5	15,9	5,4	44,4	23,3	9,1	43,3	28,4	14,1	38,2	40,6
Kuusi – <i>Picea abies</i>	3,5	37,4	23,4	4,9	38,7	20,9	5,2	30,5	22,0	9,6	26,4	43,3
Rauduskoivu – <i>Betula pendula</i>	4,2	18,8	31,6	5,8	18,9	32,7	7,0	19,5	26,5	8,2	20,5	33,4
Hieskoivu – <i>Betula pubescens</i>	4,4	21,3	33,2	5,8	23,7	29,6	6,8	29,0	24,1	9,1	23,9	32,5
Harmaaleppä – <i>Alnus incana</i>	4,4	20,4	27,8	7,5	38,2	39,0	8,2	21,3	22,7	11,3	22,5	28,3
Tervaleppä – <i>Alnus glutinosa</i>	5,1	20,5	14,9	6,2	22,4	22,2	8,3	23,5	24,1	9,8	21,1	27,6
Haapa – <i>Populus tremula</i>	4,5	23,1	26,5	6,1	20,5	25,2	8,6	20,0	19,0	14,8	19,5	25,4

Taulukko 3. Alkaliuutepitoisuus eri puulajien kuorissa ja lehdissä.
Table 3. The content of alkali soluble matter in the bark and foliage of different tree species.

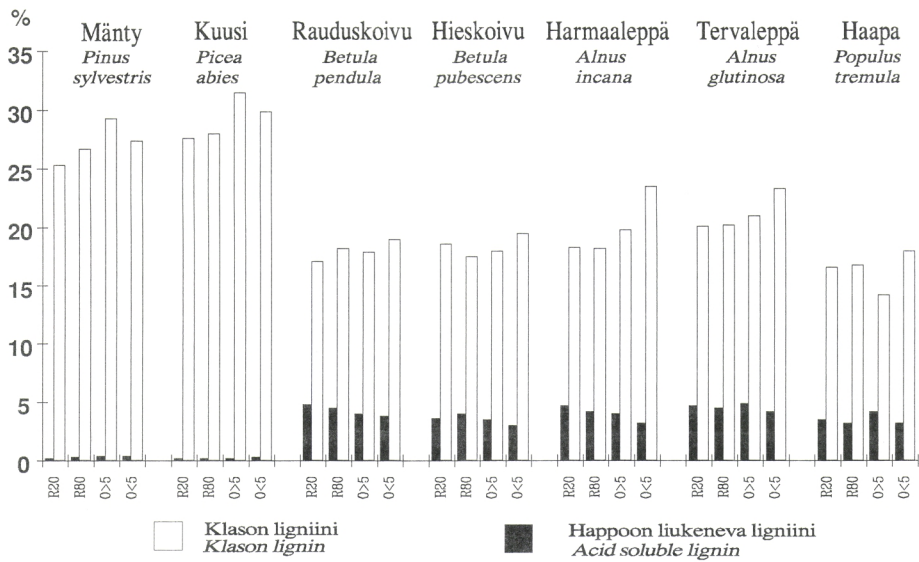
Puulaji <i>Tree species</i>	Runko 20% <i>Stem 20% height</i>		Runko 80% <i>Stem 80% height</i>		Oksat > 5 mm <i>Branches > 5 mm</i>		Oksat < 5 mm <i>Twigs < 5 mm</i>	
	Sisäkuori <i>Inner bark</i>	Ulkokuori <i>Outer bark</i>	Sisäkuori <i>Inner bark</i>	Ulkokuori <i>Outer bark</i>	Sisäkuori <i>Inner bark</i>	Ulkokuori <i>Outer bark</i>	Koko kuori <i>All bark</i>	Lehdet <i>Foliage</i>
Osuus kuivamassasta, % – <i>Per cent of dry mass</i>								
Mänty – <i>Pinus sylvestris</i>	18,8	18,9	19,2	26,7	21,1	30,7	24,4	17,7
Kuusi – <i>Picea abies</i>	15,2	18,8	17,6	16,0	24,5	18,3	19,7	13,0
Rauduskoivu – <i>Betula pendula</i>	14,1	50,9	14,5	53,1	18,5	44,6	33,0	23,9
Hieskoivu – <i>Betula pubescens</i>	15,3	55,0	15,5	57,0	17,7	54,7	36,6	25,6
Harmaaleppä – <i>Alnus incana</i>	14,2	20,5	19,5	36,9	24,1	37,5	29,9	25,2
Tervaleppä – <i>Alnus glutinosa</i>	16,4	24,0	14,5	32,2	18,2	34,4	29,9	22,8
Haapa – <i>Populus tremula</i>	25,8	22,6	16,7	25,5	26,1	26,0	22,5	28,1



Kuva 2. Uuteainejakauma puuainessa.
Fig. 2. The composition of wood extracts.



Kuva 3. Orgaanisiin liuottimiin ja kuumaan veteen liukenevien uuteaineiden jakauma puun eri osissa.
Fig. 3. The distribution of extracts soluble in organic solvents and hot water.



Kuva 4. Klason-menetelmällä uutetun ja happoon liukenevan ligniinin pitoisuus puuaineessa.
 Fig. 4. The content of Klason and acid soluble lignin in the wood matter.

Taulukko 4. Klason-menetelmällä uutetun ja happoon liukenevan ligniinin yhteenlaskettu pitoisuus puun eri osissa.
 Table 4. The sum total of Klason and acid soluble lignin in different parts of tree.

Puulaji Tree species	Runko 20% Stem 20% height			Runko 80% Stem 80% height			Oksat > 5 mm Branches > 5 mm			Oksat < 5 mm Twigs < 5 mm		
	Puu Wood	Sisä- kuori Inner bark	Ulko- kuori Outer bark	Puu Wood	Sisä- kuori Inner bark	Ulko- kuori Outer bark	Puu Wood	Sisä- kuori Inner bark	Ulko- kuori Outer bark	Puu Wood	Kuori All bark	Lehdet Foliage
Mänty – <i>Pinus sylvestris</i>	25,5	5,3	29,5	27,0	7,2	17,9	29,7	7,1	15,7	27,8	10,5	9,8
Kuusi – <i>Picea abies</i>	27,8	7,7	22,9	28,2	9,2	23,9	31,7	7,2	24,7	30,2	18,7	11,5
Rauduskoivu – <i>Betula pendula</i>	21,9	21,6	11,7	22,7	20,2	7,9	21,9	16,8	10,1	22,8	14,5	18,5
Hieskoivu – <i>Betula pubescens</i>	22,2	24,2	6,2	21,5	21,9	6,3	21,5	17,7	11,2	22,5	14,1	14,6
Harmaaleppä – <i>Alnus incana</i>	23,0	26,7	26,0	22,4	16,4	11,7	23,8	21,9	18,9	26,5	19,0	21,5
Tervaleppä – <i>Alnus glutinosa</i>	24,8	28,6	32,0	25,2	24,6	19,6	25,9	23,5	21,4	27,5	22,0	25,0
Haapa – <i>Populus tremula</i>	20,1	14,8	16,9	19,8	15,2	12,5	18,4	14,9	17,0	21,2	17,5	18,6

Osuus kuivamassasta, % – Per cent of dry mass

muista tutkituista lehtipuista ja näytti olevan usein lähempänä havupuiden kuin lehtipuiden kemiallisia ominaisuuksia.

43. Ligniini

431. Puuaine

Puuaineen ligniinipitoisuus oli lähes samansuu-

ruinen eri lehtipuulajeilla (taulukko 4). Ainoastaan harmaa- ja tervalepän pienten oksien puuaineessa oli muutaman prosenttiyksikön korkeampi ligniinipitoisuus kuin koivun ja haavan vastaavissa oksissa. Kuusen puuaineen ligniinipitoisuus oli Etelä-Suomen aineistossa korkeampi ja vastaavasti Pohjois-Suomen aineistossa alhaisempi kuin männyllä. Havupuiden oksissa lyly nostaa ligniinipitoisuutta (Timell 1986). Vaikka pienimmissä oksissa lyly ei välttämättä

erotu paljain silmin, se vaikuttaa kuitenkin jo ligniinin määrään niin, että männyn ja kuusen oksissa ligniinipitoisuus on selvästi korkeampi kuin rungossa. Lehtipuiden oksissa ligniinipitoisuutta laskevaa vetopuuta ei sen sijaan voitu tulosten perusteella havaita, mikä saattoi johtua puiden nuoresta iästä (20–30 v).

Havu- ja lehtipuuligniinin rakenteellinen ero näkyi puuaineessa happoon liukenevan ligniinin osuudessa. Lehtipuilla happoon liukenevan ligniinin osuus saattoi olla 10–15 % kokonaisligniininimäärästä. Havupuilla tämä osuus sen sijaan oli alle 1 % ligniinin kokonaismäärästä (kuva 4).

432. Kuoret, lehdet ja neulaset

Koivun ulkokuoren korkea suberiinipitoisuus ja havupuiden sisäkuoren suuri fenolihappopitoisuus mahdollisesti aiheuttavat sen, että näiden biomassan osien ligniinipitoisuus on hyvin alhainen (taulukko 4).

Lehtipuilla oli ulkokuoren alkaliuuteosuus monessa näytteessä sisäkuoren uuteainepitoisuutta korkeampi (kuva 5). Havupuiden sisä- ja ulkokuoren alkaliuuteosuudet olivat lähes yhtä suuret. Suberiinin vaikutuksesta myös koivun ulkokuoren alkaliuuteosuudet ovat korkeat. Koivun sisäkuoren alkaliuuteosuus sen sijaan on samaa tasoa tai jopa alhaisempi kuin muiden puulajien sisäkuoressa.

Lehtipuiden lehdissä yhteenlaskettu ligniini- ja alkaliuuteosuus oli haapaa lukuun ottamatta korkeampi kuin sisäkuoressa mutta alhaisempi kuin ulkokuoressa. Neulasissa ligniinin ja alkaliuuteiden yhteismäärä oli huomattavasti pienempi kuin lehdissä (kuva 5).

Tutkittujen puulajien sisä- ja ulkokuoressa happoon liukenevan ligniinin osuus oli huomattavasti alhaisempi kuin puuaineessa. Se oli noin 0,1–2,0 % kuiva-aineesta, puuaineessa 0,5–4,5 %. Ulkokuoren happoon liukeneva ligniiniosuus oli kaikissa lehtipuissa alhaisempi kuin sisäkuoressa. Havupuiden sisä- ja ulkokuoressa vastaavan ligniinin osuus (0,5–1,0 %) oli hieman korkeampi kuin puuaineessa (0,3–0,5 %).

Etelä- ja Pohjois-Suomessa kasvaneiden puiden puuaineen tai kuoren ligniinipitoisuuksissa ei todettu säännöllisiä eroavuuksia. Maantieteellisen sijainnin vaikutusta ligniinipitoisuuteen ja muihin kemiallisiin komponentteihin tulisi tutkia laajemman aineiston avulla.

44. Selluloosa ja hemiselluloosa

441. Puuaine

Selluloosan osuus oli hieman korkeampi männyn ja kuusen rungoissa kuin useimpien lehtipuiden rungossa. Poikkeuksena oli haapa, jonka selluloosapitoisuus sekä rungossa että oksissa oli korkeampi kuin muilla puulajeilla. Siirryttäessä rungosta pieniin oksiin selluloosan osuus, glukoosina ilmaistuna, pieneni jyrkimmin havupuissa (kuva 6).

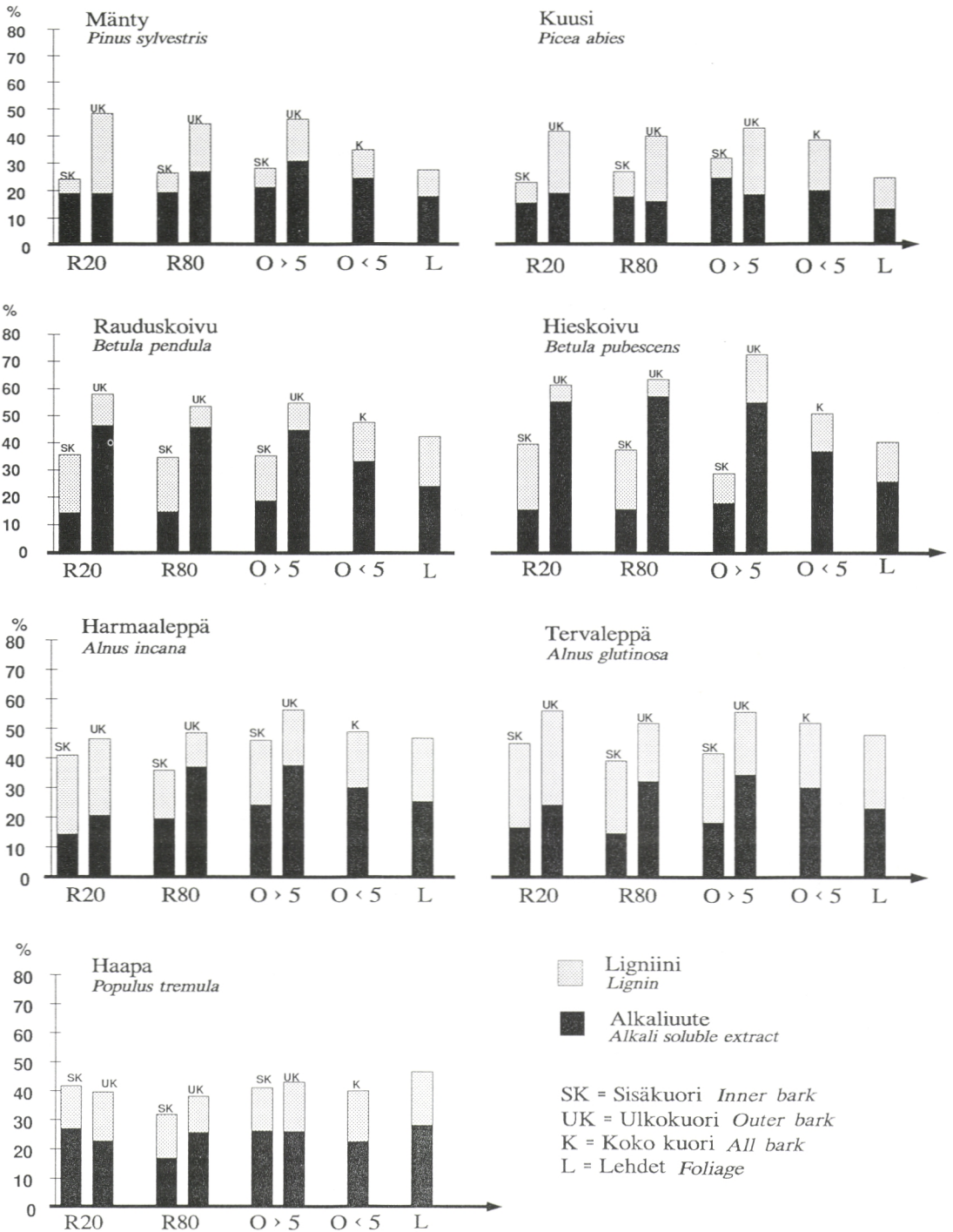
Havupuiden rungon ja oksien puuaineesta mitattujen galaktoosipitoisuuksien perusteella voidaan olettaa, että galaktoglukomannaania, jossa on enemmän galaktoosia (man:glu:gala – 3:1:1), on erityisesti oksissa, sillä havupuun puuaineen galaktoosipitoisuus oli oksissa 6–7 % mutta rungossa vain 2–4 % kuiva-aineesta. Galaktoosia vähemmän sisältävä glukomannaani (man:glu:gala – 4:1:0,1) on pääasiallisesti rungossa esiintyvä hemiselluloosa. Myös lehtipuiden oksissa puuaineen galaktoosipitoisuus (1,2–2,2 %) oli hieman suurempi kuin rungossa (0,6–1,2%) (taulukko 5).

Kaikissa tutkituissa puulajeissa pienten oksien puuaineen arabiinipitoisuus oli yli kaksinkertainen runkopuuhun verrattuna. Mannoosipitoisuus oli männyn ja kuusen runkopuussa noin kolminkertainen ksyloosipitoisuuteen nähden. Sen sijaan männyn oksapuussa molempien osuus oli lähes yhtä suuri. Ksyloosia esiintyi runsaasti myös muiden lehtipuiden kuin koivun puuaineessa. Harmaalepän rungon ja oksien puuaineen ksyloosipitoisuus oli samaa luokkaa kuin hieskoivun, noin 22 % kuiva-aineesta. Tervalepällä ja haavalla ksyloosin osuus oli hieman pienempi (14–20 %) mutta silti selvästi suurempi kuin männyn ja kuusen puuaineessa (5–7 %) (taulukko 5).

Maantieteellinen sijainti ei vaikuttanut merkittävästi tutkittujen hieskoivun, männyn ja kuusen rungon puuaineen glukoosipitoisuuteen. Koivun pienissä oksissa puuaineen glukoosipitoisuus oli sekä etelä- että pohjoissuomalaisissa puissa korkeampi kuin havupuiden pienissä oksissa. Etelä- ja pohjoissuomalaisten puiden isojen oksien glukoosipitoisuuksien ero oli alle 3 prosenttiyksikköä kaikissa tutkituissa puulajeissa.

442. Kuoret, lehdet ja neulaset

Monosakkaridipitoisuus oli alhaisin lehtipuiden ulkokuoressa. Synnä on ulkokuoren korkea

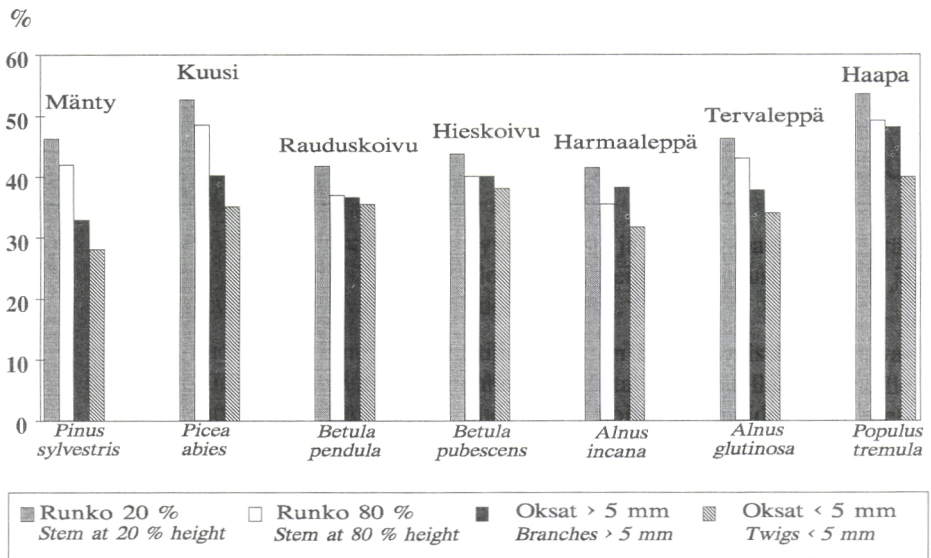


Kuva 5. Ligniinin ja alkaliuutteiden osuus eri puulajien kuoreissa, lehdistä ja neulasissa.

Fig. 5. The proportion of lignin and alkali soluble extracts in bark and foliage of different tree species.

Taulukko 5. Monosakkaridien osuus rungon ja oksien puuaineessa ja kuoressa.
Table 5. The proportion of monosaccharides in the wood matter and bark.

Puulaji <i>Tree species</i>	Runko 20% <i>Stem 20% height</i>			Runko 80% <i>Stem 80% height</i>			Oksat > 5 mm <i>Branches > 5 mm</i>			Oksat < 5 mm <i>Twigs < 5 mm</i>		
	Puu <i>Wood</i>	Sisä- kuori <i>Inner bark</i>	Ulko- kuori <i>Outer bark</i>	Puu <i>Wood</i>	Sisä- kuori <i>Inner bark</i>	Ulko- kuori <i>Outer bark</i>	Puu <i>Wood</i>	Sisä- kuori <i>Inner bark</i>	Ulko- kuori <i>Outer bark</i>	Puu <i>Wood</i>	Kuori <i>All bark</i>	Lehdet <i>Foliage</i>
Osuus kuivamassasta, % – <i>Per cent of dry mass</i>												
Mänty – <i>Pinus sylvestris</i>												
Glukoosi – <i>Glucose</i>	45,7	25,3	20,7	42,1	19,4	22,0	32,2	19,7	18,5	28,5	15,2	23,4
Ksyloosi – <i>Xylose</i>	5,7	2,1	3,0	6,6	1,7	2,6	7,6	1,7	2,4	6,2	1,7	1,6
Galaktoosi – <i>Galactose</i>	2,5	2,9	3,7	3,8	2,1	4,0	7,0	2,1	2,8	6,9	2,0	2,6
Arabinoosi – <i>Arabinose</i>	1,3	9,8	4,7	1,6	12,5	5,1	2,5	12,7	6,0	3,6	10,1	2,5
Mannoosi – <i>Mannose</i>	14,4	1,7	3,3	12,0	1,3	4,7	7,3	1,4	3,5	6,4	2,1	7,3
Yhteensä – <i>Total</i>	69,6	41,8	35,4	66,1	37,0	38,4	56,6	37,6	33,2	51,6	31,1	37,4
Kuusi – <i>Picea abies</i>												
Glukoosi – <i>Glucose</i>	54,7	32,6	19,6	49,4	32,1	21,4	40,2	32,8	18,1	38,7	22,4	18,0
Ksyloosi – <i>Xylose</i>	5,7	2,1	3,4	6,2	1,9	4,7	6,8	2,0	3,6	6,2	2,9	1,9
Galaktoosi – <i>Galactose</i>	2,1	2,4	1,5	2,5	2,3	1,5	7,6	2,7	1,7	7,8	2,2	1,6
Arabinoosi – <i>Arabinose</i>	1,0	10,4	3,7	1,3	9,6	4,0	1,4	10,1	4,0	2,1	4,7	2,7
Mannoosi – <i>Mannose</i>	15,4	1,6	3,3	15,1	2,3	4,7	10,2	2,0	2,9	8,5	4,3	7,5
Yhteensä – <i>Total</i>	78,9	49,1	31,5	74,5	48,2	36,3	66,2	49,6	30,3	63,3	36,5	31,7
Rauduskoivu – <i>Betula pendula</i>												
Glukoosi – <i>Glucose</i>	44,0	21,4	6,4	39,0	25,3	5,2	37,4	21,6	7,4	37,7	14,8	14,7
Ksyloosi – <i>Xylose</i>	22,4	15,1	4,0	24,1	15,2	1,7	24,1	13,4	2,9	21,2	5,8	3,1
Galaktoosi – <i>Galactose</i>	0,6	1,4	0,7	0,9	1,4	0,8	1,2	1,8	1,0	2,2	1,5	2,1
Arabinoosi – <i>Arabinose</i>	0,3	3,3	2,3	0,4	3,7	2,1	0,6	4,1	2,2	1,0	3,3	2,0
Mannoosi – <i>Mannose</i>	2,6	0,6	0,5	1,5	0,6	0,5	1,3	0,7	0,5	0,9	0,6	0,4
Yhteensä – <i>Total</i>	69,9	41,8	13,9	65,9	46,2	10,3	64,6	41,6	14,0	63,0	26,0	22,3
Hieskoivu – <i>Betula pubescens</i>												
Glukoosi – <i>Glucose</i>	42,3	21,3	2,5	39,8	19,3	2,7	40,0	19,2	4,4	37,3	14,0	12,3
Ksyloosi – <i>Xylose</i>	21,6	12,6	0,8	22,6	12,0	1,0	21,0	8,2	1,0	18,9	5,4	2,6
Galaktoosi – <i>Galactose</i>	0,7	1,0	0,5	1,2	1,1	0,5	1,7	1,4	0,7	2,0	1,1	2,7
Arabinoosi – <i>Arabinose</i>	0,2	3,0	1,3	0,4	3,0	1,3	0,4	3,6	1,4	0,6	2,4	1,9
Mannoosi – <i>Mannose</i>	2,2	0,5	0,2	1,3	0,4	0,3	1,1	0,5	0,3	0,7	0,5	0,6
Yhteensä – <i>Total</i>	67,0	38,4	5,3	65,3	35,8	5,8	64,2	32,9	7,8	59,5	23,4	20,1
Harmaaleppä – <i>Alnus incana</i>												
Glukoosi – <i>Glucose</i>	44,7	18,0	9,8	37,4	16,8	6,5	38,9	18,9	8,6	32,6	16,7	15,1
Ksyloosi – <i>Xylose</i>	21,7	10,0	5,9	22,7	9,5	2,9	21,1	8,3	3,6	19,5	7,0	1,4
Galaktoosi – <i>Galactose</i>	0,7	1,7	1,2	1,1	2,3	1,5	1,5	2,1	1,3	1,5	1,5	1,4
Arabinoosi – <i>Arabinose</i>	0,3	3,3	2,6	0,3	4,7	2,9	0,5	4,1	3,2	0,6	2,6	2,0
Mannoosi – <i>Mannose</i>	1,6	0,8	0,5	1,1	0,6	0,4	1,0	0,6	0,4	0,8	0,5	0,5
Yhteensä – <i>Total</i>	69,0	33,8	20,0	62,6	33,9	14,2	63,0	34,0	17,1	55,0	28,3	20,4
Tervaleppä – <i>Alnus glutinosa</i>												
Glukoosi – <i>Glucose</i>	48,4	21,5	11,6	41,9	24,8	14,2	40,1	17,4	9,1	33,9	12,2	15,4
Ksyloosi – <i>Xylose</i>	18,7	8,8	6,2	20,0	12,7	7,0	20,8	9,0	5,1	19,8	6,7	3,4
Galaktoosi – <i>Galactose</i>	0,6	2,0	1,9	0,8	1,8	2,0	1,2	2,1	1,5	1,6	2,2	1,7
Arabinoosi – <i>Arabinose</i>	0,2	4,5	4,3	0,3	3,8	3,4	0,5	4,6	4,6	0,8	4,3	2,5
Mannoosi – <i>Mannose</i>	1,9	0,8	0,9	1,8	1,1	1,5	1,3	0,7	0,6	0,9	0,5	0,8
Yhteensä – <i>Total</i>	69,8	37,6	24,9	64,8	44,2	28,1	63,9	33,8	20,9	57,0	25,9	23,8
Haapa – <i>Populus tremula</i>												
Glukoosi – <i>Glucose</i>	55,4	25,0	18,0	47,2	32,4	15,1	49,8	30,4	26,5	41,4	25,7	15,2
Ksyloosi – <i>Xylose</i>	18,0	8,9	7,2	18,4	9,9	4,7	16,2	12,0	8,0	14,3	8,4	3,8
Galaktoosi – <i>Galactose</i>	0,7	1,7	1,5	0,8	1,1	1,0	1,0	1,6	1,4	1,1	1,2	1,6
Arabinoosi – <i>Arabinose</i>	0,2	4,8	4,2	0,3	5,8	4,6	0,4	2,9	3,7	0,7	2,5	3,5
Mannoosi – <i>Mannose</i>	0,3	0,7	0,7	2,4	0,6	0,7	1,9	1,1	0,7	1,3	0,7	0,7
Yhteensä – <i>Total</i>	74,6	41,1	31,6	69,1	49,8	26,1	69,3	48,0	40,3	58,8	38,5	24,8



Kuva 6. Glukoosipitoisuus puuaineessa.

Fig. 6. The content of glucose in the wood matter.

Taulukko 6. Pentoosipitoisuus puun eri osissa.

Table 6. The pentose of tree biomass.

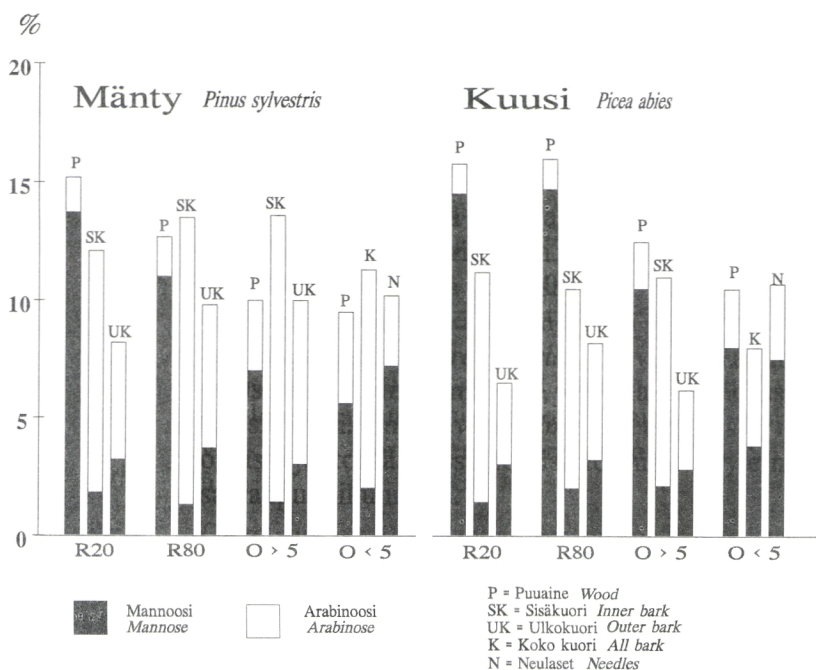
Puulaji Tree species	Runko 20% Stem 20% height		Runko 80% Stem 80% height		Oksat > 5 mm Branches > 5 mm		Oksat < 5 mm Twigs < 5 mm		Lehdet Foliage	
	Puu Wood	Kuori ¹ Bark ¹	Puu Wood	Kuori ¹ Bark ¹	Puu Wood	Kuori ¹ Bark ¹	Puu Wood	Kuori Bark		
Osuus kuivamassasta, % – Per cent of dry matter										
Mänty – <i>Pinus sylvestris</i>	7,0	9,9	8,2	11,2	10,1	12,2	9,8	10,9	4,1	
Kuusi – <i>Picea abies</i>	6,7	9,5	7,5	9,7	8,2	10,2	8,3	7,1	4,6	
Rauduskoivu – <i>Betula pendula</i>	22,7	13,3	24,5	11,3	24,7	13,5	22,2	8,6	5,1	
Hieskoivu – <i>Betula pubescens</i>	21,8	11,2	23,0	9,1	21,4	7,7	19,5	7,3	4,5	
Harmaaleppä – <i>Alnus incana</i>	22,0	11,6	23,0	10,4	21,6	10,8	20,1	9,6	3,4	
Tervaleppä – <i>Alnus glutinosa</i>	18,9	11,3	20,3	13,9	21,3	12,2	20,6	10,4	5,9	
Haapa – <i>Populus tremula</i>	18,2	12,6	18,7	13,3	16,6	13,3	15,0	11,4	7,3	

¹ Sisä- ja ulkokuoren painotettu keskiarvo – The average value of inner and outer bark in proportion of weight

uuteaine- ja ligniinipitoisuus. Eri uuteaineryhmien (orgaaniset-, vesi- ja alkaliumuutteen) yhteenlaskettu pitoisuus esimerkiksi koivun ulkokuoressa nousi yli 80 prosenttiin kuiva-aineesta. Poikkeuksena oli haavan sekä ulko- että sisäkuoren monosakkaridipitoisuus, joka oli korkeampi kuin minkään muun tutkitun puulajin vastaava pitoisuus. Myös haavan puuaineen monosakkaridipitoisuus poikkesi huomattavasti mui-

den lehtipuiden puuaineen vastaavasta (taulukko 5).

Havupuiden koko kuoren glukoosipitoisuus oli kaikissa kuorinäytteissä korkeampi kuin lehtipuissa haapaa lukuun ottamatta. Maantieteellisellä sijainnilla ei näyttänyt olevan suurta vaikutusta männyn kuoren glukoosipitoisuuteen. Sen sijaan Etelä-Suomesta kerätyissä kuusen kuorinäytteissä glukoosipitoisuus oli korkeam-



Kuva 7. Mannoosin ja arabiinooisin osuudet männyn ja kuusen biomassassa.
 Fig. 7. The proportions of mannose and arabinose in the biomass of pine and spruce.

pi kuin Pohjois-Suomen näytteissä.

Lehtipuiden sisäkuoren ksyloosipitoisuus oli noin puolet (8–15 %) puuaineen vastaavasta. Ulkokuoren ksyloosipitoisuus oli huomattavasti alhaisempi: koivun ulkokuoressa 1–3 % ja muiden lehtipuiden ulkokuoressa 3–6 % kuiva-aineesta. Havupuissa sisäkuoren pitoisuus oli alhaisempi kuin lehtipuiden sisäkuoressa, mutta ulkokuoren ksyloosipitoisuus oli lähes samanlainen lehtipuiden ulkokuoren vastaavan pitoisuuden kanssa (taulukko 5).

Furfuraali on koivusokerin eli ksylitolin ohella teollisesti hyödynnettäviä hemiselluloosa-tuotteita. Sitä valmistetaan hydrolysoimalla hemiselluloosayhdisteet monosakkarideiksi ja poistamalla vesi näin syntyvistä pentoosiyhdisteistä (ksyloosi ja arabiinooisi). Pentoosilähteenä lehtipuiden rungon ja oksien puuainetta on omaa luokkaansa sillä havupuiden puuainetta pentoosipitoisuus oli vain noin kolmasosa lehtipuiden vastaavasta (taulukko 6).

Havupuiden puuainetta ja kuoren kemiallista rakennetta kuvaava näiden mannoosi-arabiinooisi-suhteen vaihtelu (kuva 7). Kun mannoosin ja arabiinooisin välinen suhde oli rungon ja oksien puuainetta keskimäärin 8,5:1, niin sisäkuoressa vastaava suhde oli 1:7,5 ja ulkokuoressa 1:2.

Korkea mannoosipitoisuus puuainetta näyttää siis sisäkuoressa vaihtuvan korkeaksi arabiinooisipitoisuudeksi. Ulkokuoressakin arabiinooisin osuus oli lähes kaksinkertainen mannoosin osuuteen verrattuna. Neulasten vastaava suhde taas oli lähempänä puuainetta kuin kuoren suhdetta.

Kuoren monosakkaridikomponenteista galaktoosin osuus (taulukko 5) oli kaikilla puulajeilla pienin. Sitä esiintyi havupuiden ulko- ja sisäkuoressa korkeimmillaan noin 3 % kuiva-aineesta. Lehtipuiden ulko- ja sisäkuoressa galaktoosipitoisuus jäi yleensä alle 2 %:n. Lehtipuiden kuorissa ja viheraineissa pitoisuus oli hieman korkeampi, havupuiden rungon ja oksien kuorissa sen sijaan alhaisempi kuin puuainetta. Oksien kuoressa galaktoosipitoisuus ei kohonnut rungon kuoren vastaavaa pitoisuutta korkeammaksi, toisin kuin oksien puuainetta, missä galaktoosia oli kaksi kertaa niin paljon kuin rungon puuainetta.

Lehtien monosakkaridipitoisuus oli suhteellisen alhainen puun muihin komponentteihin verrattuna. Neulasten monosakkaridipitoisuus sen sijaan oli lähes oksien puuainetta pitoisuutta vastaava (taulukko 5).

Taulukko 7. Tuhkapitoisuus puun eri osissa.
Table 7. The ash content of tree biomass.

Puulaji Tree species	Runko 20% Stem 20% height			Runko 80 % Stem 80 % height			Oksat > 5 mm Branches > 5 mm			Oksat < 5 mm Twigs < 5 mm		
	Puu Wood	Sisä- kuori Inner bark	Ulko- kuori Outer bark	Puu Wood	Sisä- kuori Inner bark	Ulko- kuori Outer bark	Puu Wood	Sisä- kuori Inner bark	Ulko- kuori Outer bark	Puu Wood	Kuori All bark	Lehdet Foliage
Osuus kuivamassasta, % – Per cent of dry mass												
Mänty – <i>Pinus sylvestris</i>	0,3	1,2	1,0	0,3	1,8	1,2	0,4	1,9	1,5	0,7	1,8	2,2
Kuusi – <i>Picea abies</i>	0,3	3,5	3,3	0,5	3,0	2,6	0,5	5,1	3,9	1,0	2,9	4,2
Rauduskoivu – <i>Betula pendula</i>	0,3	2,7	0,7	0,4	2,3	0,6	0,7	4,6	2,0	1,1	3,4	4,9
Hieskoivu – <i>Betula pubescens</i>	0,3	2,0	0,5	0,4	1,8	0,5	0,5	3,2	0,9	0,7	2,4	4,2
Harmaaleppä – <i>Alnus incana</i>	0,4	3,2	2,4	0,6	3,2	1,7	0,7	2,9	2,0	1,0	2,2	5,4
Tervaleppä – <i>Alnus glutinosa</i>	0,3	2,5	1,4	0,4	2,1	1,5	0,5	2,0	1,5	0,7	2,1	4,8
Haapa – <i>Populus tremula</i>	0,4	5,0	11,1	0,5	4,9	10,2	0,7	5,5	6,8	2,0	5,2	8,7

45. Tuhka

Tuhkaa oli kotimaisten puulajien runkopuussa yleensä selvästi alle 0,5 % kuiva-aineesta. Kuoren ja lehtien tuhkapitoisuus oli sen sijaan huomattavasti korkeampi ollen sisäkuoressa 1–5 %, ulkokuoressa 0,5–11 % ja lehdissä 2–8 % kuiva-aineesta (taulukko 7). Haavan rungon ulkokuoren tuhkapitoisuus oli yli 10 % kuiva-aineesta. Sisäkuoren tuhkapitoisuudeksi haavan rungossa ja oksissa saatiin keskimäärin 5 %. Sekä haavan ulkokuoren (7–11 %), sisäkuoren (n. 5 %) että lehtien (n. 9 %) tuhkapitoisuudet olivat huomattavasti korkeammat kuin muiden

puulajien vastaavien komponenttien tuhkapitoisuudet.

Havu- ja lehtipuiden puuaineen tuhkapitoisuuksissa ei voitu havaita merkittäviä eroja. Pohjois- ja eteläsuomalaisten puiden tuhkapitoisuudessa ei myöskään ollut merkittäviä eroja. Tuhkapitoisuudet vaihtelivat runkopuussa välillä 0,3–0,5 % ja oksapuussa välillä 0,4–1,3 %. Puuaineessa suurimmat tuhkapitoisuudet olivat pienissä oksissa. Kuorijäämät ovat saattaneet kohoittaa hankalasti kuorittavien pienten oksien tuhkamäärää, sillä kuoren tuhkapitoisuus voi olla lähes kymmenkertainen puuaineen tuhkapitoisuuteen verrattuna.

5. Tulosten tarkastelu

Kemiallisten analyysitulosten vertailu etenkin uuteaineiden ja hiilihydraattien osalta tuottaa hankaluuksia tutkimusmenetelmien erojen vuoksi. Samoistakin näytteistä eri laboratorioissa saadut uutostulokset saattavat erota huomattavasti toisistaan riippuen liuottimista, uutostajasta ja -järjestyksestä, laitteistosta, näytteen kosteussuhteesta jne. Sama pätee hiilihydraattimäärityksiin. Nämä seikat on otettava huomioon verrattaessa nyt saatuja tuloksia kirjallisuudesta esitettyihin aikaisempiin tuloksiin. Klason-menetelmällä määritetyt ligniinitulokset voidaan katsoa suhteellisen vertailukelpoisiksi keskenään, koska menetelmä on varsin yksise-

litteinen, eikä siihen yleensä tehdä muutoksia.

Tässä tutkimuksessa käytettiin neljää eri liuotinta, joiden teho on erilainen. Joidenkin yhdisteiden kohdalla (esim. rasvahapot, fenolit, hiilihydraatit) saattaa tapahtua liukenemista sekä heksaaniin että asetoniin tai sekä etanoliin että veteen, vaikka uutolosuhteet on pyritty pitämään mahdollisimman vertailukelpoisina. Tämä ilmiö huomattiin, kun verrattiin rinnakkaisnäytteiden eri liuottimiin liuenneita uutemääriä. Ne saattoivat erota toisistaan useita prosenttiyksiköitä. Kuitenkin eri uutefraktioiden yhteenlaskettu määrä oli lähes poikkeuksetta kummallakin rinnakkaisnäytteellä samaa suuruusluokkaa.

Puuaineen uuteainepitoisuudet (4–14 %) olivat vaatimattomia verrattuna kuoren uuteainepitoisuuksiin (15–44 %). Koko runkoa tarkasteltaessa puuaineen sisältämä uuteainemäärä oli kuitenkin suuruudeltaan vähintään yhtä suuri kuin rungon kuoren sisältämä uuteainemäärä, koska kuoren osuus rungossa oli vain 10–15 % rungon kuivamassasta.

Ohuiden oksan osien puuaineen uuteainepitoisuudet olivat kautta linjan puun muiden osien puuaineen uuteainepitoisuuksia korkeampia, mikä saattaa liittyä tehokkaampaan aineenvaihduntaan pienissä oksissa: esimerkiksi jälsikeroksen osuus on suhteellisesti suurempi kuin rungossa ja isoissa oksissa. Pienten oksien uuteainepitoisuutta saattoivat virheellisesti lisätä myös sisäkuoren jäämät (kuva 2).

Havupuiden pienten oksien puuaineen uuteainepitoisuudessa maantieteellinen ero oli melkoinen. Pohjois-Suomesta kerätyissä näytteissä uuteaineen osuus oli lähes kaksinkertainen Etelä-Suomesta kerätyihin vastaaviin näytteisiin verrattuna. Eri liuottimiin liuenneiden uutefraktioiden suhteet eteläsuomalaisissa ja pohjois-suomalaisissa näytteissä olivat hyvin samansuuruiset, joten ilmeisesti minkään yksittäisen yhdisteen pitoisuuden kasvu ei yksinään ole vaikuttanut kokonaispitoisuuteen vaan kaikkien pienissä oksissa esiintyvien yhdisteiden pitoisuudet ovat kasvaneet. Tämän ilmiön voisi olettaa johtuvan pohjoisen karummista ja kylmemmistä kasvuolosuhteista, joissa mahdollisilla jälsisolukon suuremmilla ravintovarastoilla ja toisaalta uuteaineiden elintoimintoja suojaavilla ominaisuuksilla olisi suurempi merkitys kuin etelässä.

Pienten oksien puuaineen korkeasta uuteainepitoisuudesta on seurauksena alhaisempi *selluloosa-* ja *hemiselluloosapitoisuus*. Etelä-Suomessa kasvaneen männyn glukoosipitoisuus vaihteli välillä 28–46 %, missä korkeampi arvo on rungon puuaineen ja alhaisempi pienten oksien puuaineen glukoosipitoisuus. Vastaavat kuusta koskevat luvut olivat 35–52 % Etelä-Suomessa ja 32–52 % Pohjois-Suomessa. Kuusinäytteiden huomattavan korkea kokonaismonosakkaridi- ja glukoosipitoisuus ei vaikutu sattumalta, sillä kahdeksan näytteen (neljä puuta) välinen hajonta rungossa 20 %:n korkeudella oli 3,3 (monosakkaridit 78,9 %) ja 80 % korkeudella vastaavasti 3,0 (74,5 %). Japanilaiset tutkijat ovat mitanneet eri *Picea*-lajeille holoselluloosapitoisuuksia, jotka vaihtelevat välillä 64–75 % kuiva-aineesta. Näihin sisältyi myös *Picea abies*, jonka holoselluloosapitoisuus oli 73 %

(Rowell 1984).

Lehtipuiden *glukoosipitoisuudet* vaihtelivat välillä 46–32 %. Poikkeuksena lehtipuiden joukossa oli haapa, jonka puuaineen glukoosipitoisuus oli havupuidenkin pitoisuuksia korkeampi vaihdellen välillä 53–40 % puuaineen kuivamassasta. Haavan korkeasta selluloosapitoisuudesta löytyy esimerkkejä myös muista tutkimuksista (Timell 1957, Rowell 1984), joissa näytepuiden ikä on korkeampi (yli 30 vuotta) kuin tässä tutkimuksessa (20–30 v). Korkean selluloosapitoisuuden syytä ei ole selvitetty, mutta tutkimuksissa on todettu haavalla muita lehtipuita alhaisempi ligniinipitoisuus (Timell 1957). Esimerkkinä mainittakoon amerikanhaapa (*Populus tremuloides*), jonka α -selluloosapitoisuus (noin 3 % alhaisempi kuin kokonaisglukoosipitoisuus) oli 53,5 % ja Klason-ligniini-pitoisuus 16,3 % (Timell 1957). Japanilaisten tutkijoiden mukaan (Rowell 1984) kolmen eri *Populus*-sukuun kuuluvan haavan α -selluloosapitoisuus vaihteli välillä 47–53 % ja ligniini vastaavasti 18–22 %. U.S. Forest Products Laboratoryn tekemien määritysten mukaan α -selluloosapitoisuuden vaihtelu eri haapalajeilla oli 47–52 % ja ligniinin vastaavasti 16–23 % (Rowell 1984). Myös käsillä olevassa tutkimuksessa haavan puuaineen ligniinipitoisuus oli alhaisempi (18–21 %) kuin muiden lehtipuiden (21–27 %).

Oksapuun runkopuuta pienempään selluloosapitoisuuteen on syynä mm. oksien puuaineen suurempi uuteaine- ja hemiselluloosapitoisuus, oksien lyhyemmät kuidut ja sekundääriseinämän pienempi osuus soluseinästä. Havupuissa esiintyvä lylypuu alentaa osaltaan oksapuun selluloosapitoisuutta (Sjöström 1977, Timell 1986). Havupuiden mannoosipitoisuuden vaihtelu johtuu todennäköisesti galaktoosin määrän vaihtelusta puun eri osissa. Oksapuussa glukomannaani on runsaasti galaktoosia sisältävässä muodossa, minkä vuoksi siinä on vähemmän mannoosiyksiköitä kuin runkopuussa.

Uutosajan pituus vaikuttaa ligniini- ja hiilihydraattisaantoon, koska sekä ligniini- että sokeri-yhdisteillä on taipumus liueta etanoliin. Hiilihydraatteja saattaa liueta myös veteen. Näiden haittojen vähentämiseksi uutosajat pyrittiin pitämään lyhyinä, neljänä tuntina kullakin liuottimella.

Puuaineen *ligniini-pitoisuuksissa* ei ollut suuria maantieteellisestä sijainnista tai näytteenotokohdasta johtuvia eroja. Haavan, harmaalepän ja hieskoivun rungon puuaineen ligniinipitoisuudet olivat saman suuruisia (20–23 %) kuin

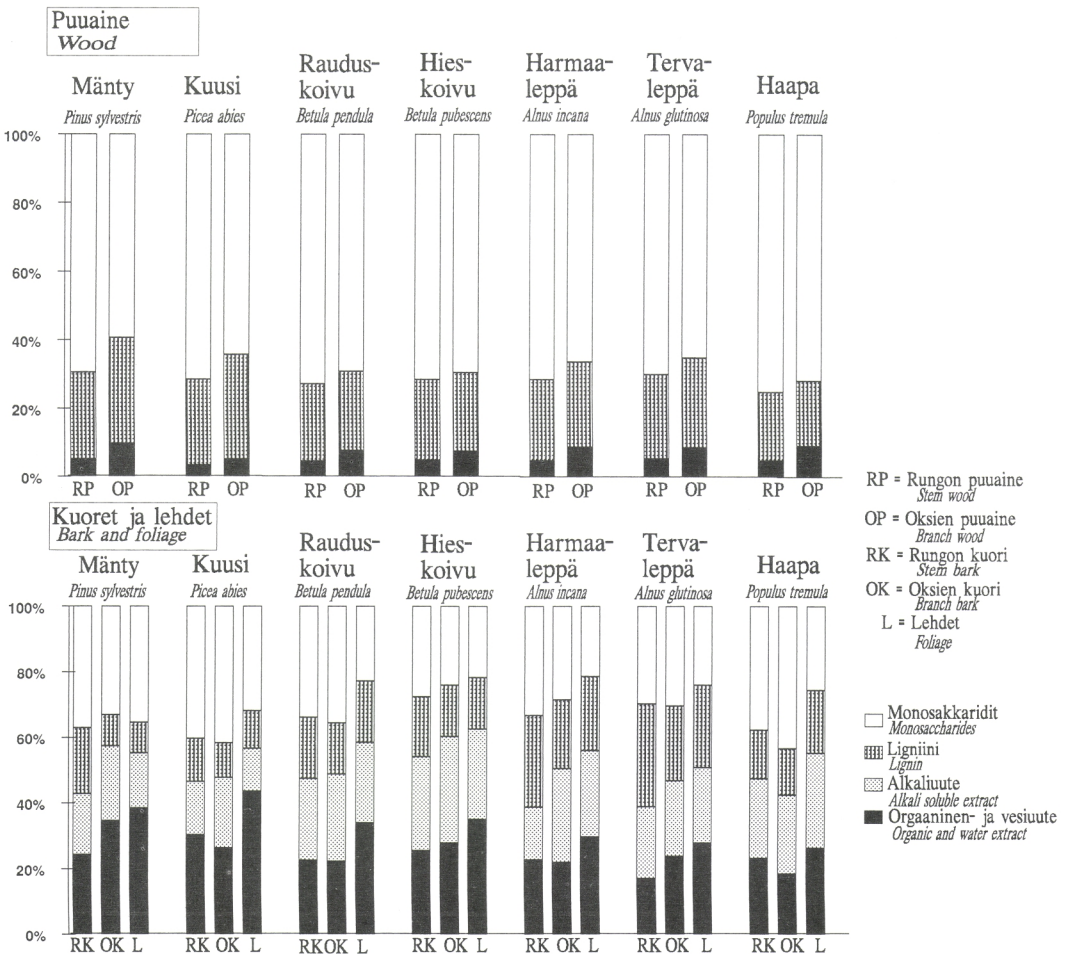
Lönnerbergin (1975) tutkimuksessa. Sen sijaan Timell (1957) sai noin 30 vuoden ikäisiä lehti-puita koskevassa tutkimuksessaan haavalle alhaisemman ligniinipitoisuuden, 16,3 % puun kuivamassasta. Tuloksesta kuitenkin puuttuu happoon liukenevan ligniinin osuus, joka lehti-puilla on 3–4 % kuiva-ainepitoisuudesta.

Ulkokuoren, sisäkuoren ja viheraineen kemialliselle koostumukselle on tyypillistä korkea uuteainepitoisuus. Korkein (40–50 %) kuoren uuteainepitoisuus kuivapainosta laskettuna oli havupuiden sisäkuoressa. Neulasten uuteainepitoisuudeksi saatiin myös yli 40 % kuivapainosta mutta lehtien uuteainepitoisuus oli alhaisempi, 25–33 %. Kuorille tyypillisiä yhdisteitä ovat alkalisiiin liuotettiin liukenevat fenolijohdannaiset. Koivun ulkokuoressa saattoi olla yli 50 % al-

kaliliukoisia yhdisteitä kuivamassasta laskettuna. Muiden puulajien ulkokuoressa näitä yhdisteitä oli 18–38 % ja sisäkuoressa vastaavasti 14–26 %.

Koivun ulkokuoren korkea uuteainepitoisuus, etenkin rungon ulkokuoressa, johtuu koivulle tyypillisestä betulinolista, jota voi ulkokuoren kuiva-ainessa olla enimmillään yli 35 %. Betulinoli on kemialliselta rakenteeltaan orgaanisiin liuottimiin liukeneva triterpeeni. Koivun ulkokuoren valkoinen väri on peräisin betulinolista (Jensen 1977). Koivun oksien ulkokuoressa betulinolin määrä on alhaisempi kuin rungon ulkokuoressa, mikä näkyy pienempänä orgaanisiin liuotettiin liukenevien uuteainepitoisuuksena (kuva 3).

Taulukossa 2 on harmaaleppä rungon sisä- ja



Kuva 8. Tutkittujen kemiallisten komponenttien suhteellinen osuus eri puulajien puuaineessa, kuoressa ja lehdissä.
Fig. 8. The proportion of the researched chemical components in wood, bark and foliage of different tree species.

ulkokuoren uuteainepitoisuuksiksi saatu 80 % korkeudella huomattavasti korkeammat arvot kuin 20 % korkeudella. Verrattaessa vastaavien rungonosien kuorten ligniini- ja monosakkaridituloksia havaitaan, että 80 % kohdalla ligniinin osuus on huomattavasti pienempi kuin 20 % korkeudella. Monosakkaridien kohdalla ulko-kuoren monosakkaridipitoisuus 80 % korkeudella on selvästi alhaisempi kuin 20 % korkeudella. Luvuista päätellen on tapahtunut sekä ligniinin että hiilihydraattien liukenemista uutefraktioon.

Alkaliliukoisten yhdisteiden määrityksissä esiintyy melkoisesti kirjavuutta ja tulokset vaihtelevat huomattavasti mm. näytteen käsittelystä, liuottimista ja uutosaikojen pituudesta riippuen. Esimerkiksi Nurmesniemi ym. (1983) eristivät koivun sisäkuoresta alkalisella kuumalla liuottimella (1 % natriumhydroksidiliuos) fenolifraktion, joka oli määrältään 22,1 % kuoren kuiva-aineesta. Liukenemattomasta jäännöksestä määritetyn Klason-ligniinin saanto oli Nurmesniemen ym. tutkimuksessa 4,5 % kuorinäytteen kuiva-aineesta. Pulkkinen & Nurmesniemi (1980) saivat toisella alkalisella liuottimella (24 % kaliumhydroksidiliuos) koivun sisäkuoren alkaliuutesaannoksi 15,6 % kuiva-aineesta. Jäännösligniiniä ei tässä jälkimmäisessä tutkimuksessa määritetty. Käsillä olevan tutkimuksen tulokset poikkeavat edellä mainituista johdun juuri siitä, että käytetyt liuottimet ja uutosaajat ovat olleet erilaiset ja siten vaikutaneet eri tavalla ligniini- ja fenoliyhdisteiden käyttäytymiseen liuottimissa.

Ekman (1983) on tutkinut rauduskoivun ulko-kuoren *suberiinipitoisuutta* ja saanut kahdenkymmenen näytteen keskiarvoksi 32,2 % ulko-kuoren kuiva-aineesta. Käsillä olevassa tutkimuksessa alkaliuutteiden keskimääräinen osuus hieskoivun rungon ulko-kuoressa oli 56,0 % ja rauduskoivun vastaavasti 52,1 %. Näihin lukuihin sisältyy suberiinin lisäksi mm. triterpeenejä sekä tanniinyhdisteitä, jotka eivät ole lienneet orgaanisessa- ja vesiuutosvaiheessa. Yleensä-

kin tutkittujen lehtipuiden ulko-kuoren alkaliuutemäärät olivat suuremmat kuin havupuiden vastaavat, mikä voi viitata siihen, että myös muiden lehtipuiden kuin vain koivujen ulko-kuoressa suberiinia on enemmän kuin havupuissa.

Lehti- ja havupuiden sisäkuoren suberiinipitoisuus on huomattavasti alhaisempi kuin ulko-kuoren. Jensenin (1977) mukaan havupuiden sisäkuoressa on noin 2 % suberiinia. Loppu alkaliin liukenevasta fraktiosta on emäsluukoisia hiilihydraatteja sekä erilaisia fenoliyhdisteitä, joista osa voi olla peräisin kuoren ligniinistä. Peltonen (1981) on määrittänyt männyn ja kuusen koko kuoresta 1 %:seen natriumhydroksidiin liukenevan fraktion, jossa männyllä oli polyfenolihappoja noin 43 % ja muita yhdisteitä noin 8 %. Vastaavat luvut kuusella olivat 35 % ja 10 % käsittelemättömästä kuoresta laskettuna.

Verrattaessa eri puulajien biomassakomponenttien *tuhkapitoisuuksia* ovat haavan kuorista saadut tulokset selvästi korkeammat kuin muiden puulajien vastaavat tulokset. Näin suuret tuhkamäärät ovat selitettävissä ainakin osittain haavan kuoren muiden puulajien kuorta selvästi korkeammalla kalium- ja kalsiumpitoisuudella (Hakkila & Kalaja 1983, Rowell 1984). Käytännöstä tiedetään, että karkeakuoriset haavantyvet tylsyttävät sahanterän nopeasti.

Aineiston koko oli tutkittujen puiden osalta verrattain pieni. Yksittäisten näytteiden määrä rinnakkaisnäytteineen kohosi kuitenkin varsin suureksi, koska näytteenottoa oli kaikkiaan 13 yhtä puuta kohti. Puun eri osien välillä esiintyvä kemiallisten komponenttien vaihtelu käy selvästi ilmi jo näinkin suppeasta aineistosta, sen sijaan eri puulajien välillä esiintyvä vaihtelu vaatisi enemmän näytepuita kustakin puulajista (kuva 8). Tutkimustulosten voidaan katsoa olevan ainakin suuntaa-antavia ja niiden pohjalta työtä jatketaan tutkimalla päätehakkuikäisten puiden vastaavaa kemiallista koostumusta ja vertaamalla sitä tästä pienpuuaineistosta saatuihin tuloksiin.

6. Pienpuuston käyttömahdollisuudet kemianteollisuudessa

Kuoren uuteaineista koivun ulkokuoren betulinolia on tutkittu ja sen käyttöä erilaisiin tuotteisiin on kokeiltu lähinnä polymeerikemian alalla. Koivun ulkokuoressa on triterpenoideja yli 30 %. Tästä määrästä betulinolia on noin 77 % (Ekman 1983). Betulinolia käytetään polymeeristen päällystemateriaalien ja polyuretaanien eräissä aineosissa, samoin sitä käytetään emulgoivana aineena joissakin rasvoissa, esim. vaseliinissa, ja kosmeettisessa teollisuudessa mm. hiustenhoitoaineiden osana (Jääskeläinen 1981).

Koivun ulkokuoren toista huomattavaa komponenttia, suberiinia, on tuoreessa kuorinäytteessä keskimäärin 32,2 % (29,9–36,3 %) (Ekman 1983). Suberiinilla sekä lipofiilillä (heksaaniin ja asetoniin liukenevilla) uuteaineilla saattaa tulevaisuudessa olla merkitystä mahdollisena pieneliöiden hiililähteenä esim. käymisen ja proteiininvalmistuksen yhteydessä (Jensen 1977). Selluteollisuuden jäteligniiniä käytetään lähinnä polttoaineena. Siitä voidaan kuitenkin hydraamalla saada myös hiilivetyjä ja fenoleita.

Luonnon on laskettu sisältävän 10^{12} tonnia hemiselluloosaa ja sen vuosittaiseksi uusiutuvuudeksi on arvioitu 10^{10} tonnia (Kairemo 1985). Hemiselluloosayhdisteistä ksylaani on merkittävä sokeriteollisuuden raaka-aine. Muitakin hemiselluloosan hajoamistuotteita, lähinnä sokereita, voidaan käyttää valmistettaessa erilaisia kemikaaleja kuten furfuraalia, glyserolia ja polyetyleeniglykolia.

Kemiallisten ja bioteknisten prosessien avulla monosakkarideista voidaan valmistaa myös orgaanisia happoja, sokerialkoholeja, liuottimia, vitamiineja ja proteiineja. Näiden käyttömah-

dollisuuksien lisäksi VTT tutkii ksyloosin muuntamista etanoliksi, asetoniksi, maitohapoksi, ksylaanihapoksi, butanoliksi ja butaanidioliksi. Toistaiseksi näitä tuotteita voidaan kuitenkin edullisemmin valmistaa glukoosista (Kairemo 1985).

Hies- ja rauduskoivun lisäksi myös muiden lehtipuidemme ksyloosipitoisuudet ovat niin suuret, että niillä voisi olla merkitystä elintarviketeollisuuden raaka-aineena. Pienikokoisilla havupuilla saattaisi olla merkitystä glukomanaanilähteenä siitä valmistettavan luontaistuotteen kysynnän lisääntyessä. Ksyloosin ja mannoosin käyttö raaka-aineena glukoosin ohella valmistettaessa biotekniikan ja kemianteekniikan prosesseissa käytettäviä liuottimia saattaisi osaltaan avata käyttömahdollisuuksia pienpuulle.

Ksyloosin suuresta osuudesta johtuen lehtipuissa pentoosipitoisuudet ovat huomattavasti korkeammat kuin havupuissa. Furfuraalin raaka-aineen, pentoosin, pitoisuus havupuiden puuaineessa ja kuoreessa on lähes yhtä korkea, kun taas lehtipuiden kuoreessa se on vain puolet puuaineen pitoisuudesta. Pentoosin osuus lehdissä on niin alhainen, että sillä tuskin on teollista merkitystä.

Havupuiden neulaset ovat jo pitkään olleet rehuteollisuuden raaka-aineena etenkin Neuvostoliitossa. Tärkeä viheraineesta saatava tuote on klorofylli-karoteenipasta, jota käytetään lääke- ja kosmeettisessa teollisuudessa raaka-aineena. Lisäksi pasta on merkittävä karjan ruokinnassa käytetty rehunisä (Ievins & Dugavietis 1986).

Kirjallisuus – References

- Browning, B.L. 1967. Methods of wood chemistry. Vols. I & II. John Wiley & Sons, New York–London–Sydney. 882 s.
- Effland, M.J. 1977. Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. *Tappi* 10(60): 143–144.
- Ekman, R. 1983. The suberin monomers and triterpenoids from the outer bark of *Betula verrucosa* Ehrh. *Holzforschung* 37: 205–211.
- Eriksson, Ö. & Lindgren, B.O. 1977. About the linkage between lignin and hemicelluloses in wood. *Svensk Papperstidning* 2: 59–63.
- Hakkila, P. 1971. Coniferous branches as a raw material source. A sub-project of the joint Nordic research programme for the utilization of logging residues. *Seloste: Havupuun oksat raaka-ainelähteenä. Yhteispohjoismaisen hakkuutätiedetutkimuksen alaprojekti. Communicationes Instituti Forestalis Fenniae*

- 75(1). 60 s.
- 1985. (toim.). Metsäenergian mahdollisuudet Suomessa. PERA-projektin väliraportti. Summary: The potential of forest energy in Finland. Interim report of PERA project. *Folia Forestalia* 624. 86 s.
- 1989. Utilization of residual forest biomass. Springer Series in Wood Science. Springer, Berlin. 568 s.
- & Kalaja, H. 1983. Puu- ja kuorituhkan palauttamisen tekniikka. Summary: The technique of recycling wood and bark ash. *Folia Forestalia* 552. 37 s.
- , Kalaja, H., Salakari, M. & Valonen, P. 1977. Whole-tree harvesting in the early thinning of pine. Seloste: Kokopuuna korjuu männikön ensiharvennuksessa. *Folia Forestalia* 333. 58 s.
- Ievins, I.K. & Daugavietis, M.O. 1986. Tree crown biomass as a source of biologically active substances and energy. 18th IUFRO World Congress, Ljubljana 7–21.9.1986, Proceedings Ref. Div. 3. 115 s.
- Iversen, T. 1985. Lignin-carbohydrate bonds in a lignin-carbohydrate complex isolated from spruce. *Wood Science and Technology* 19: 243–251.
- Jensen, W. 1949. The chemical composition of wood of White Birch. *Suomen Paperi- ja Puutavaralehti* 7A: 20–25.
- (toim.) 1977. Puukemia. Suomen Paperi-insinöörien yhdistyksen oppi- ja käsikirja. I. 2. painos. Turku. 446 s.
- Jääskeläinen, P. 1981. Betulinol and its utilization. *Paperi ja Puu* 10: 599–603.
- Kairemo, K. 1985. VTT purettu hemiselluloosaan. *Insinööriutiset* 107: 30.
- Levin, E.D. & Repyah, S.M. 1984. Pererabotka drevennoi zeleni. Moskva 'Lesnaja promyilennost'. 120 s.
- Lönnerberg, B. 1975, 1976. Short-rotation hardwood species as whole tree raw material for pulp and paper 1–7. *Papper och trä* 57(6): 443, 57(8): 507, 58(3): 113, 58(4a): 181, 58(8): 455, 58(9): 630, 58(12): 857.
- Matsumoto, Y., Ishizu, A., Nakano, J. & Terasawa, K. 1984. Residual sugars in Klason lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 4(3): 321–329.
- Nurmesniemi, H., Pulkkinen, E. & Häyrynen, H. 1983. A study of phenolic acids from birch (*Betula verrucosa*) inner bark. *Paperi ja Puu* 4: 301–304.
- Nurmi, J. 1991. Heating values of whole-tree biomass in young forests in Finland. Seloste: Nuorten metsikköiden kokopuubiomassan lämpöarvot Suomessa. Käsikirjoitus Metsäntutkimuslaitoksessa.
- Peltonen, S. 1981. Studies on bark extracts from Scots pine (*Pinus sylvestris*) and Norway spruce (*Picea abies*). Part I. Main chemical composition. *Paperi ja Puu* 10: 593–595.
- Pulkkinen, E. & Nurmesniemi, H. 1980. Studies on the chemical composition of the inner bark of *Betula verrucosa*. *Paperi ja Puu* 4: 285–288.
- Rowell, R.M. (toim.). 1984. The chemistry of solid wood. *Advances in Chemistry Series* 207. American Chemical Society, Washington, D.C. 614 s.
- Simola, P. 1977. Pienikokoisien lehtipuuston biomassa. Summary: The biomass of small-sized hardwood trees. *Folia Forestalia* 302. 15 s.
- Simonson, R. 1971. Hemicellulose-lignin compounds in birch wood. *Svensk Papperstidning* 74(19): 604–606.
- Sjöström, E. 1977. Puukemia. Teoreettiset perusteet ja sovellutukset. 406. Otakustantamo, Espoo. 225 s.
- Timell, T.E. 1957. Carbohydrate composition of ten North American species of wood. *Tappi* 40(7): 568–572.
- 1986. Compression wood in gymnosperms I. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg. 706 s.

Total of 28 references

Summary

Chemical composition of the above ground biomass of small-sized trees

Insufficient demand of small-sized timber constrains silvicultural tending of young forest stands. The beginning of 1987, the Finnish Forest Research Institute launched a research project at to stimulate the use of small-sized timber by producing detailed information on the technical properties of different biomass components of small trees. The determination of the chemical composition of small-sized trees was part of that research.

The tree species included were Norway spruce (*Picea abies*), Scots pine (*Pinus sylvestris*), silver birch (*Betula pendula*), downy birch (*Betula pubescens*), grey alder (*Alnus incana*), black alder (*Alnus glutinosa*) and European aspen (*Populus tremula*). Two sample trees with a dbh of 8–12 cm were selected from each species grown on mineral soil type and two sample trees of Scots pine,

Norway spruce, downy birch and European aspen grown on organic soil type. In addition were taken specimens from mineral soils in northern Finland which included Scots pine, Norway spruce and downy birch (Table 1).

Samples were taken from each tree from the following tree components: stem at 20 % height, stem at 80 % height, over 5 mm branches, under 5 mm twigs and foliage. The bark was removed from the samples. The outer bark was separated from the inner bark except in the twigs. The samples were dried, chipped and homogenized to a fine powder.

The percentage of extracts was determined from the homogenized samples by using four different solutions (hexane, acetone, ethanol and distilled water). Ash content, Klason lignin and carbohydrates (glucose, xylose,

galactose, arabinose and mannose) were also analysed. In addition bark and foliage were extracted with 3 % KOH-EtOH - solution.

The total content of four groups of extractives in wood matter depended more on the position of the sample in the tree than on the tree species. The mean extractive content was the lowest, 4 %, at the base of the stem and the highest, 15 %, in small twigs taken from South Finland (Table 2). In Northern Finland the analogous mean contents were 5 % in the base of stem and 20 % in the twigs, respectively. The content of extractives varied more in inner and outer bark than in wood, and the variation was larger in softwood bark than in hardwood bark (Fig. 2).

Because of alkali-soluble compounds it is difficult to analyse lignin components of inner bark, outer bark and foliage. These compounds do not dissolve in 72 % sulphuric acid and interfere with the analysis. Therefore, bark and foliage samples were extracted by alkali solution before the lignin analysis. The amount of alkali-soluble compounds varied very much especially in the outer bark of hardwoods (silver birch 50–52 %, aspen 20–25 %). The percentage of extractives in foliage was 38 % to 44 % in softwoods and 20 % to 37 % in hardwoods (Table 2).

The amount of Klason lignin of wood was largest in the branches of conifers depending on the presence of compression wood. The occurrence of tension wood in hardwood branches did not reduce the amount of lignin compared with normal wood. The percentage of Klason lignin was 15 to 25 % in hardwoods and 24 to 31 % in softwoods (Table 4).

The larger the amount of alkali-soluble compounds, the smaller the amount of lignin in the sample. Both in softwoods and hardwoods, the percentage of Klason lignin in outer bark was nearly 30 % whereas in the inner bark and foliage it was normally less than 10 % of dry mass (Fig. 5).

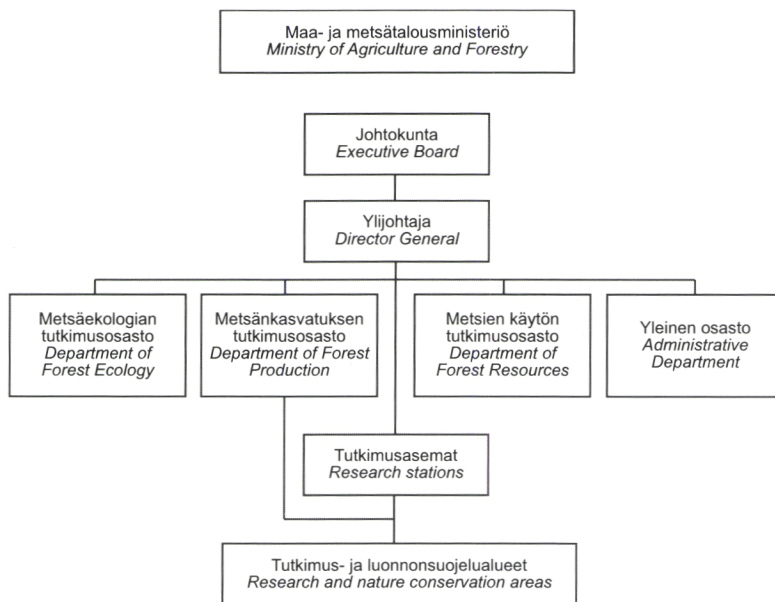
The content of carbohydrates in wood was largest at the base of the stem and smallest in the twigs: in softwoods

from 75 % at the butt to 50 % in small twigs and in hardwoods from 70 % to 56 % respectively. The percentage of carbohydrates in the inner and outer bark of trees was 20–30 percentage units lower than in wood. A very low percentage, only 3–15 %, was found in the outer bark of silver birch. The average content of carbohydrates in the dry matter of foliage was about 34 % in softwoods and 22 % in hardwoods (Table 5).

The chemical composition of foliage differs a great deal from that of wood and bark. The content of carbohydrates in foliage was smaller than in wood but nearly the same as that of the inner bark. The distribution of various carbohydrate components (monosaccharides) in foliage was different from that of wood and bark. The amount of xylose in foliage, for example, was smaller and the amount of galactose was higher than in wood and bark. On the other hand, the percentage of extracts was substantially higher in foliage than in wood and even higher than in inner bark. The main extractives in foliage belonged to water-soluble group. The high ash content in foliage (4–7 %), compared with the ash content in wood (0.2–0.3 %), is an indication of inorganic minerals in leaves. Klason lignin content was about 10 % of dry mass in softwood foliage and 18 to 25 % in hardwood foliage.

The geographical location of trees had no greater effect on the results if we compare the content of carbohydrates and Klason lignin in the wood matter of trees grown in South and North Finland. In this research material only the content of extractives varied more remarkably in the southern and northern parts of Finland. In the southern samples the extractive content of stemwood varied from 3 to 6 percent and in the northern samples from 4 to 9 percent of dry mass. The variation of the extractive content between samples from North and South Finland was largest in branchwood: in South Finland 5–12 % of dry wood matter, in North Finland 7–27 %. Especially high extractive contents were found in softwood twigs taken from North Finland: spruce 21% and pine 27% of dry wood matter (Fig. 2).

METSÄNTUTKIMUSLAITOS — *THE FINNISH FOREST RESEARCH INSTITUTE*



Metsäntutkimuslaitos — *The Finnish Forest Research Institute*

Unioninkatu 40 A, SF-00170 Helsinki, Finland

tel. +358-0-857 051, fax +358-0-625 308, telex 121298 metla sf

Ylijohtaja — *Director General*

Eljas Pohtila

Hallintojohtaja — *Administrative Director*

Tero Oksa

Tiedotuspäällikkö — *Head of Information*

Marja Ruutu

Metsäekologian tutkimusosasto — *Department of Forest Ecology*

Tutkimusjohtaja — *Research Director* Eero Paavilainen

Metsänkasvatuksen tutkimusosasto — *Department of Forest Production*

Tutkimusjohtaja — *Research Director* Jari Parviainen

Metsien käytön tutkimusosasto — *Department of Forest Resources*

Tutkimusjohtaja — *Research Director* Risto Seppälä (Aarne Reunala)

Tutkimusasemat — *Research Stations*

Joensuu

Parkano

Kannus

Punkaharju

Kolari

Rovaniemi

Muhos

Suonenjoki



- No 778 Kaunisto, Seppo: Maa-analyysin käyttö kasvupaikan ravinnetilan arvioimiseksi eräillä Alkkian metsitetyillä suopelloilla.
Soil analysis as a means of determining the nutrient regime on some afforested peatland fields at Alkkia.
- No 779 Eeronheimo, Olli: Suometsien puunkorjuu.
Forest harvesting on peatlands.
- No 780 Hytönen, Jyrki & Silfverberg, Klaus: Kuivatustehon vaikutus turvemaan lämpöoloihin.
Effect of drainage on thermal conditions in peat soils.
- No 781 Hökkä, Hannu, Piironen, Marja-Leena & Penttilä, Timo: Lämpimittajakauden ennustaminen Weibull-jakaumalla Pohjois-Suomen mänty- ja koivuvaltaisissa ojitusalue metsiköissä.
The estimation of basal area-dbh distribution using the Weibull-function for drained pine- and birch dominated and mixed peatland stands in north Finland.
- No 782 Niemistö, Pentti. Hieskoivikoiden kasvatustiheys ja harvennusmallit Pohjois-Suomen turvemailla.
Growing density and thinning models for *Betula pubescens* stands on peatlands in northern Finland.
- 1992
- No 783 Riihinen, Arto & Uotila, Antti: Versosurman vaikutus varttuneiden männiköiden kasvuun.
Effect of Scleroderris canker on the growth of middle-aged Scots pine stands.
- No 784 Siekkinen, Virpi & Pajuoja, Heikki: Suomen piensahat 1990.
Small sawmills in Finland, 1990.
- No 785 Kinnunen, Kaarlo: Kylvöalustan, ajankohdan ja menetelmän vaikutus männyn kylvön onnistumiseen.
Effect of substratum, date and method on the post-sowing survival of Scots pine.
- No 786 Ihalainen, Antti, Korhonen, Kari T. & Varjo, Jari: Puiden käyttöosan mittauksiin perustuva metsurimittaus.
Estimation of harvested timber volume using treewise measurements made during felling.
- No 787 Päivinen, Risto, Nousiainen, Merja & Korhonen, Kari T.: Puutunnusten mittaamisen luotettavuus.
Accuracy of certain tree measurements.
- No 788 Saarilahti, Martti: Turpeen kokoonpuristuvuus ja tiealueen kuivatuspaineen arviointi.
Compressibility of peat and estimation of drainage settlement of a road right-of-way.