



Puu-19.1000 Puun rakenne ja kemia

Puun uuteaineet

Luennon oppimistavoitteet



Ymmärrät, että uuteaineet muodostuvat suuresta joukosta kemiallisesti hyvinkin erilaisia yhdisteitä, jotka voidaan uuttamalla erottaa puuaineksesta.



Osaat kertoa, mitkä ovat uuteaineiden tehtävät.



Tiedät, missä uuteaineita sijaitsee.



Pystyt listaamaan uuteaineiden kolme päätyyppiä sekä niiden ominaisuuksia.



Osaat kertoa esimerkein, millaisia uuteaineita eri päätyypeissä on (kemiallinen rakenne, ominaisuudet, kokoluokka, tehtävät, esiintyminen).



Tiedät puun epäorgaanisten yhdisteiden merkityksen ja määrän puussa

PUUN UUTEAINEET

Patologinen pihka

Fysiologinen pihka

Kuori

Sydänpuu *)

Pihkatiehyet

Parenkyymisolut

Fenoliset yhdisteet

Fenoliset yhdisteet

Terpeenit

Vahat

Terpenoidit

Rasvahapot, jne.

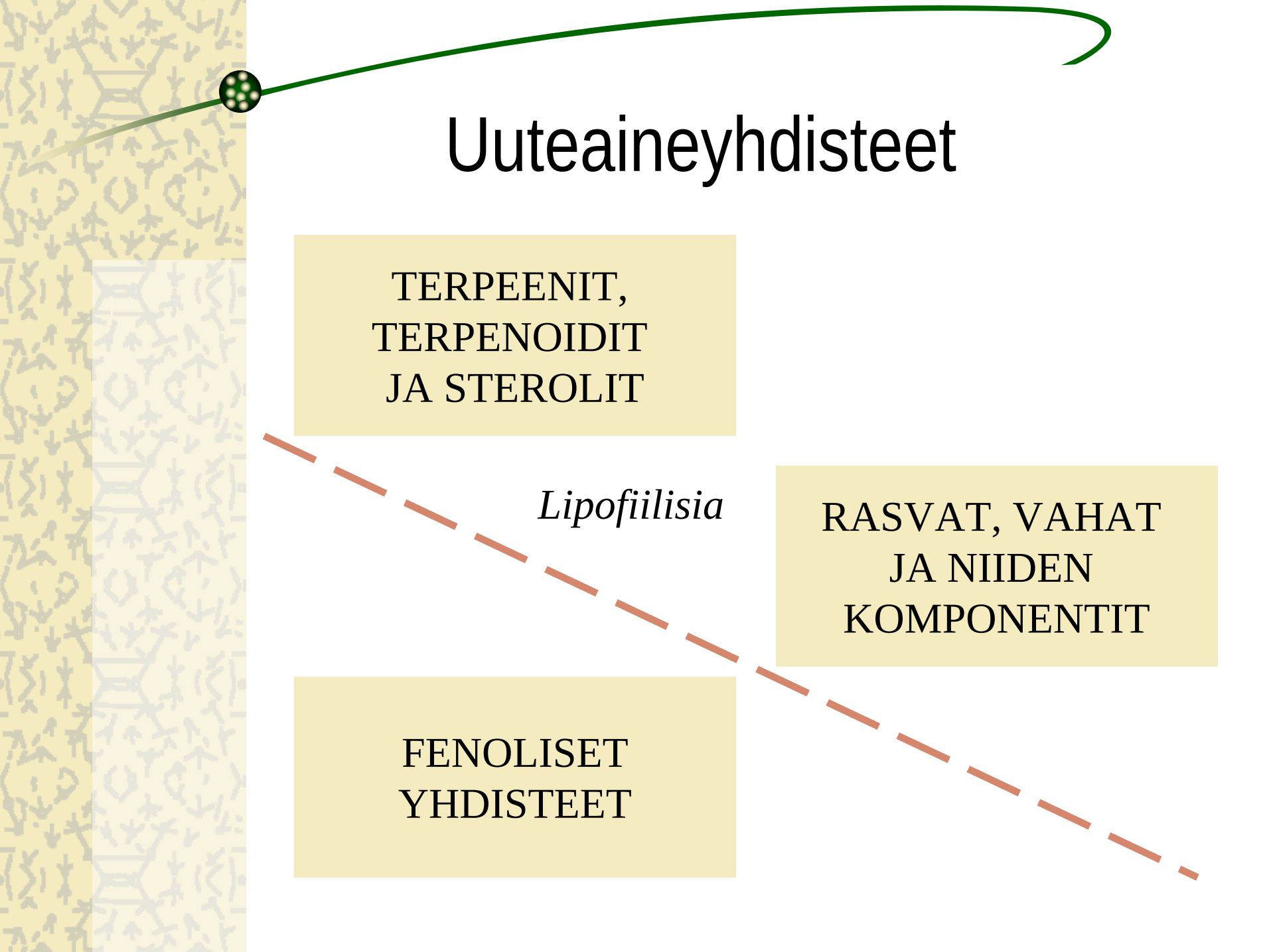
Terpenoidit

Rasvat

Vahat

Rasvahapot, jne.

*) ja sisäoksat



Uuteaineyhdisteet

TERPEENIT,
TERPENOIDIT
JA STEROLIT

Lipofiilisia

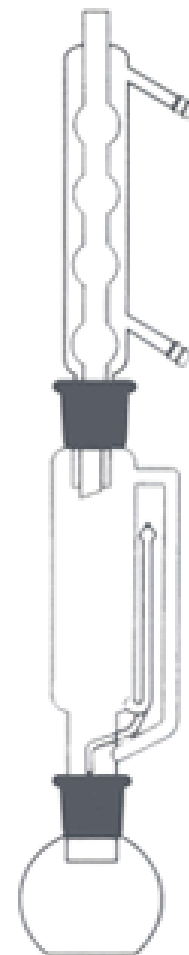
RASVAT, VAHAT
JA NIIDEN
KOMPONENTIT

FENOLISET
YHDISTEET

UUTEAINEET

✚ Uuteaineet ovat puun komponentteja, jotka voidaan erottaa liukenemattomasta soluseinän materiaalista neutraalien orgaanisten liuottimien avulla.

- Tolueneeni, bentseeni, diklorometaani, etanoli, metanoli, asetoni ja vesi



Uuteaineet

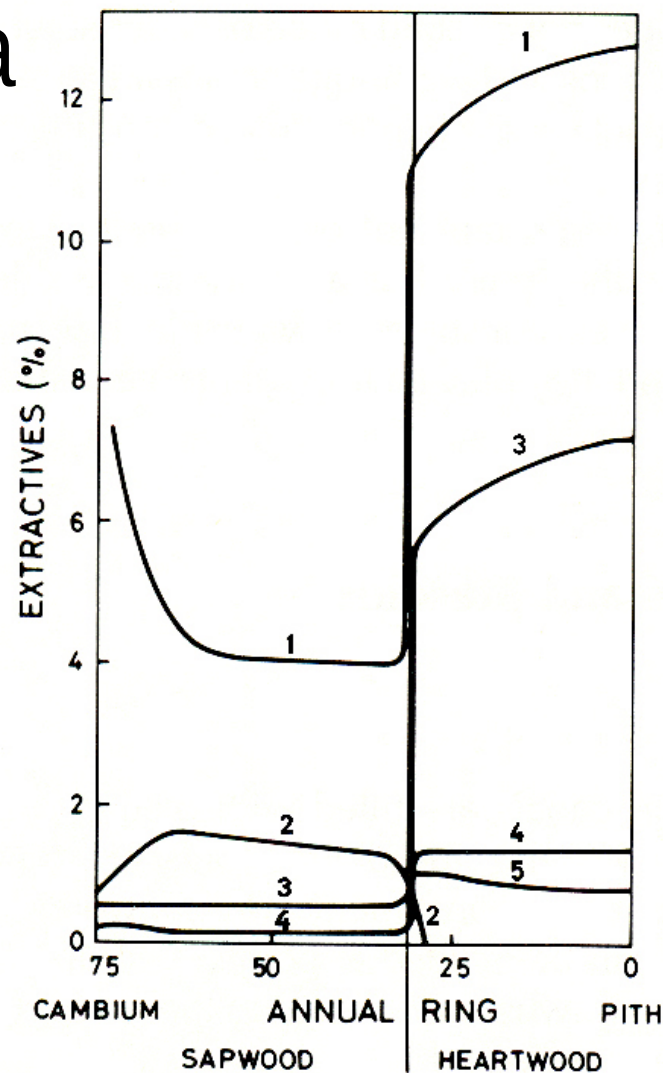
- ✂️ Aikaansaavat puulajien luonteenomaisen värin ja hajun (sekä maun).
- ✂️ Kokonaispitoisuus puussa on vähäinen.
- ✂️ Monet uuteainekomponentit suojaavat puuta mikrobiologisilta vaurioilta tai hyönteisten hyökkäyksiltä.
- ✂️ Uuteaineet voivat pehmittää ligniiniä ja siten ne toimivat myös soluseinän pehmentäjinä (eli plastisoimisaineina).
- ✂️ Tärkeimmät tehtävät:
 - Suojaaminen
 - Ravinnon varastointi

UUTEAINEET

- ✱ Uuteaineiden koostumus vaihtelee laajasti puulajista riippuen.
- ✱ Tietyn puulajin kokonaisuuteainepitoisuus riippuu myös puun kasvuolosuhteista.
- ✱ Jopa saman puun eri osien uuteaineiden pitoisuus ja koostumus vaihtelee huomattavasti.
- ✱ Uuteaineina on esimerkiksi runsaammin sydänpuun ulko- kuin sisäosissa.

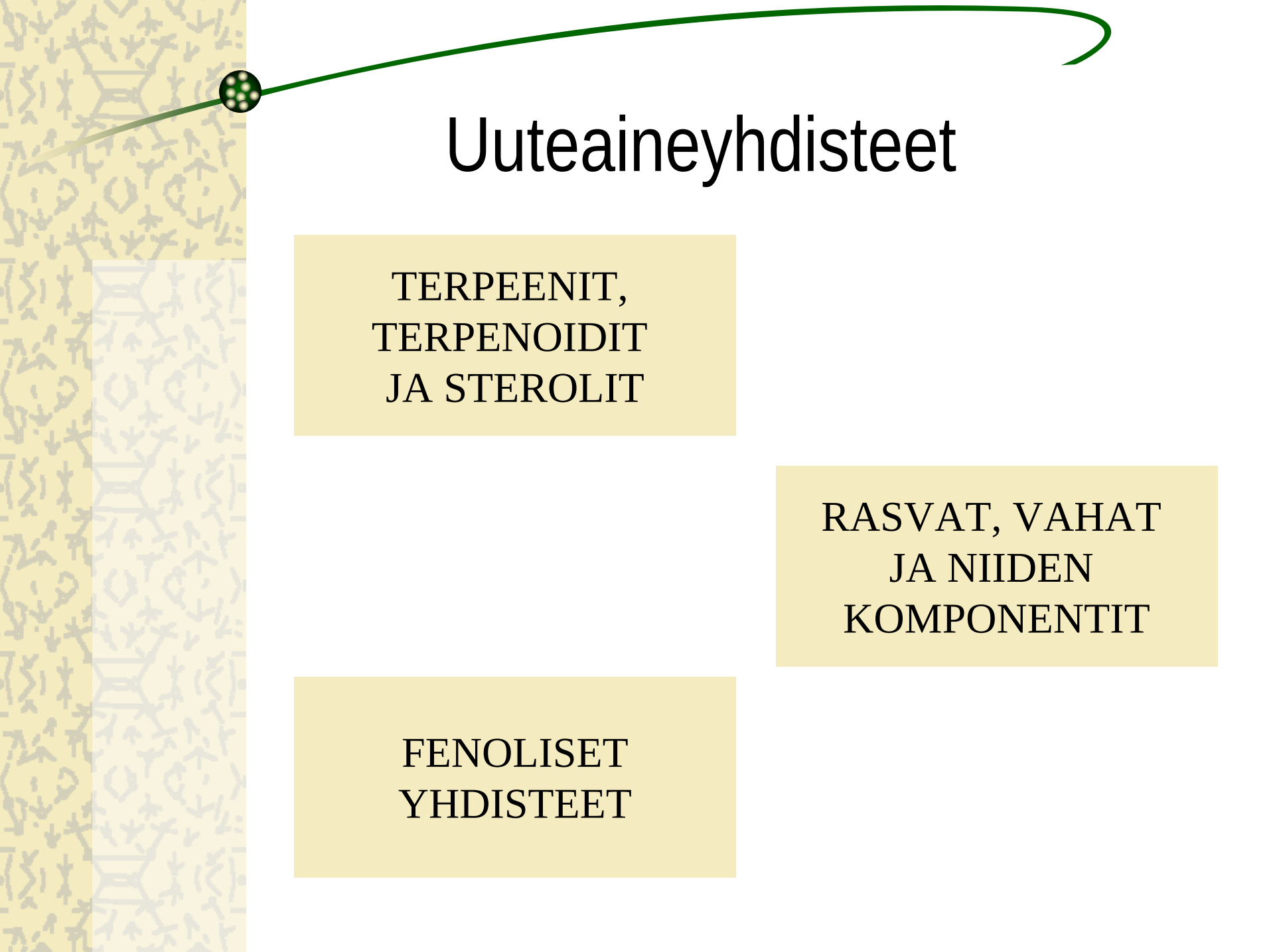
Uuteaineiden pitoisuus männyn rungossa

- 1) Kokonaisuuteainepitoisuus
- 2) Triglyseridit
- 3) Hartsihapot
- 4) Rasvahapot
- 5) Pinosylviini + monometyylieetteri



HUOM. cambium = jälsi, sapwood = pintapuu,
annual ring = vuosirengas, heartwood =
sydänpuu, pith = ydin

(Sjöström, E., *Wood chemistry - Fundamentals and Applications*. 2nd edition. Academic press, 1993.)



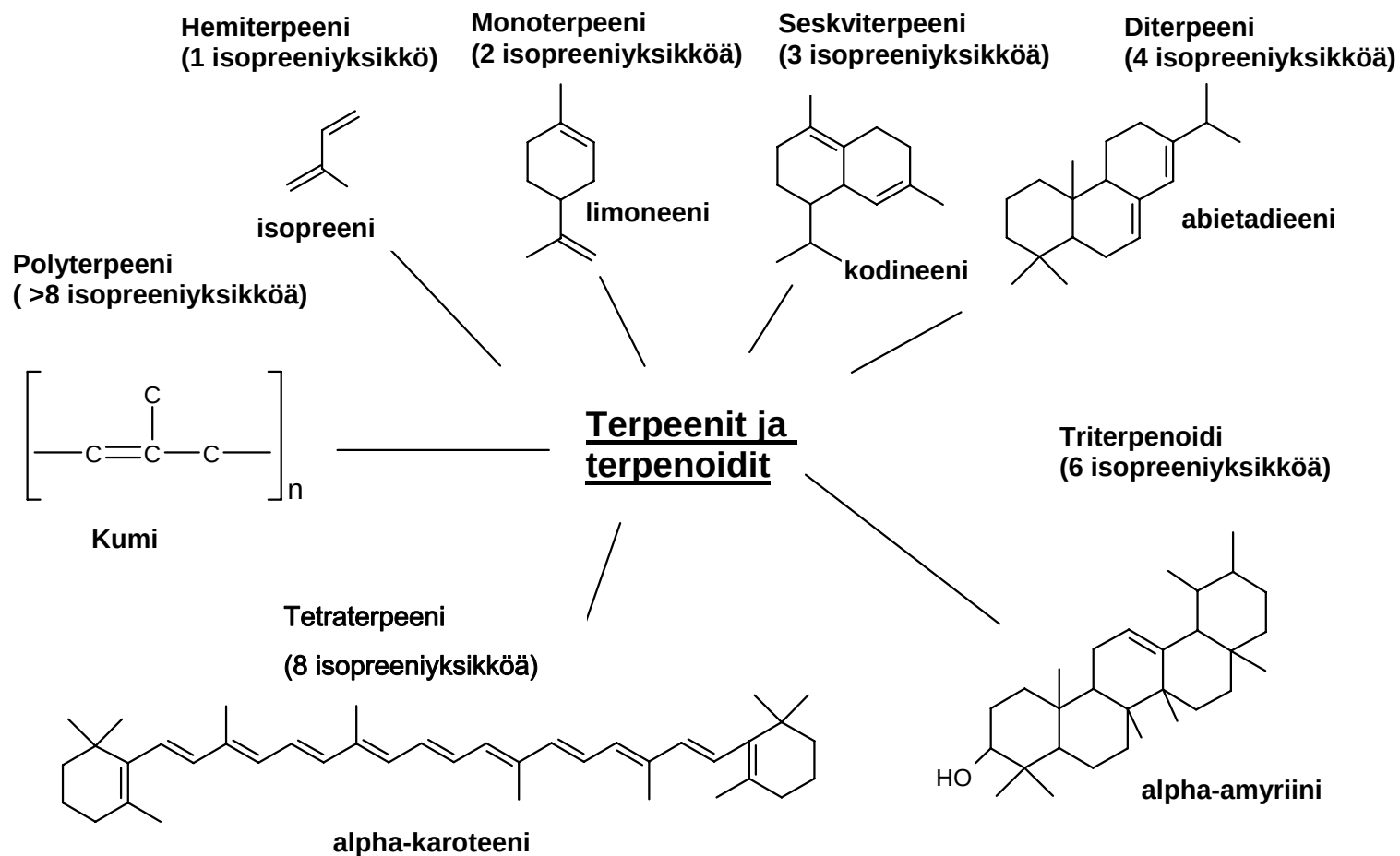
Uuteaineyhdisteet

TERPEENIT,
TERPENOIDIT
JA STEROLIT

RASVAT, VAHAT
JA NIIDEN
KOMPONENTIT

FENOLISET
YHDISTEET

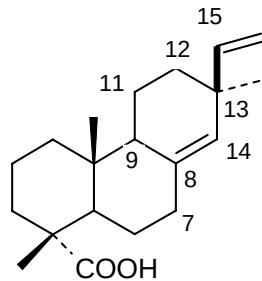
Terpeenit, terpenoidit ja sterolit



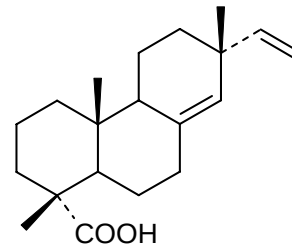
Terpeenit, terpenoidit ja sterolit

Havupuiden tiehytpihkan terpenoideja

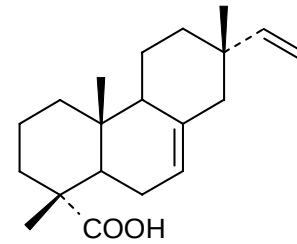
PIMAARITYYPIN HARTSIHAPPOJA



Pimaarihappo

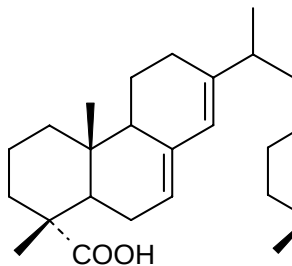


Sandarokopimaarihappo

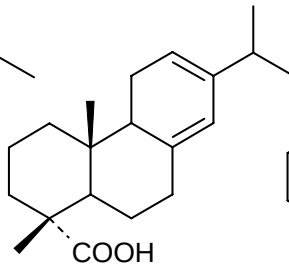


Isopimaarihappo

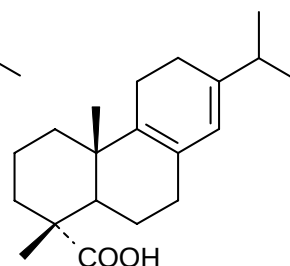
ABIETIINITYYPIT HARTSIHAPPOJA



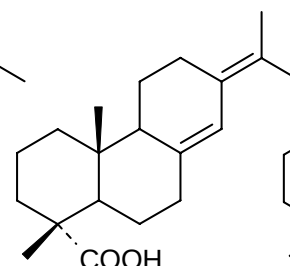
Abietiinihappo



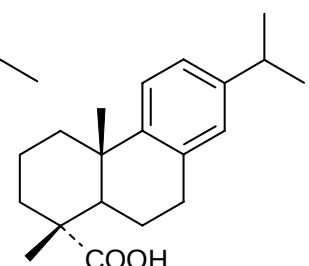
Levopimaarihappo



Palustriinihappo



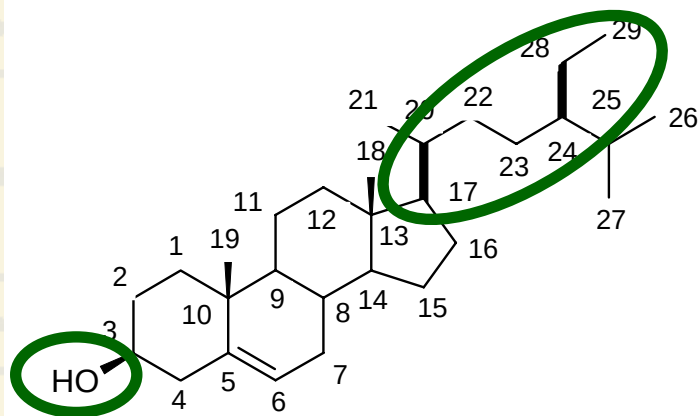
Neoabietiinihappo



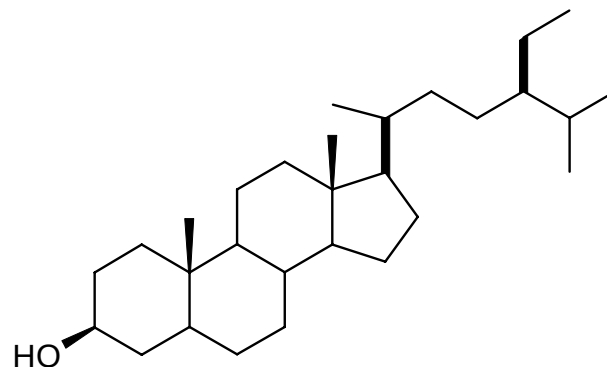
Dehydroabietiinihappo

Terpeenit, terpenoidit ja sterolit

STEROLEJA

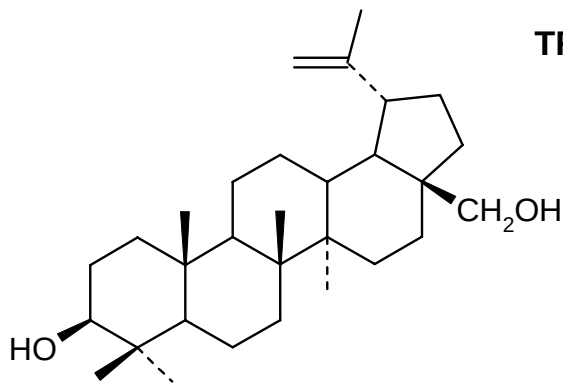


Sitosteroli

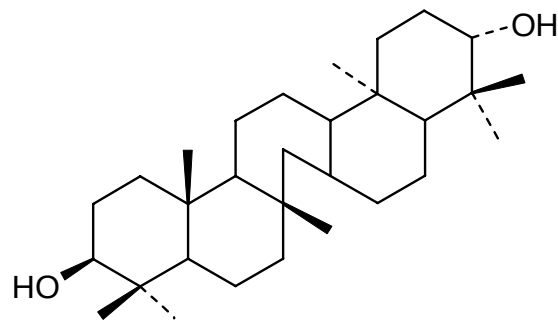


Sitostanoli

TRITERPENOIDEJA



Betulinoli



Serratendioli

Rasvat, vahat ja niiden komponentit

✂ Rasvat

- Puussa esiintyvät rasvat ovat lipofiilisiä yhdisteitä, jotka ovat muodostuneet rasvahapoista ja glyserolista.
- Kaikissa rasvahapoissa on parillinen määrä hiiliatomeja.
- Esterisidokset katkeavat helposti alkalisisissa olosuhteissa, mikä on eduksi sellunkeittoprosessissa.
- $C=C$ –sidokset voi hapettua aldehydiksi ja voi vaikuttaa pihkan notkeuteen.

Rasvat, vahat ja niiden komponentit

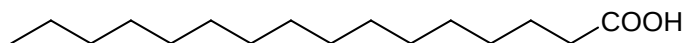
✶ Vahat

- Alkoholikomponentti on jokin pitkäketjuinen alkoholi (C18-C24), mutta ei kuitenkaan glyseroli.
- Vahojen kemiallinen luonne on samankaltainen rasvojen kanssa.
- Vahojen ja rasvojen hydrofobinen luonne vaikeuttaa massan- ja paperinvalmistusprosesseja.

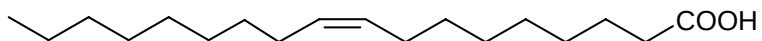
Rasvat, vahat ja niiden komponentit

Parenkyymsolujen fysiologisen pihkan komponentteja:

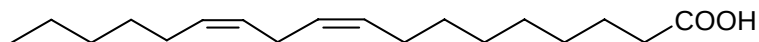
Rasvahappoja:



Palmitiinihappo

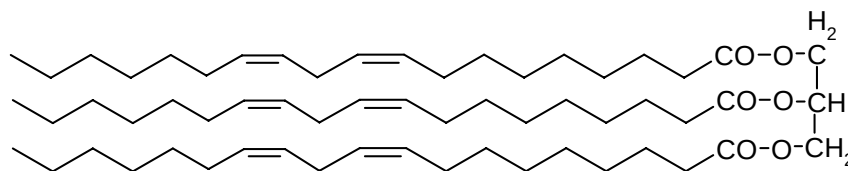


Öljyhappo

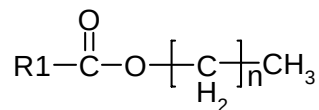


Linolihappo

Rasvahappoestereitä

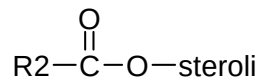


rasva eli triglyseridi



n=19-23

"vahat"



steryyliesterit



triterpenyyliesterit

R1 = rasvahappo

R2 = tyydyttymätön tai tyydyttynyt rasvahappo, 14-20 hiiltä



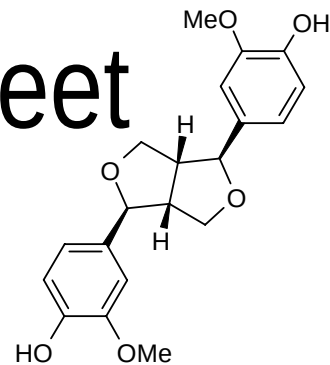
Rasvat, vahat ja niiden komponentit

Rasvojen ja vahojen rasvahappoyhdisteitä.

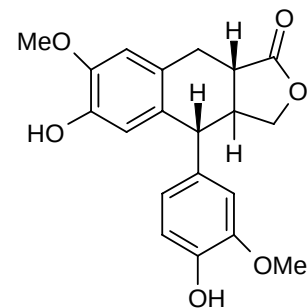
Triviaalinimi	Systemaattinen nimi	Ketjun pituus
<u>Tyydyttynyt</u>		
Palmitic	Hexadecanoic	C ₁₆
Stearic	Octadecanoic	C ₁₈
Arachidic	Eicosanoic	C ₂₀
Behenic	Docosanoic	C ₂₂
Lignoceric	Tetrasanoic	C ₂₄
<u>Tyydyttymätön</u>		
Oleic	cis-9-Octadecenoic	C ₁₈
Linoleic	cis,cis-9,12-Octadecasatrienoic	C ₁₈
Linolenic	cis,cis,cis-9,12,15-Octadesatrienoic	C ₁₈
Pinolenic	cis,cis,cis-5,9,12-Octadesatrienoic	C ₁₈
Eicosatrienoic	cis,cis,cis-5,11,14-Eicosatrienoic	C ₂₀

Fenoliset yhdisteet

LIGNAANIT

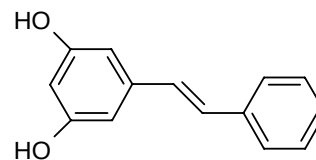


Pinoresinoli



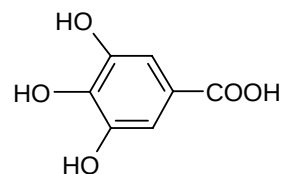
Konidendriini

STILBEENI

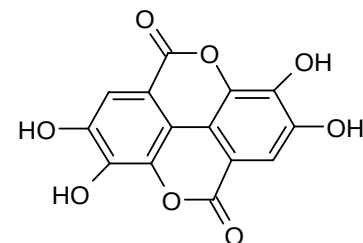


Pinosylviini

TANNIINIT

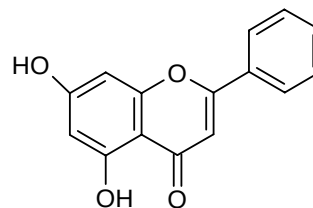


Gallushappo

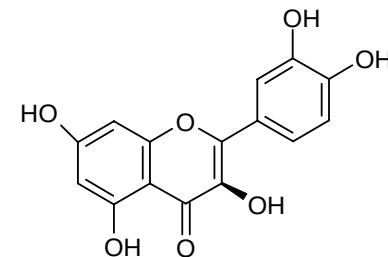


Ellaghappo

FLAVONOIDIT



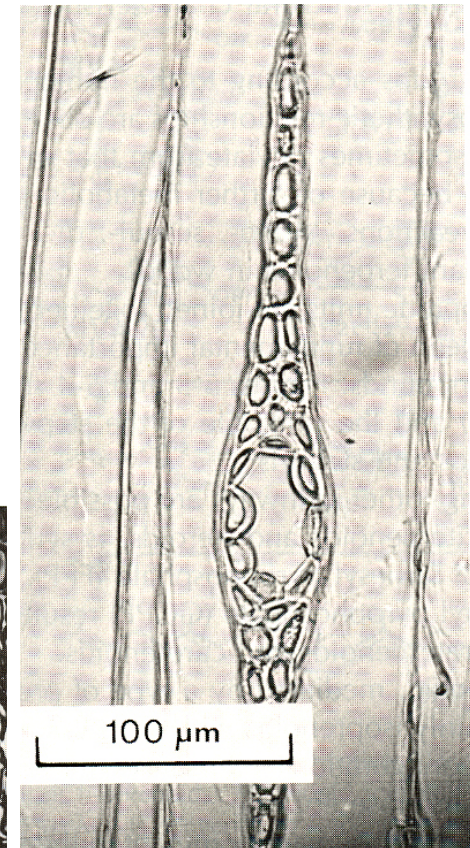
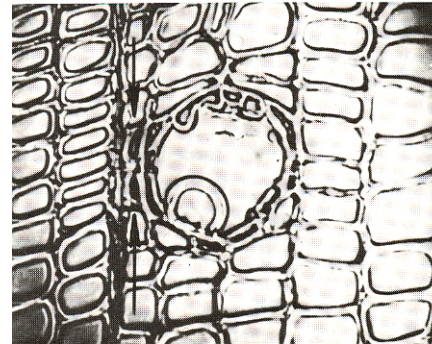
Krysiini



Taksifoliini

Tiehytpihka

- ✚ Tyypillinen havupuiden uuteaine. Pihkatiehyitä ympäröi epiteelisolujen kerros, jossa myös pihka syntetisoituu.
- ✚ Pihkatiehyitä on useimmissa havupuissa, kuten esimerkiksi männyssä, Douglas-kuusessa, kuusessa ja lehtikuusessa.
- ✚ On kuitenkin huomattava, että pihkatiehyitä ei ole pihtakuudessa (*engl. fir*), hemlokissa, sypressissä tai setrissä



Rungonsuuntainen ja ydinsäteen pihkatiehyt (kuusi).

(Sjöström, E., *Wood chemistry - Fundamentals and Applications*. 2nd edition. Academic press, 1993.)

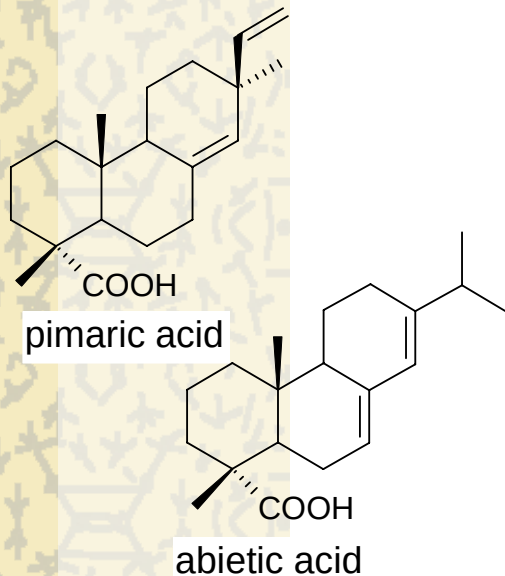
Tiehytiphka

- ✂ Puun vioittuessa pihkaa alkaa tihkua vaurioituneesta kohdasta. Epiteelisolut turpoavat absorboidessaan vettä ja samalla ne aiheuttavat paineen, minkä seurauksena pihkaa pyrkii ulos puusta. Jonkin ajan kuluttua pihkan virtaaminen loppuu, sillä pihka jähmettyy ja epiteelisolut suurenevat.
- ✂ Osa pihkan komponenteista sisältää tyydyttymättömiä hiilihydraatteja, jotka polymeroituvat auringonvalon ja ilman vaikutuksesta. Polymeroitumisen seurauksena pihka kovettuu.

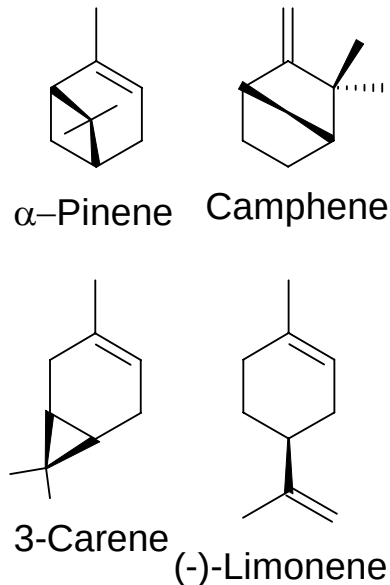
Tiehytipihka

- ☀ Pääkomponentteina ovat hartsihapot ja terpeenit.
- ☀ Havupuiden tunnusomainen väri on peräisin monoterpeeneistä.
- ☀ Terpeenit haihtuvat selluloosan keiton aikana ja ne kerätään kaasufaasista.

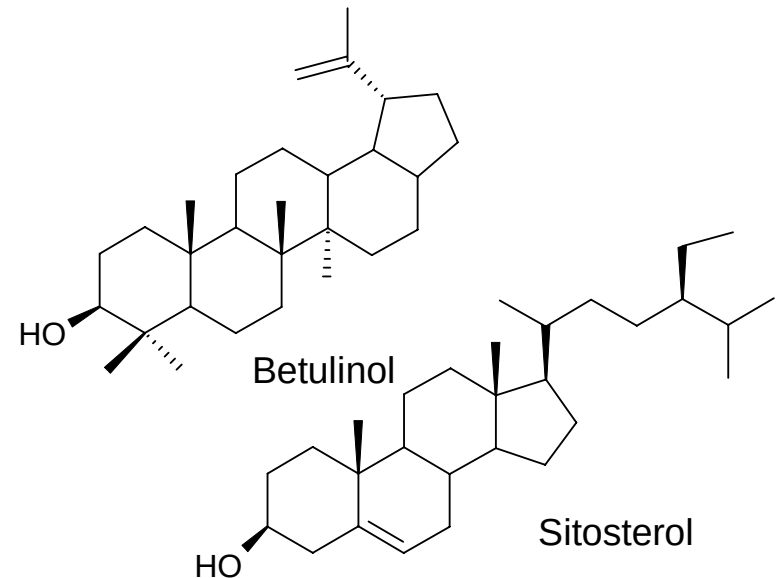
Hartsihapot



Monoterpenoidit



Triterpenoidit ja steroidit



Fysiologinen pihka

- ✿ Fysiologinen pihka on itse asiassa kasvien ravintoainetta.
- ✿ Sitä on kaikkien puiden pintapuussa.
- ✿ Osallistuu pintapuussa tapahtuviin puun elintoimintoihin.
- ✿ Sisältää rasva-aineita (rasvat ja vahat), tärkkelystä ja oligosakkarideja, proteiineja ja useita biologisia välituotteita. Tärkein komponentti on kuitenkin rasvat.

Fysiologinen pihka

- ✖ Fysiologista pihkaa esiintyy lähinnä ydinsäteiden tylppy- eli parenkyymisoluiissa. Rasva-aineiden pitoisuus alenee voimakkaasti sydänpuun muodostumisen ja pihkan muodostumisen aikana.
- ✖ **Oligosakkarideja** on puun elävissä osissa. Pitoisuus alenee ja koostumus muuttuu kudoksen kuollessa.
- ✖ Tärkkelys on läsnä pintapuussa ja kuoren elävässä osassa, mutta sitä ei esiinny sydänpuussa ja ulommassa kuolleessa kuoren osassa. Tärkkelyspitoisuus alenee pihkan muodostumisen aikana.

Sydänpuupihka

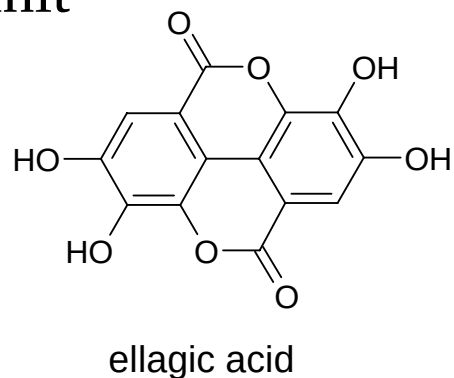
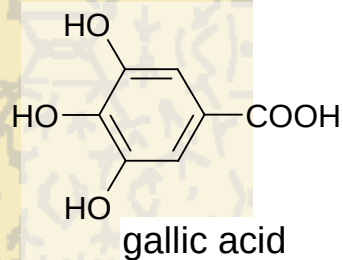
- ✦ Sydänpuupihka muodostuu sydänpuun muodostumisen seurauksena.
- ✦ Sydänpuupihkaa muodostuu, kun pintapuu muuttuu sydänpuuksi. Pintapuun ja sydänpuun rajalla tapahtuvan aineenvaihdunnan kiihtyminen edeltää pintapuun muuttumista sydänpuuksi. Tämän kiihtyvän aineenvaihdunnan seurauksena sydänpuupihka saa lopullisen rakenteensa.
- ✦ Saattaa sisältää värillisiä komponentteja.
- ✦ Heterogeeninen ryhmä.

Sydänpuupihka

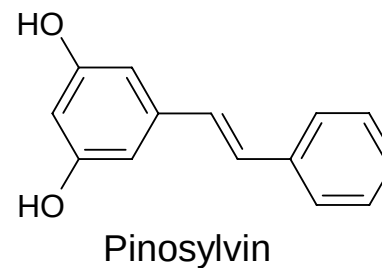
- ✂ Sydänpuupihkan päätehtävät ovat:
 - Suojella puuta biologisia hyökkäyksiä vastaan ja vastustaa puun lahoamista
 - Alentaa vesipitoisuutta (toisinaan)
 - Toimia fungisidina eli sienituhoaineena (toisinaan)
- ✂ Pohjoisen pallonpuoliskon havupuiden sydänpuupihkaa ovat:
 - Aromaattiset yhdisteet
 - Lignaani
 - Stilbeenit (sitoutuvat ja polymeroituvat helposti ligniinin kanssa)
 - Tanniinit (muodostavat metallikomplekseja esim. Fe^{2+} kanssa)
 - Flavonoidit (difenolit kuten stilbeenit)

Sydänpuupihka

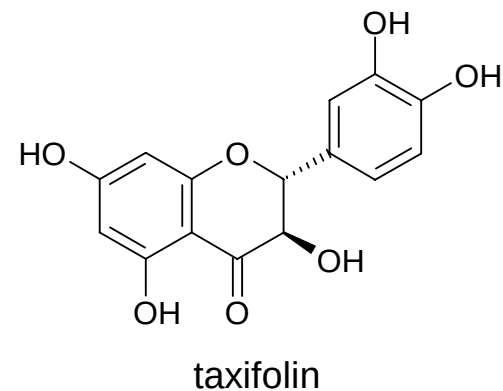
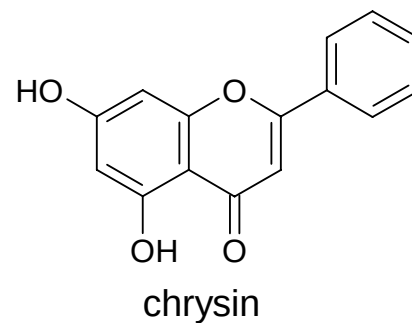
Tanniinit



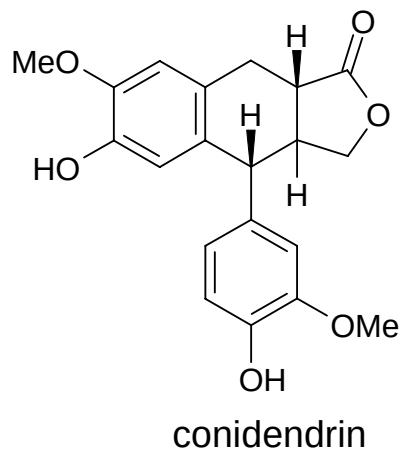
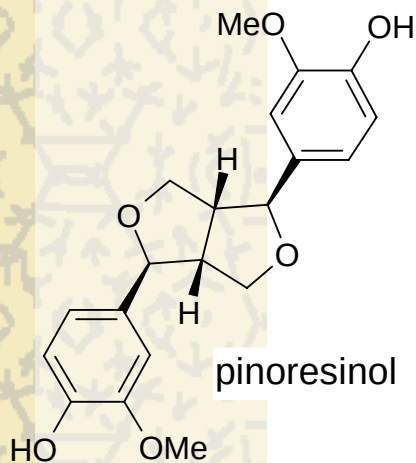
Stilbeneenit



Flavonoidit



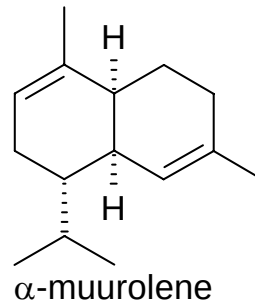
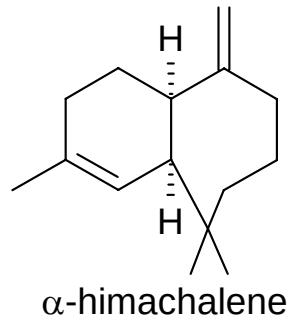
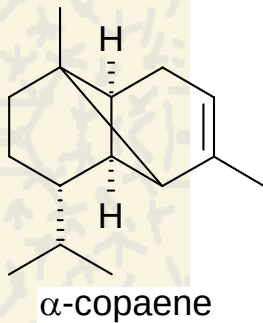
Lignaanit



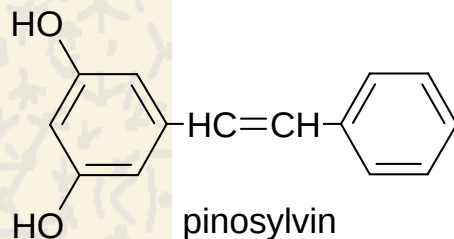
Männyn uuteaineet

✶ Rasvahapot, kuten öljy- ja linolihappo

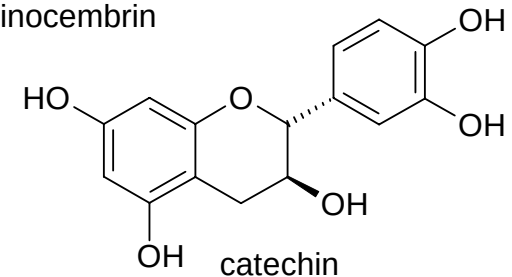
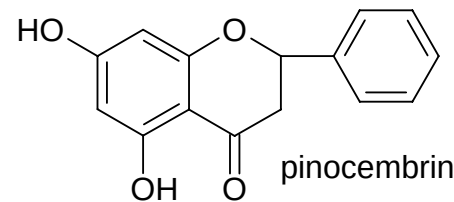
✶ Seskviterpeenit



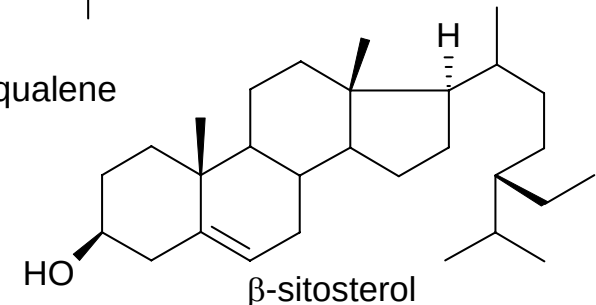
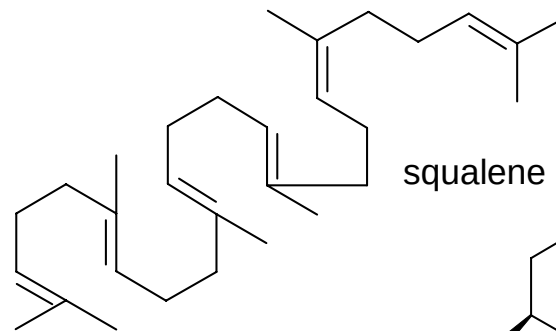
✶ Stilbeenit



✶ Monomeeriset flavonoidit



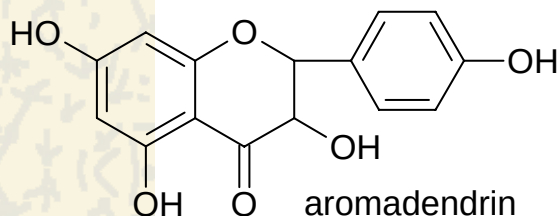
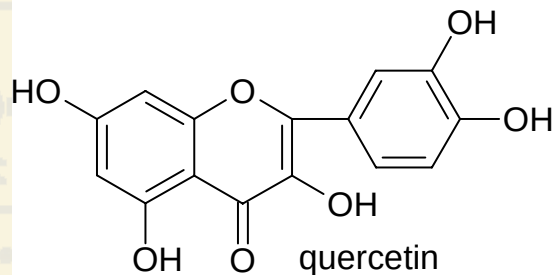
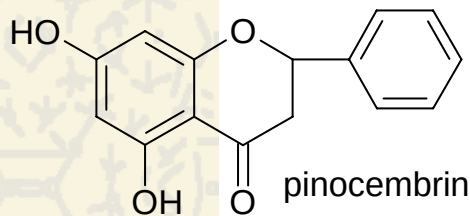
✶ Triterpenoidit



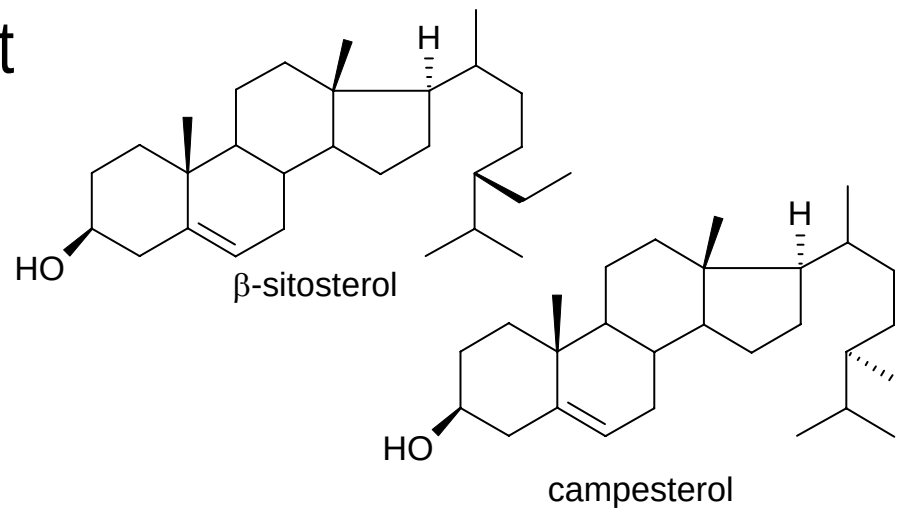
Pihtakuusen uuteaineet

✂ Rasvahapot

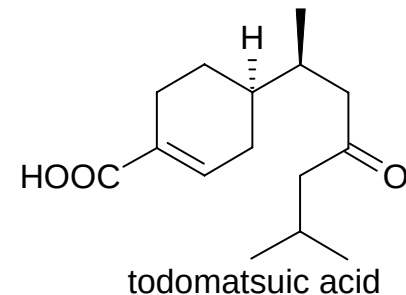
✂ Monomeeriset flavonoidit



✂ Triterpenoidit



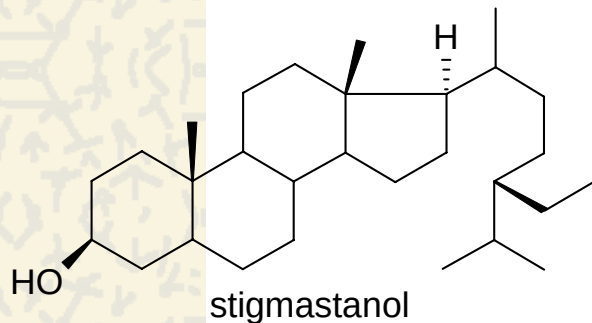
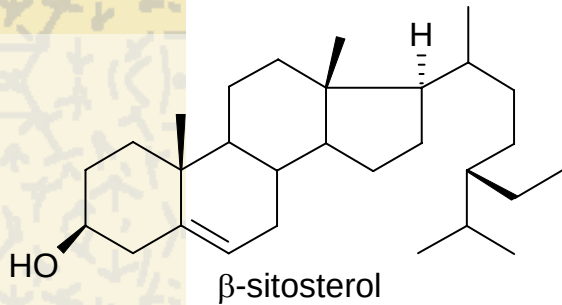
✂ Seskviterpeenit



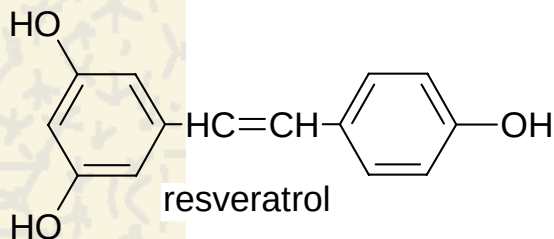


Eukalyptuksen uuteaineita

🌿 Triterpenoidit



🌿 Stilbeenit

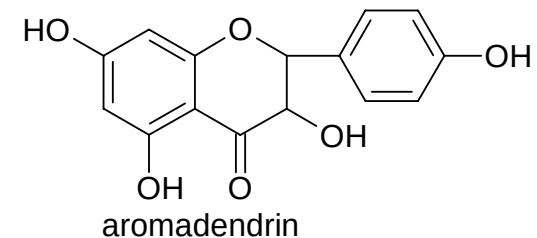
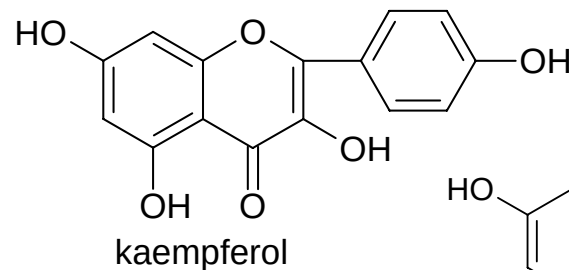
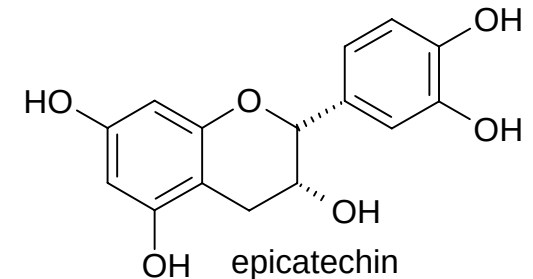


🌿 Rasvahapot (C_{20} - C_{26})

🌿 Hydrosyloituvat tanniinit

🌿 Kondensoituneet tanniinit

🌿 Monomeeriset flavonoidit



Pyökin uuteaineita

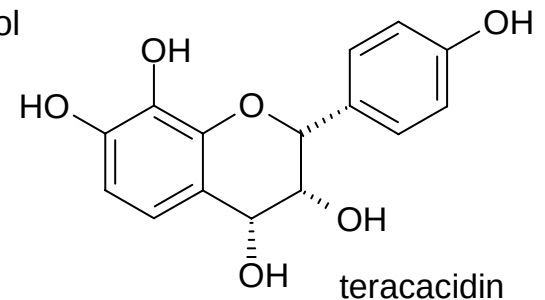
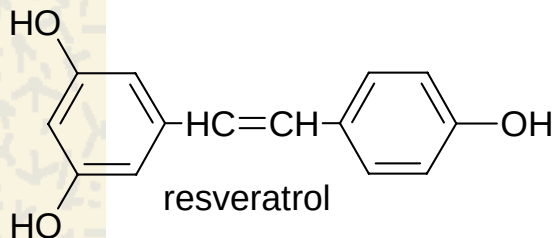
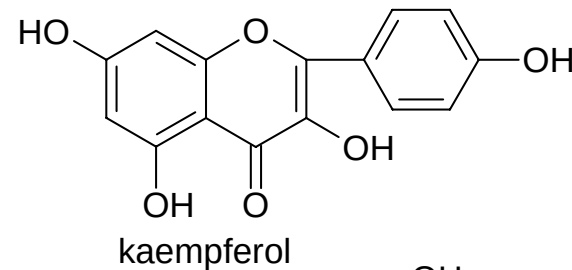
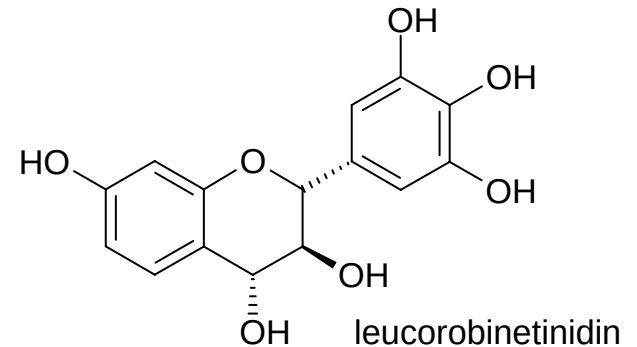
✶ Yksinkertaiset, polaariset sakkarogeniset fenolit

✶ Hydrolysoituvat tanniinit

✶ Kumariinit

✶ Stilbeenit

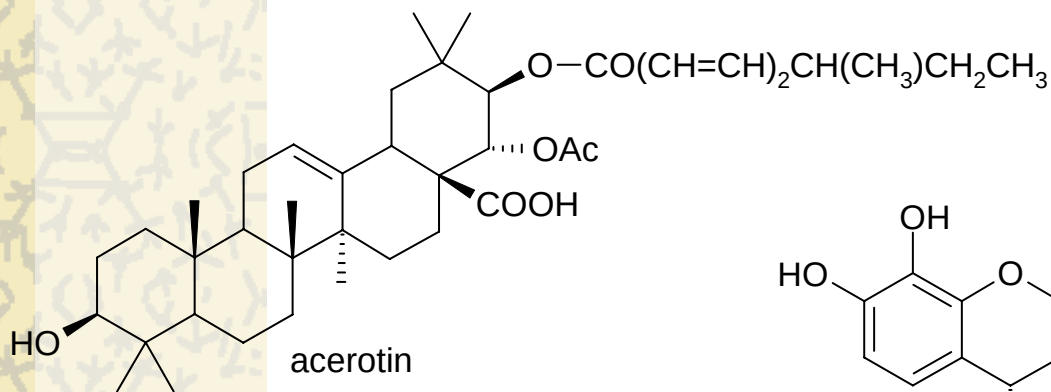
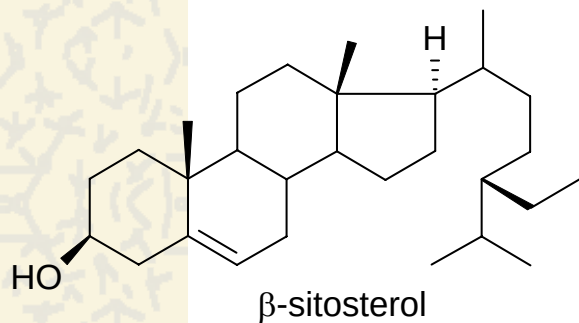
✶ Monomeeriset flavonoidit



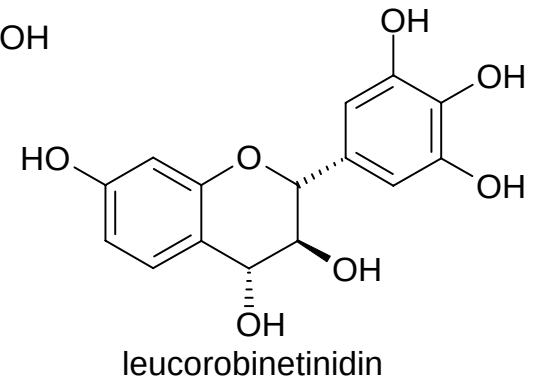
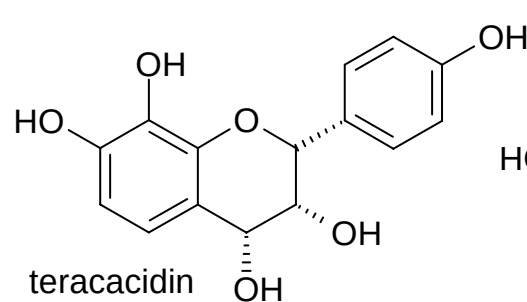
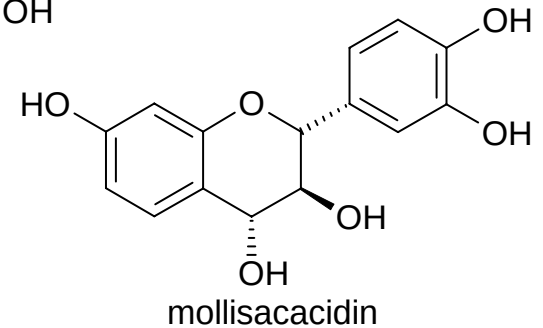
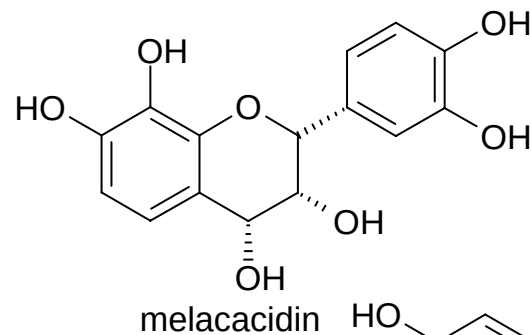
Vaahteran uuteaineita

🐝 Tanniinit

🐝 Triterpenoidit

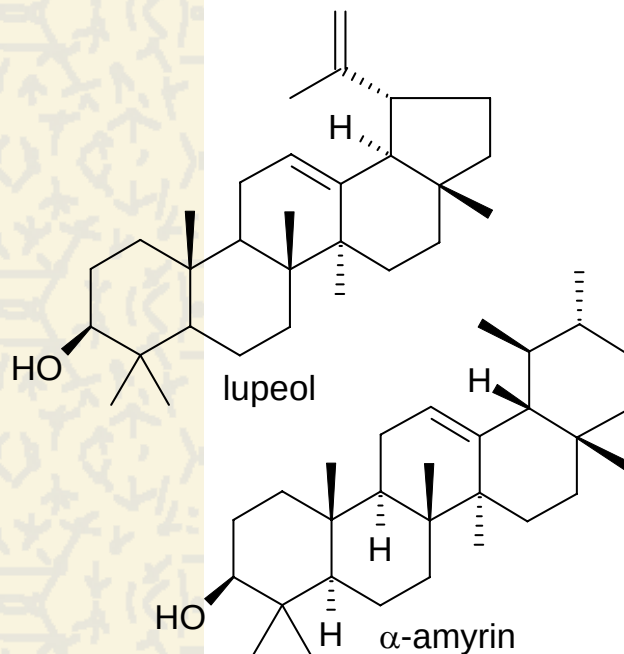
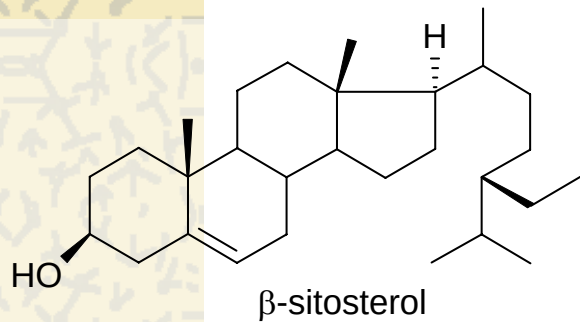


🐝 Monomeeriset flavonoidit

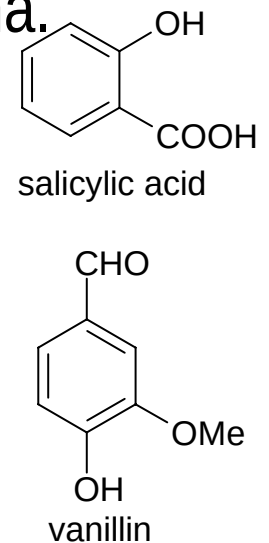
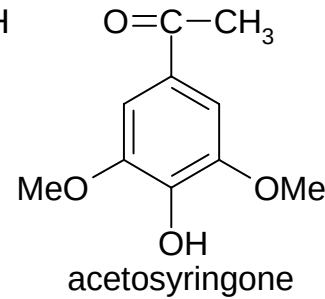
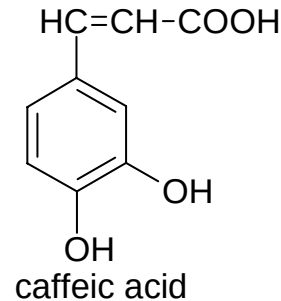


Poppelin uuteaineita

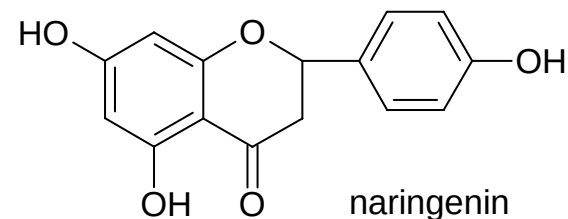
☀️ Triterpenoidit



☀️ Monomeeriset sakkarogeeniinit kiinnittyvät sokerimolekyyliin estereinä tai glukosideina.



☀️ Monomeeriset flavonoidit



YHTEENVETO

- ✱ Uuteaineita on sydänpuussa, havupuiden pihkatiehyissä tai elävän puun ydinsolujen tylppysoluissa (eli parenkyymisoluiissa) ja kuoressa.
- ✱ Ovat puulajista tai –suvusta riippuvaisia.

- ✱ Tiehytipihka
 - Tyypillisesti havupuissa.
 - Suojaa puuta ulkopuolisilta vaurioilta.
 - Varastoitunut erityisiin pihkatiehyisiin.
- ✱ Fysiologinen eli parenkyymipihka
 - Puun vararavintoa.
 - Esiintyy vain pintapuussa.
 - Läsnä kaikissa puissa.
- ✱ Sydänpuupihka
 - Suojaa puuta biologisilta hyökkäyksiltä ja vastustaa puun lahoamista.

Epäorgaaniset yhdisteet

- ✖ Epäorgaaniset yhdisteet ovat välttämättömiä puun elintoimintojen kannalta.
- ✖ Yleisimpiä yhdisteitä ovat kalsium, kalium ja magnisium.
- ✖ Pitoisuus verrattain vähäinen:
 - lauhkeiden alueiden puut 0,1-1,0% puun kuivapainosta.
 - trooppisissa ja subtrooppisissa puulajeissa jopa 5%.

Epäorgaaniset yhdisteet

<i>Pitoisuusalue (ppm)</i>	<i>Alkuaine</i>
1000-100	Ca, K, Mg
100-10	F, Fe, Mn, Na, P, S
10-1	Al, B, Si, Sr, Zn, Ti
1-0,1	Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Rb, Sn
0,1-0,01	Bi, Br, Ce, Co, I, La, Li, Pb, Se W
0,01-0,001	As, Eu, Gd, Hf, Hg, Mo, Nd, Pr, Sc, Sb

Huom. (ppm eli mg/kg)