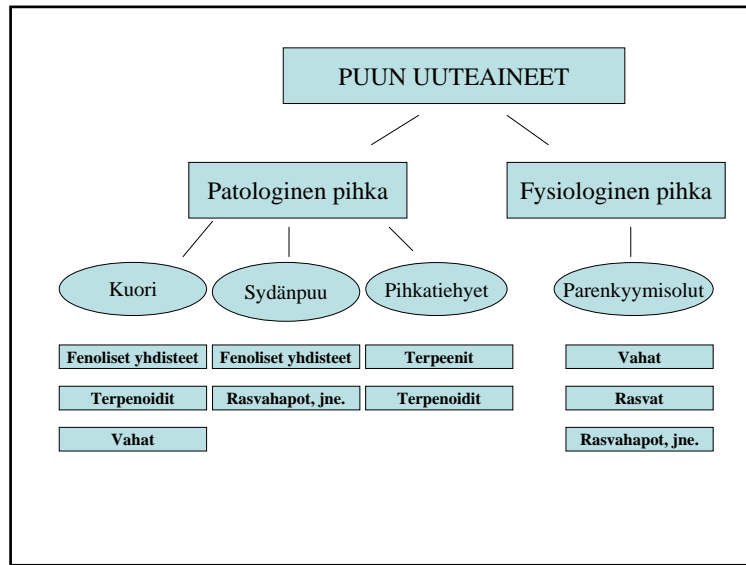


Puun uuteaineet

Luennon 11 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



UUTEAINEET

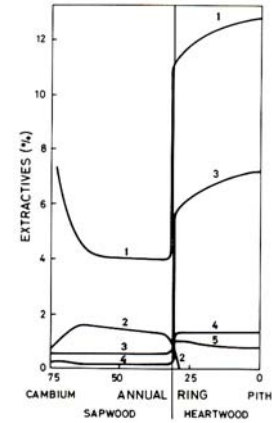
- Uuteaineet ovat puun komponentteja, jotka voidaan erottaa liukenemattomasta soluseinän materiaalista neutraalien liuottimien avulla.
- Aikaansaavat puulajien luonteenomaisen värin ja hajun (sekä maun).
- Monet pihkakomponentit suojaavat puuta mikrobiologisilta vaurioilta tai hyönteisten hyökkäyksiltä.
- Uuteaineet voivat pehmittää ligniiniä ja siten ne toimivat myös soluseinän pehmentäjinä (eli plastisoimisaineina).

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

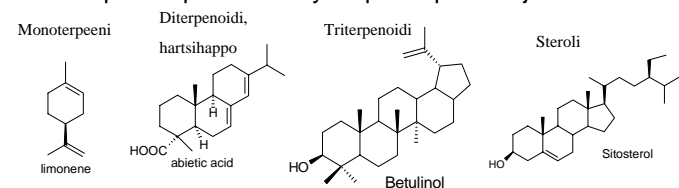
(Sjöström, E., Wood chemistry - Fundamentals and Applications. 2nd edition. Academic press, 1993.)

Uuteaineet

- Luokittelu on vaikeaa, koska uuteainetyyppejä on monia.
- Voidaan jakaa kolmeen pääryhmään:
 - TERPEENIT, TERPENOIDIT JA STEROLIT
 - RASVAT, VAHAT JA NIIDEN KOMPONENTIT
 - FENOLISET YHDISTEET
- Uuteaineiden pääluokat sisältävät:
 - haihtuvia öljyjä, terpeenit (tärpätti, hartsihapot, sterolit), rasvahapot ja niiden esterit, vahat,
 - polyhydriiset alkoholit,
 - mono- ja polysakkaridit,
 - alkaloidit ja
 - aromaattiset yhdisteet (hapot, aldehydit, alkoholit, fenyylipropaanidimeerit, stilbeenit, flavonoidit, tanniini ja kinonit).

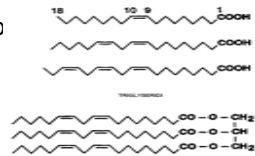
Terpeenit, terpenoidit ja sterolit

- Rakentuvat isopreeniyksiköistä
- Terpenoidi sisältää happea sisältävän funktionaalisen ryhmän
- Pääosa on syklisiä eli rengasrakenteisia
- Havupuissa on alempia terpeenejä ja terpenoideja, lehtipuissa puolestaan ylempiä terpenoideja



Rasvat, vahat ja niiden komponentit

- Rasvat
 - Rasvat ovat muodostuneet rasvahapoista ja glyserolista.
 - Kaikissa rasvahapoissa on parillinen määrä hiiliatomeja.
 - Esterisidokset katkeavat helposti alkalisissa olosuhteissa, mikä on eduksi sellunkeittoprosessissa.
 - C=C –sidokset voi hapettua aldehydiksi ja voi vaikuttaa pihkan notkeuteen.
 - Vuodenajoista johtuvat muutokset koostumukseen.



Rasvat, vahat ja niiden komponentit

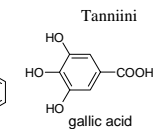
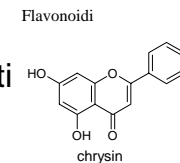
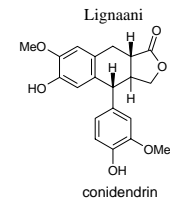
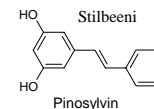
- Vahat
 - Alkoholikomponentti on jokin pitkäketjuinen alkoholi (C₁₈-C₂₄), mutta ei kuitenkaan glyseroli.
 - Vahojen kemiallinen luonne on samankaltainen rasvojen kanssa.
 - Vahojen ja rasvojen hydrofobinen luonne vaikeuttaa massan- ja paperinvalmistusprosesseja.

Rasvat, vahat ja niiden komponentit

Triviaalinimi	Systemaattinen nimi	Ketjun pituus
<u>Tyydyttyneet</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-Octadecatrienoic	C ₁₈
Linolenic	cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatrienoic	C ₁₈
Pinolenic	cis,cis,cis-5,9,12-Octadecatrienoic	C ₁₈
Eicosatrienoic	cis,cis,cis-5,11,14-Eicosatrienoic	C ₂₀

Fenoliset yhdisteet

- Aromaattisia yhdisteitä
- Pääryhmät:
 - Lignaanit
 - Stilbeenit
 - Tanniinit
 - Flavonoidit



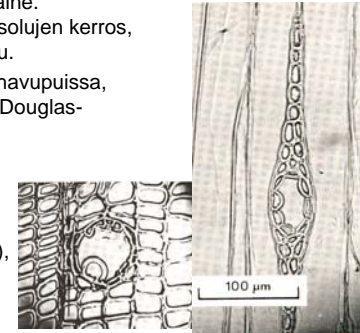
- Esiintyvät runsaasti sydänpuussa ja kuoressa

Patologinen pihka

- Sydänpuussa, kuoressa ja havupuiden pihkatiehyissä
- Suojaa puuta
- Koostuu pääasiassa fenolisista yhdisteistä ja terpenoideista

Tiehytpihka

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



Rungonsuuntainen ja ydinsäteen pihkatiehyt (kuusi).

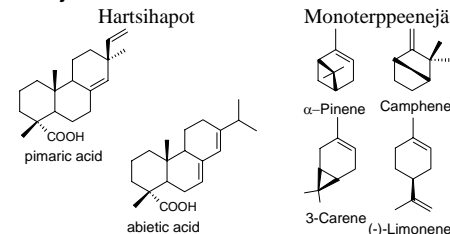
(Sjöström, E., *Wood chemistry - Fundamentals and Applications*. 2nd edition. Academic press, 1993.)

Tiehytpihka

- 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 suurenevät.
- Osa pihkan komponenteista sisältää tyydyttymättömiä hiilihydraatteja, jotka polymeroituvat auringonvalon ja ilman vaikutuksesta. Polymeroitumisen seurauksena pihka kovettuu.

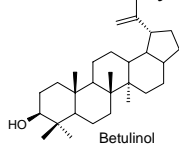
Tiehytpihka

- Pääkomponentteina ovat hartsihapot ja terpeenit.
- Havupuiden tunnusomainen tuoksu on peräisin monoterpeeneistä.
- Monoterpeenit haihtuvat selluloosan keiton aikana ja ne kerätään kaasufaasista.



Kuoren uuteaineet

- Kuoren uuteaineiden tarkoitus on suojata puuta
- Kuoren uuteaineet koostuvat fenolisista yhdisteistä, terpenoideista ja vahoista
- Koivun kuoren eli tuohen vaalean värin aiheuttaa betulinali (triterpenoidi)
- Betulinolia ei esiinny muualla puussa



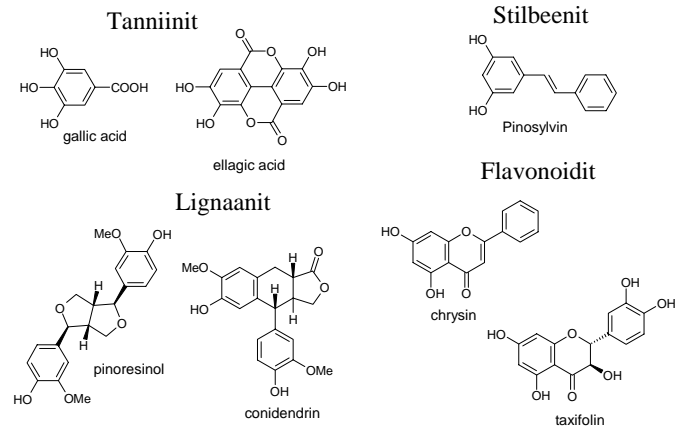
Sydänpuupihka

- 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



Fysiologinen pihka

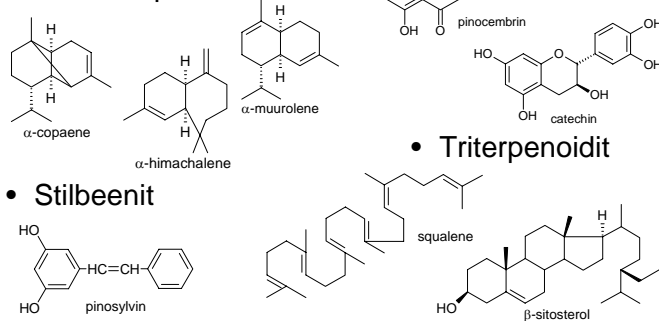
- Fysiologinen pihka on itse asiassa kasvien ravintoainetta.
- Sitä on kaikkien puiden pintapuussa.
- Osallistuu pintapuussa tapahtuviin puun elintoimintoihin.
- Sisältää rasva-aineita (rasvat ja vahat), tärkkelystä ja oligosakkarideja, proteiineja ja useita biologisia intermediaatteja. Tärkein komponentti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

Fysiologinen pihka

- Fysiologista pihkaa esiintyy lähinnä ydinsäteiden tylppyy- eli parenkymisolouissa. 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 kuollessa kuoren osassa. Tärkkelyspitoisuus alenee pihkan muodostumisen aikana.

Männyn uuteaineet

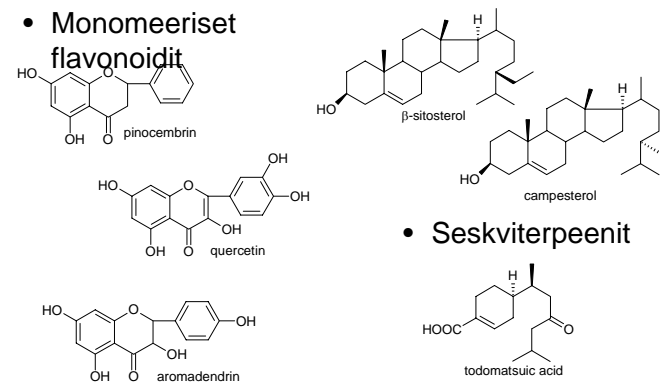
- Rasvahapot, kuten öljy- ja linolihappo
- Seskviterpeenit
- Monomeeriset flavonoidit



- Triterpenoidit

Pihtakuusen uuteaineet

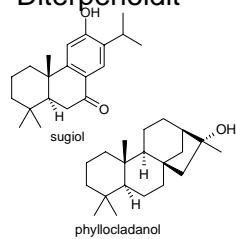
- Rasvahapot
- Monomeeriset flavonoidit
- Triterpenoidit



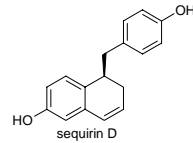
- Seskviterpeenit

Kalifornian punapuun uuteaineita

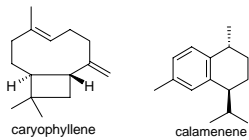
- Monoterpeenit puuttuvat
- Kondensoitunut tanniini
- Diterpenoidit



- Sekiriiniit

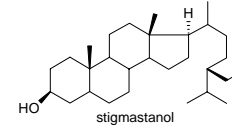
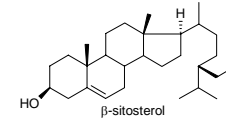


- Seskviterpeenit

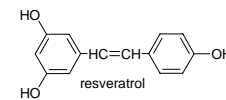


Eukalyptuksen uuteaineita

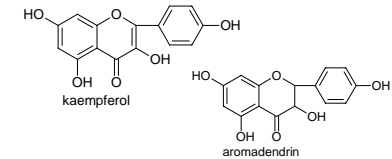
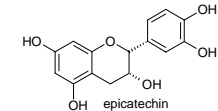
- Triterpenoidit



- Stilbeenit

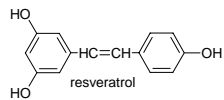


- Rasvahapot (C_{20} - C_{26})
- Hydrosoituvat tanniiniit
- Kondensoituneet tanniiniit
- Monomeeriset flavonoidit

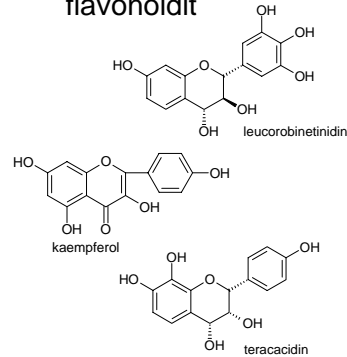


Pyökin uuteaineita

- Yksinkertaiset, polaariset sakkarogeniset fenolit
- Hydrolysoituvat tanniiniit
- Kumariiniit
- Stilbeenit

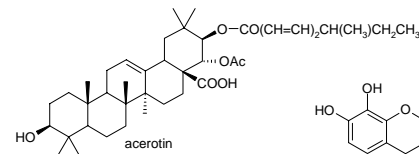
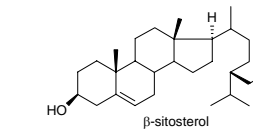


- Monomeeriset flavonoidit

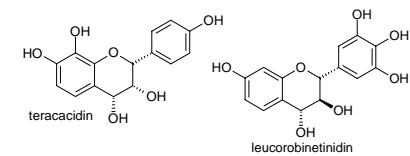
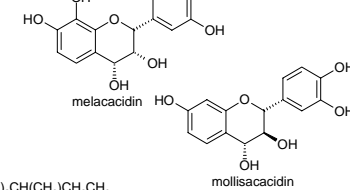


Vaahteran uuteaineita

- Tanniiniit
- Triterpenoidit

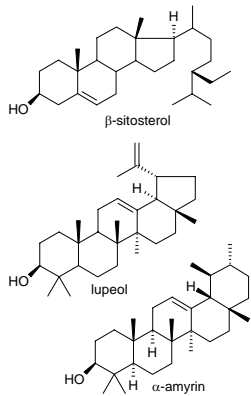


- Monomeeriset flavonoidit

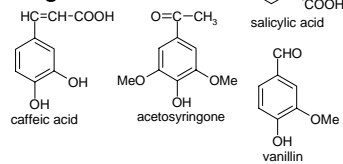


Poppelin uuteaineita

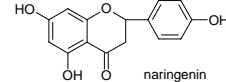
- Triterpenoidit



- Monomeeriset sakkarogeeniinit kiinnittyvät sokerimolekyylisiin estereinä tai glukosideina.



- Monomeeriset flavonoidit



YHTEENVETO

- Uuteaineita on sydänpuussa, havupuiden pihkatiehyissä, kuoressa ja elävän puun ydinsolujen tyyppisissä (eli parenkyymisoluissa).
- Ovat puulajista ja –suvusta riippuvia.
- Tiehytipikka
 - Tyypillisesti havupuissa.
 - Suojaa puuta ulkopuolisilta vaurioilta.
 - Varastoitunut erityisiin pihkatiehyisiin.
- Sydänpuupihka
 - Suojaa puuta biologisilta hyökkäyksiltä ja vastustaa puun lahoamista.
- Fysiologinen eli parenkyymipihka
 - Puun vararavintoa.
 - Esiintyy vain pintapuussa.
 - Läsä kaikissa puissa.

Epäorgaaniset yhdisteet

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

Epäorgaaniset yhdisteet

Pitoisuusalue (ppm)	Alkuaine
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)