



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

PUNALIPEÄN KEMIALLISEN KOOSTUMUKSEN SELVITTÄMINEN

Arto Hanttu

Pro gradu -tutkielma

Kemian laitos

Kemia

753/2024

PUNALIPEÄN KEMIALLISEN KOOSTUMUKSEN SELVITTÄMINEN

Hanttu, Arto Simo Juhani

Ohjaajat: Prof. Janne Jänis, Prof. Mika Suvanto

Itä-Suomen yliopisto, Luonnontieteiden, metsätieteiden ja tekniikan tiedekunta
Kemian laitos, kemistitutkija
Heinäkuu, 2024

TIIVISTELMÄ

Koivun biomassassa koostuu ligniinistä (noin 20–26%), hemiselluloosasta (noin 23–26%) ja selluloosasta (noin 40–45%), sekä pienestä määrästä muita aineita. Ligniini on koniferyyli- ja sinapyylialkoholiyksiköistä koostuva voimakkaasti haaroittunut polymeeri. Hemiselluloosa on pääosin glukuronoksylaania. Selluloosa on pitkäketjuinen lineaarinen glukooseista koostuva polymeeri. Näiden lisäksi rakenteessa on pieniä määriä erilaisia rasvahappoja, terpenoideja sekä muita uuteaineita.¹⁻³

Neutraalissa puolikemiallisessa sulfiittiprosessissa (NSSC) valmistetaan aallotuskartonkia², jolla korkeampi ligniinipitoisuus kuin tavallisella painopaperilla. Keittoliuoksessa käytetään esimerkiksi ammoniumsulfiittia. Sellusta jäljelle jäänyttä lientä kutsutaan punalipeäksi, joka tavallisesti poltetaan energiaksi konsentroidin jälkeen. NSSC prosessin punalipeää on tutkittu varsin vähän ja nyt sitä analysoitiin ensimmäistä kertaa korkean erotuskyvyn massaspektrometrillä.

Punalipeän vesipitoisuus oli 86–97% ja pH 5,2–6,2. Liuoksessa oli 3–10 m-% kiintoainetta, jonka alkuainejakauma oli n. 2% N, 28% C, 7% H, 1% S ja 61% O. Kuiva-ainetta oli 7–10 m-%, josta n. 1 m-% epäorgaanista tuhkaa. Massaspektrometrian perusteella kiintoaineen pääkomponentit olivat rasvahappoja, fenoleita ja hiilivetyjä. Rikkiyhdisteistä merkittävimpiä olivat lignosulfonaattien mono- ja dimeerit, sekä alifaattiset sulfonihapot. Lisäksi havaittiin alifaattisia ja aromaattisia typpiyhdisteitä. Punalipeän happamointi ei johtanut lignosulfonaattien saostumiseen. Etyyliasetattiin uutetut yhdisteet olivat liian poolisia, että niitä olisi voitu detektoida kaasukromatografialla.

Avainsanat: punalipeä, neutraali puolikemiallinen sulfiittimenetelmä, massaspektrometria, lignosulfonaatti

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SPENT SULFITE LIQUOR

Hanttu, Arto Simo Juhani

Supervisors: Prof. Janne Jänis, Prof. Mika Suvanto

University of Eastern Finland, Faculty of Science, Forestry and Technology

Department of Chemistry, chemist

July 2024

ABSTRACT

The biomass of birch, *Betula pendula*, consists mostly of lignin (20-26%), hemicelluloses (23-26%), and cellulose (40-45%). Lignin consists of strongly cross-linked coniferyl alcohol and sinapyl alcohol units. Hemicelluloses are mostly glucuronoxylan. Cellulose is a linear homopolymer of glucose. In addition, there are small amounts of other compounds such as fatty acids, terpenoids and extractives.¹⁻³

Corrugating medium (fluting) is produced by neutral sulfite semichemical process (NSSC)². Fluting is robust because it has higher lignin content than common printing paper. For example, ammonium sulfite could be used as the pulping liquor. After separating the pulp, so called red liquor or spent sulfite liquor (SSL) is left. The liquid is usually concentrated and burned to regain same chemicals and produce energy for the mill. The data on NSSC SSL is scarce. SSL was characterized by high resolution mass spectrometry for the first time.

Spent sulfite liquor contained 86-97% water and had pH 5,2-6,2. The SLL contained 3-10% solids, which had elemental composition of approx. 2% N, 28% C, 7% H, 1% S and 61% O. There were 7-10 w-% dry matter that contained circa 1 w-% inorganics. Mass spectrometry revealed that the main components of SLL solids were fatty acids, phenolics and hydrocarbons. Most remarkable sulfuric compounds were lignosulfonate monomers and dimers in addition to aliphatic sulfonic acids. Aliphatic and aromatic nitrogen compounds were detected as well. Acidification of the liquor did not yield lignosulfonates. The compounds from ethyl acetate extraction were too polar to be quantified by gas chromatography.

Keywords: spent sulfite liquor, neutral sulfite semichemical process, mass spectrometry, lignosulfonate

SISÄLLYS

LYHENTEET.....	5
1. JOHDANTO	6
1.1. KOIVUN KEMIALLINEN KOOSTUMUS	6
1.2. NEUTRAALI PUOLIKEMIALLINEN SULFIITIMENETELMÄ.....	9
1.3. PUNALIPEÄN KOOSTUMUS.....	10
1.4. PUNALIPEÄN KÄYTTÖKOHTEITA	12
1.5. MASSASPEKTROMETRIA.....	13
1.5.1. YLEISTÄ.....	13
1.5.2. IONISAATIOMENETELMÄT	14
1.5.3. MASSA-ANALYSOINTI	16
1.6. KAASUKROMATOGRAFIA.....	16
1.6.1. YLEISTÄ.....	16
1.5.2. DETEKTOINTI.....	17
1.5.3. UUTTO.....	17
2. MATERIAALIT JA MENETELMÄT	19
2.1. YLEISTÄ	19
2.2. BULKKIANALYYSIT	20
2.3. MASSASPEKTROMETRIA.....	20
2.4. KAASUKROMATOGRAFIA.....	21
3. TULOKSET.....	21
3.1. BULKKIANALYYSIT.....	21
3.1.1. VESIPITOISUUS JA PH.....	21
3.1.2. GRAVIMETRISET ANALYYSIT.....	22
3.1.3. ALKUAINEANALYYSIT	24
3.1.4. LIGNOSULFONAATTIEN SAOSTUS.....	26
3.2. MASSASPEKTROMETRIA.....	27
3.2.1. TAUSTAA.....	27
3.2.2. HAPPIYHDISTEET	27
3.2.3. YLEISKUVA.....	27
3.2.4. HAPPIYHDISTEIDEN ESI-SPEKTRIT	29
3.2.5. HAPPIYHDISTEIDEN APPI-SPEKTRIT.....	30
3.2.6. RIKKIYHDISTEET	31
3.2.7. YLEISKUVA.....	31
3.2.8. RIKKIYHDISTEIDEN ESI-SPEKTRIT	33
3.2.9. RIKKIYHDISTEIDEN APPI-SPEKTRIT	33
3.2.10. TYPPIYHDISTEET	34
3.2.11. YLEISKUVA.....	34
3.2.12. TYPPIYHDISTEIDEN ESI-SPEKTRIT	35
3.2.13. TYPPIYHDISTEIDEN APPI-SPEKTRIT	35
3.1. KAASUKROMATOGRAFIA.....	36
4. YHTEENVETO.....	36
KIITOKSET	38

VIITTEET 39
LIITTEET..... 43

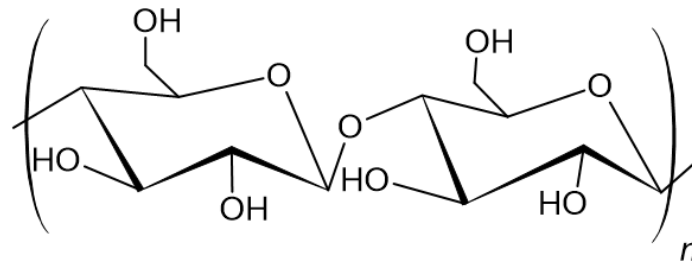
LYHENTEET

APPI	normaali-ilmanpaineinen fotoionisaatio
APCI	normaali-ilmanpaineinen kemiallinen ionisaatio
DBE	kaksoissidosekvivalentti
DCM	dikloorimetaani
DVB	divinyylibentseeni
ESI	sähkösumutus-ionisaatio
EtAc	etyyliasettaatti
FID	liekki-ionisaatiodektektori
FT	Fourier-muunnos
GC	kaasukromatografia
HPLC	korkean suorituskyvyn nestekromatografia
IAT	ioninkeräysaika
ICR	ionisyklotroni
MS	massaspektrometria
m/z	massa-varaus-jakauma
NMR	ydinmagneettinen resonanssispektroskopia
NSSC	neutraali puolikemiallinen sulfiittimenetelmä
PAH	polyaromaattinen hiilivety
PBS	polybutyleenisukkinaatti
PHB	polyhydroksibutyraatti
ppm	miljoonasosa
SPE	kiinteän faasin uutto
SPME	kiinteän faasin mikrouutto
SSL	punalipeä
THSL	konsentroitunut punalipeä
TOF	lentoaika
UV	ultravioletti
Vis	näkyvä valo
vk	van Krevelen -kuvaaja

1. JOHDANTO

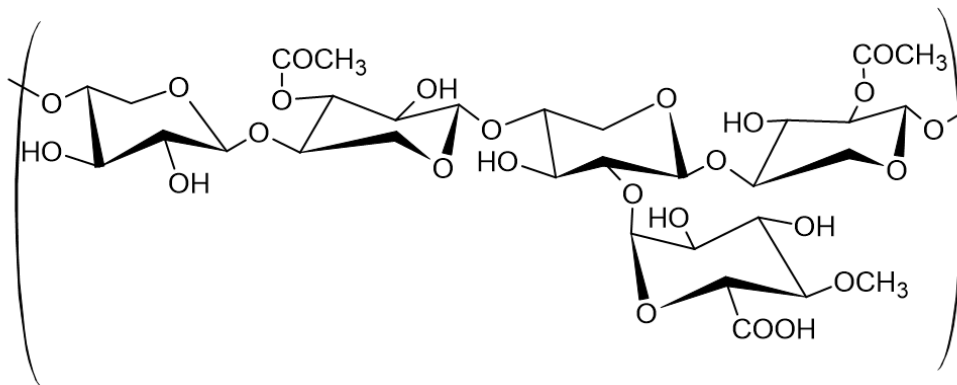
1.1. KOIVUN KEMIALLINEN KOOSTUMUS

Rauduskoivun, *Betula pendula*, kuten muidenkin lehtipuulajien, runkopuu koostuu kolmesta pääkomponentista; selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Selluloosa on lineaarinen anhydro-d-glukoosista koostuva lineaarinen polymeeri, jonka monomeerit ovat linkittyneet toisiinsa β -(1 \rightarrow 4)-sidoksin (Kuva 1). Sen polymerisaatioaste, eli monomeerien lukumäärä, on yli 10 000. Selluloosakuidut muodostavat yhdessä hemiselluloosan ja ligniinin kanssa puun tukirakenteen. Koivun biomassasta noin 40-45% on selluloosaa¹, joka on paperin ja pakkauskartongin pääraaka-aine.^{2,3}



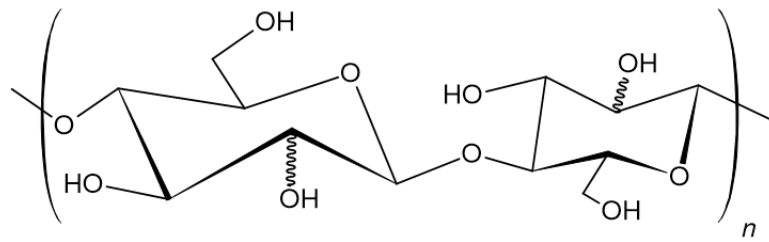
Kuva 1. Selluloosa koostuu anhydro-d-glukoosista, jotka ovat liittyneet toisiinsa β -(1 \rightarrow 4)-sidoksin. Kuvassa on kaksi monomeeria.²

Hemiselluloosat ovat ryhmä useita eri polymeerejä. Lehtipuissa esiintyy kahdentyyppisiä hemiselluloosia; O-asetyyli-glukuronoksyalaania ja glukomannaania. Näistä O-asetyyli-glukuronoksyalaani on pääasiallinen polymeeri. Se koostuu β -(1 \rightarrow 4)-ksyloosin muodostamasta pääketjusta ja α -(1 \rightarrow 2)-4-O-metyyli-glukuronihapon sivuketjuista (Kuva 2). Suurin osa ksylooseista on asetyloitunut C-2- tai C-3-hiilistä⁴. Polymerisaatioaste vaihtelee 100:n ja 200:n välillä.



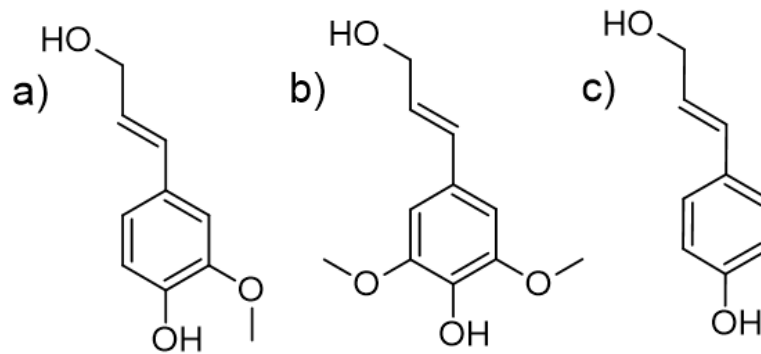
Kuva 2. Osa O-asetyyli-4-O-metyyli-glukuronoksyalaanin rakennetta. Pääketju koostuu ksyloosimonomeereistä ja sivuketju metyyli-glukuronihappomonomeereistä.²

Glukomannaani on lähes lineaarinen β -(1 \rightarrow 4)-glukoosin ja mannoosin muodostama heteropolymeeri (Kuva 3). Molempia monosakkarideja on rakenteessa yhtä paljon. Polymerisaatioaste on 40–100. Ksyalaania on noin 5-kertainen määrä suhteessa glukomannaaniin. Yhteensä hemiselluloosia on noin 23-26% koivun biomassasta¹.



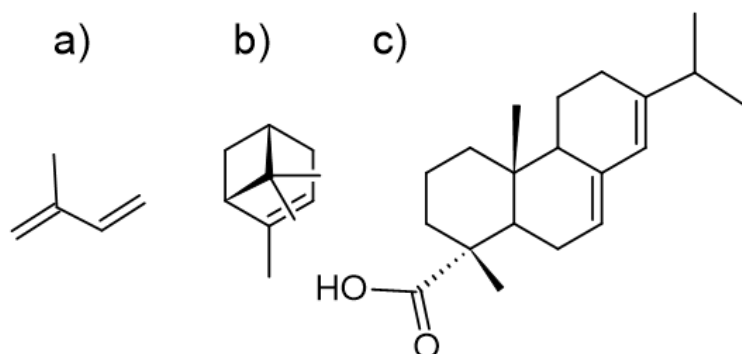
Kuva 3. Glukomannaanin toistuva rakenneyksikkö β -(1 \rightarrow 4)-glukomannaani koostuu glukoosi- ja mannoosiyksiköistä.²

Lehtipuissa esiintyvä ligniini on koniferyylialkoholi- ja sinapyylialkoholiyksiköistä muodostunut voimakkaasti haaroittunut polymeeri. Ruohokasveissa on niiden lisäksi p-kumaryylialkoholiyksiköitä ja havupuissa ainoastaan koniferyylialkoholiyksiköitä (Kuva 4). Ligniinin polymerisaatioaste on hyvin suuri. Se sitoo selluloosa- ja hemiselluloosakuidut yhteen tukevaksi rakenteeksi. Paperinvalmistuksessa se on yleensä tarpeeton sivutuote, joka poltetaan energiaksi. Koivun biomassasta noin 20-26% on ligniiniä¹.



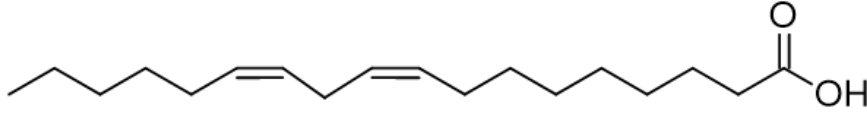
Kuva 4. Ligniinin rakenneyksiköt ovat a) koniferyylialkoholi, b) sinapyylialkoholi ja c) p-kumaryylialkoholi.²

Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin lisäksi puussa on muutamia prosentteja eteerisiä öljyjä eli uuteaineita. Ne ovat monimuotoinen joukko erilaisia terpeenejä, triglyseridejä ja fenolisia yhdisteitä, jotka mm. suojaavat puuta tuholaisilta ja pintavaurioilta. Uuteaineita saadaan erotettua melko helposti uuttamalla puumassaa esimerkiksi vedellä tai etanolilla. Selluprosessissa uuteaineita ei tarvita. Terpeenit koostuvat kahdesta tai useammasta isopreeniyksiköstä C_5H_8 . Esimerkkeinä kahdesta isopreeniyksiköstä koostuvat monoterpeeni α -pineeni ja neljästä isopreeniyksiköstä koostuva diterpeeni abietiinihappo (Kuva 5), jota on havupuiden pihkassa. Karboksyyliyhdyntä sisältäviä diterpeenejä kutsutaan myös hartsihapoksi. Monet terpeenit ovat hyväntuoksuisia ja niitä käytetään maku- ja hajuaaineina.³



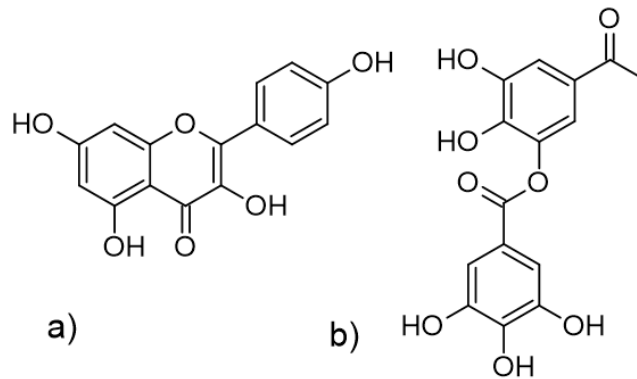
Kuva 5. Terpeenejä ovat mm. a) isopreeni b) α -pineeni ja c) abietiinihappo.³

Rasvahapot ovat pitkäketjuisia alifaattisia karboksyylihappoja, joissa on yleensä parillinen määrä hiiliatomeja. Hiiliketjun pituus vaihtelee välillä C8-C28, kuitenkin useimmiten se on 16 tai 18 (Kuva 6). Rasvahappo voi olla tyydyttynyt, eli sisältää nolla hiili-hiili-kaksoissidosta tai tyydyttymätön, eli sisältää yhden tai useamman C=C-sidoksen. Yleensä rasvahapot esiintyvät glyserolin ja kolmen rasvahapon estereinä, triglyserideinä. Sellunkeiton aikana esterisidokset kuitenkin katkeavat.



Kuva 6. Linolihappo on yksi tavallisimmista rasvahapoista.³

Fenoliset uuteaineet (Kuva 7) luokitellaan tanniineihin (esim. gallushapon johdannaiset), lignaaneihin (ligniininomomeerien johdannaisia), stilbeeneihin ja flavonoideihin (esim. kaemferoli).²



Kuva 7. Fenolisia uuteaineita ovat mm. a) kaemferoli ja b) kahden gallushapon esteri.²

Taulukossa 1 on esitetty koivun keskimääräinen koostumus. Kasvupaikan olosuhteet puun koostumukseen jonkin verran¹. Selluloosaa on n. 43%, ligniiniä 23% ja hemiselluloosaa 25%. Uuteaineita on n. 4%.

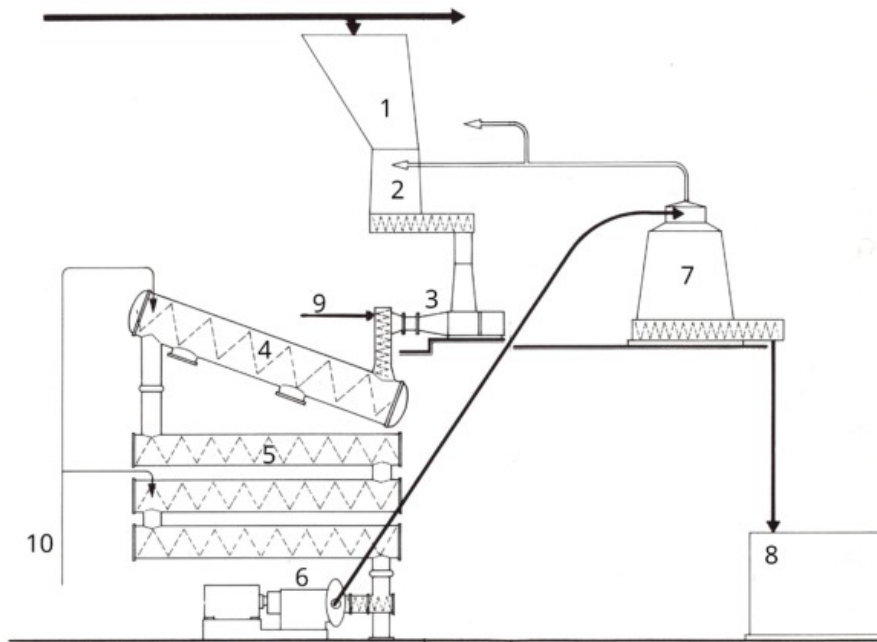
Taulukko 1. Rauduskoivun, *Betula pendula*, keskimääräinen koostumus massaprosentteina. Muokattu lähteestä¹.

komponentti	
uuteaineet yhteensä %	3,54
kylmään veteen liukenevat %	0,60
lämpimään veteen liukenevat %	1,45
etanoliin liukenevat %	1,49
1 % NaOH liukenevat %	14,87
selluloosa %	42,65
ligniini %	22,78
hemiselluloosa %	24,74
epäorgaaniset suolat (tuhka) %	0,18
pH	4,62
kosteus %	7,65

1.2. NEUTRAALI PUOLIKEMIALLINEN SULFIITIMENETELMÄ

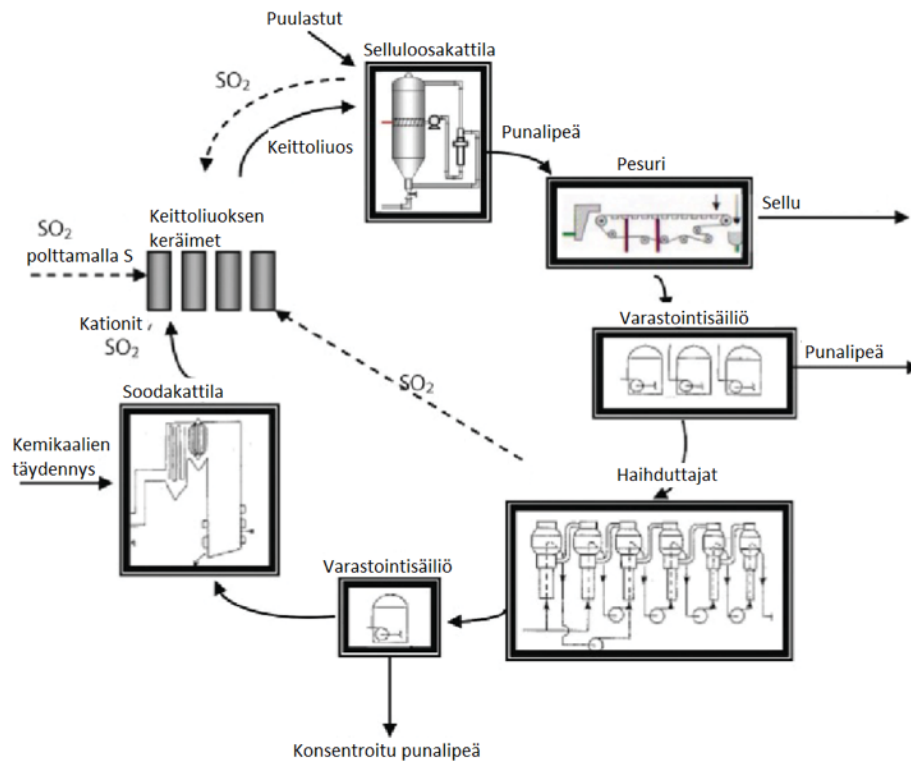
Neutraalia puolikemiallista sulfiittimenetelmää eli NSSC:tä käytetään aallotuskartongin valmistukseen. Kartonki on paperia jäykempää, koska se sisältää ligniiniä. Keittoliuoksen kemikaaleina ovat Na_2SO_3 ja Na_2CO_3 tai NH_4SO_3 ja NH_4CO_3 . Keittoliuos valmistetaan polttamalla kiinteää rikkiä ja liuottamalla saatu SO_2 ammoniakista valmistettuun emäksiseen liuokseen. Menetelmässä käytetään yleensä lehtipuuta, kuten koivua tai eukalyptusta.²

Selluloosakattila voi olla jatkuvatoiminen liukuhihna tai erissä täytettävä. Esimerkkinä liukuhihnamalli kuvassa 8. Sopivaan raekokoon jauhetut puulastut syötetään höyrytysastiaan (2.), jossa niitä käsitellään kuumalla vesihöyryllä. Seuraavassa vaiheessa (4.) lastut kyllästetään keittoliuoksella ja niiden annetaan kuivahtaa. Esikäsitely parantaa kuitujen vapautumista. Puulastuja keitetään selluloosakattilassa (5.) korkeassa paineessa puolesta kahteen tuntia 160–180 °C lämpötilassa. Liuoksen pH pidetään lähellä neutraalia. Ligniini ei hajoa täysin, vaan osa siitä jää selluun. Tämä tekee kartongista jäykkää. Massakuopasta (7.) lipeäliuos siirretään pesurille, jossa sellumassa erotetaan punalipeästä.



Kuva 8. Liukuhihnatyypisessä selluloosakattilasysteemissä on seuraavat osat: 1. Puulastujen syöttö, 2. esihöyrytysastia, 3. ruuvisyötin, 4. esikyllästysputki, 5. selluloosakattilaputki, 6. jauhin, 7. massakuoppa, 8. massakyyppi, 9. keittoliemen syöttö, 10. höyryn syöttö.⁵

Sellumassassa valmistetaan kartonkia. Jäljelle jäänyt punalipeä siirretään varastointisäilön kautta edelleen haihduttajille, jossa sitä konsentroidaan. Konsentroitua punalipeä poltetaan energiaksi soodakattilassa. Selluloosakattilasta, haihduttajilta ja soodakattilasta saadaan kerättyä SO_2 talteen uudelleenkäyttöä varten.² Prosessin aikana kuluneet kemikaalit täytetään soodakattilassa ja keittoliuoksen keräimillä, jonka jälkeen kierto alkaa alusta. Koko prosessin kulku on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Sulfiittimenetelmän prosessikaavio. Puulastuja keitetään selluloosakattilassa, jolloin kuidut erottuvat ja niistä valmistetaan sellua. Punalipeä päätyy välivaiheiden kautta polttoon soodakattilassa. Muokattu lähteestä².

1.3. PUNALIPEÄN KOOSTUMUS

Sulfiitti/bisulfiittimenetelmällä valmistetun sellun keittoliöntä kutsutaan punalipeäksi. Se on monimutkainen seos orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä vesiliuoksessa. Liuoksessa on ligniinin hajoamisessa syntyviä sulfonoituja ligniinejä eli lignosulfonaatteja sekä selluloosan ja hemiselluloosien hajoamistuotteina syntyviä mono- ja oligosakkaridejä. Muita komponentteja ovat helposti haihtuvat orgaaniset yhdisteet, kuten etikkahappo ja metanoli, sekä epäorgaaniset suolat, eteriset öljyt ja muut aineet. Tarkka koostumus riippuu puulajista, prosessin olosuhteista ja käytetyistä kemikaaleista. Taulukosta 2 nähdään, että eukalyptuksesta valmistetun magnesiumsulfiittipunalipeän ohutliemessä on 12,8% kiintoainetta ja sen tiheys on $1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Merkittävimmät komponentit ovat lignosulfonaatit 5,9%, sokerit 3,2% ja epäorgaaniset suolat 2,8% osuuksilla. Konsentroidin seurauksena liuoksesta poistuu muun muassa etikkahappoa, jolloin pH nousee.

Taulukko 2. Magnesiumsulfiittipunalipeän koostumus sisältäen veden, puulajina eukalyptus, *Eucalyptus globulus*. Konsentroidun punalipeä on otettu varastotankista ennen haihdutusta ja konsentroidu punalipeä haihdutuksen jälkeen juuri ennen polttoon menoa. Muokattu lähteestä⁶.

	Konsentroidun punalipeä	Konsentroidu punalipeä
pH	2,9	3,7
tiheys (g*cm ⁻³)	1,18	1,48
kiintoaine %	12,8	56,8
epäorgaaniset suolat (tuhka) %	2,8	13,8
furfuraali %	0,2	hiven
metanoli %	<0,1	hiven
etikkahappo %	0,8	0,3
eteeriset öljyt %	0,1	0,3
lignosulfonaatit %	5,9	32,9
sokerit yhteensä %	3,2	9,1
ramnoosi %	0,1	0,2
arabinoosi %	0,1	0,3
ksyloosi %	2,1	5,5
mannoosi %	0,1	0,3
galaktoosi %	0,5	2,1
glukoosi %	0,3	0,7

Taulukossa 3 on koivusta valmistetun happaman sulfiittiliuoksen koostumus. Siitä nähdään, että sokereista valtaosa on ksyloosia (34%). Lignosulfonaatteja on 37% ja aldonihappoja, jotka ovat monosakkaridien hapettumistuotteita, 9,5%.

Taulukko 3. Koivun happamassa sulfiittiliuoksessa syntyvät ja liukenevat tuotteet m-%. Kuivapaino, josta veden osuus on poistettu. Lignosulfonaattien (a) osuus on laskettu ligniininä. Hiilihydraateista (b) 80–85% oli monosakkarideina, loput oligo- ja polysakkarideina. Muokattu lähteestä⁵.

tuote	m-%
lignosulfonaatit (a)	37,0
hiilihydraatit yhteensä (b), josta	37,5
arabinoosi	1,0
ksyloosi	34,0
mannoosi	1,0
galaktoosi	1,0
glukoosi	0,5
aldonihapot	9,5
etikkahappo	10,0
uuteaineet	4,0
muut	6,0

Taulukosta 4 nähdään punalipeän uuteaineita, joista yleisimmät ovat gallushappo ja pyrogallushappo. Muita uuteaineita ovat etikkahappo, syringyylihappo, ellagiinihappo ja β -sitosteroli⁷. Myös glykolihappoa ja maitohappoa voidaan havaita⁸. Lisäksi on tanniineja, joita ei voi analysoida kaasukromatografilla (GC)⁷. Polysakkaridien hajoamisreaktioissa voi muodostua hydroksihappoja vastaavasti kuin Kraft-prosessissa⁹.

Taulukko 4. Uuteaineet, jotka saadaan uuttamalla eukalyptuksen konsentroitua punalipeää etyyliasetaatilla. Muokattu lähteestä⁷.

Yhdiste	mg/100 g liuosta
Pyrogallushappo (pyrogalloli)	9,3
Vanilliinihappo	0,9
Atselaiinihappo	0,2
Syringiinihappo	5,4
Gallushappo	102,0
Palmitiinihappo	0,2
Tetrakosaanihappo (lignoseriinihappo)	0,6
Heksakosaanihappo (keroottihappo)	0,3
Ellagiinihappo	1,8
β -sitosteroli	4,5
β -sitostanoli	0,6

Taulukosta 5 kalvodialyysillä erotetun lignosulfonaattifraktion koostumus, jossa osa tuhkasta ja sokereista ovat mukana epäpuhtauksina. Puulajina tässä on eukalyptus, mutta oletettavasti tulokset ovat samansuuntaiset myös koivuraaka-aineella.

Taulukko 5. Eukalyptuspohjaisen happaman punalipeän lignosulfonaattifraktion koostumus konsentroimattomasta ja konsentroidusta liemestä. *Korjattu tuhkapitoisuuden suhteen. Muokattu lähteestä⁷.

	Konsentroimaton punalipeä, m-%	Konsentroidu punalipeä, m-%
Tuhka	6,9	8,2
Sokerit	4,1	7,3
Ramnoosi	0,3	0,2
Fukoosi	<0,1	<0,1
Arabinoosi	<0,1	0,4
Mannoosi	2,7	5,0
Galaktoosi	0,2	0,3
Glukoosi	0,5	0,8
C	0,4	0,6
H	5,6	5,8
S	5,5	7,6
SO ₃ H	11,2	19,8
fenolinen OH	1,4	1,9
OCH ₃ *	17,8	15,2

1.4. PUNALIPEÄN KÄYTTÖKOhteita

Konsentroidusta punalipeästä voidaan valmistaa monia käyttökelpoisia kemikaaleja¹⁰. Yleisinä haasteina punalipeän jatkojalostamiselle ovat kuitenkin riittävän saannon ja puhtausasteen saavuttaminen, sekä taloudellinen kannattavuus¹¹. Mikro-organismeja hyödyntävien menetelmien haasteina ovat lisäksi niiden spesifisyys ja lipeäliuoksen sisältämät niille toksiset ja inhiboivat yhdisteet. Tarvittavaa teknologiaa on jo olemassa ja osin käytössäkin. Mikäli merkittävä osa punalipeästä käytettäisiin toisiin kohteisiin, olisi prosessiin tarvittava energia tuotettava jollain muulla tavalla kuin polttamalla lipeäliuosta.

Lignosulfonaattien erottamiseen on olemassa monia vaihtoehtoja, kuten ultrasuodatus¹², adsorptio aktiivihiilellä¹³ tai bentoniittisavella¹⁴. Lignosulfonaatteja voidaan käyttää esim. betonin ja tiilien valmistuksessa apuaineena, eläinrehuna tai maanparannusaineena. Lignosulfonaateista voidaan tuottaa mm. vanilliinia¹⁵, monia fenoleja ja muita yhdisteitä. Vanilliinille on hyvän tuoksunsa lisäksi käyttöä lääkeaineiden, kuten L-dopan, synteeseissä.¹⁰

Ksyloosista voidaan valmistaa ksylitolia katalyyttisellä konversiolla elintarvike- ja lääketeollisuuden tarpeisiin. Toinen vaihtoehto on hyödyntää hiivoja, kuten *Candida bodini*, ksyloosin tai muiden monosakkaridien fermentoimiseen ksylitoliksi. Furfuraalia muodostuu termokemiallisesti sellun keittovaiheessa, kun hemiselluloosa hydrolysoituu monosakkarideikseen ja edelleen dehydratoituu furfuraaliksi. Siitä valmistetaan furaanipohjaisia kemikaaleja. Ksyloosista voidaan fermentoida myös etanolia, jota käytetään mm. polttoaineena ja teollisuuden bulkkikemikaalina. Fermentoimalla sokereita voidaan valmistaa myös biopolymeerien raaka-aineita, polyhydroksibutyyraattia (PHB), polybutyleenisukkinaattia (PBS) ja sukkiinihappoa¹⁶, sekä vetyä.¹⁰ Lipeäliuoksesta voidaan kerrätä sellaisenaan etikkahappoa tislamalla ja furfuraalia sopivalla kalvosuodatuksella tai ioninvaihtohartsilla.¹⁰

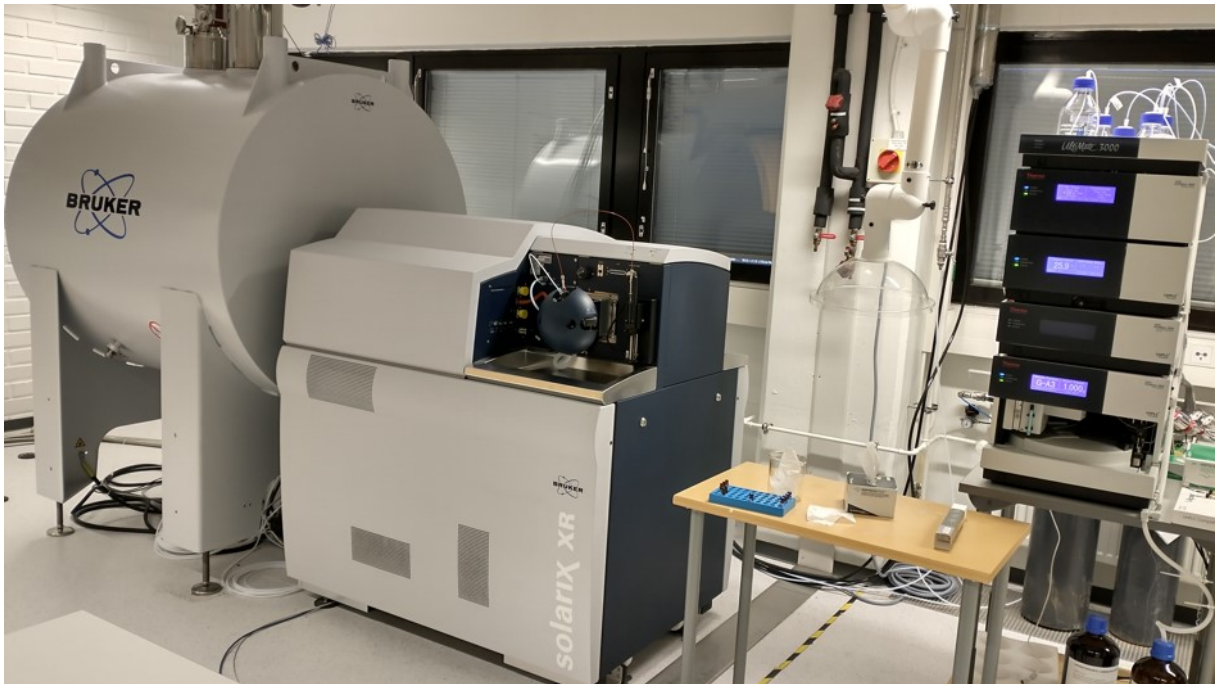
1.5. MASSASPEKTROMETRIA

1.5.1. YLEISTÄ

Massaspektrometria (MS) on analyttinen menetelmä, joka perustuu molekyylien erottamiseen ja tunnistamiseen niiden massa-varaus-suhteen avulla. Menetelmän etuina ovat korkea herkkyys ja erotuskyky. Sillä pystytään havaitsemaan yhdisteitä erittäin pienissäkin pitoisuuksissa. Monimutkaisia seoksia, kuten raakaöljyä tai pyrolyysiöljyjä analysoidaan tyypillisesti MS:llä, koska se on ainoa tapa karakterisoida satoja tai tuhansia komponentteja kerralla riittävän tarkasti.^{17,18}

Näytteet ovat helpoimmin mitattavissa nestemäisinä, mutta kaasumaisille ja kiinteille olomuodoillekin on olemassa vaihtoehtoja. Haihtumattomien yhdisteiden mittaamiseen MS soveltuu GC:tä paremmin. Menetelmää voidaan soveltaa monenlaisiin näytteisiin aina pienistä epäorgaanisista molekyyleistä kokonasiin proteiineihin ja viruspartikkeleihin. Molekyylit ionisoidaan, jotta niitä voidaan ohjata sähkö- ja magneettikentillä sekä mitata massa-analyysaattorilla niiden eksakti moolimassa. Tästä saadaan laskettua alkuaineekoostumus.

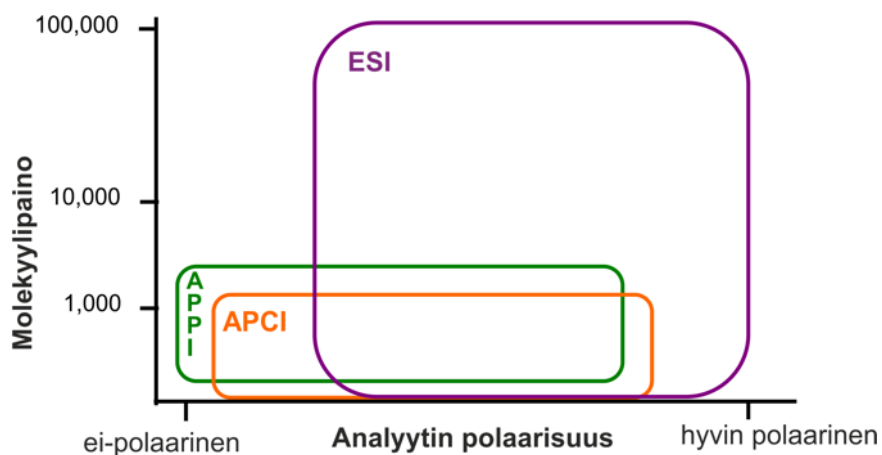
Laitteistossa on seuraavat pääosat: ionilähde, massa-analyysaattori, detektor ja ohjauselektronikka. Ionilähteen tehtävänä on muuttaa analysoitavan näytteen molekyylit kaasufaasiin ja ionisoida ne. Ionilähteitä ovat esimerkiksi sähkösumutus-ionisaatio (ESI), normaali-ilmanpaineinen fotoionisaatio (APPI) ja normaali-ilmanpaineinen kemiallinen ionisaatio (APCI).¹⁹ Ensimmäinen massaspektrometriksi kutsuttu laite rakennettiin 1910-luvulla^{20,21}. Nykyisen kaltainen FT ICR -massa-analyysaattori kehitettiin 1970-luvulla, ESI-ionilähde 1980- ja APPI 2000-luvulla. Vuosisadan aikana on kehitetty paljon muitakin laitteistoja. Sopiva konfiguraatio valitaan näytteen mukaan. FT ICR MS -laite on kuvassa 10.



Kuva 10. Massaspektrometrin massa-analysaattori ja detektori ovat suprajohtavan magneetin sisällä. Näyte syötetään ruiskulla kuvan keskellä olevaan puolipallon muotoiseen ionilähteeseen.

1.5.2. IONISAATIOMENETELMÄT

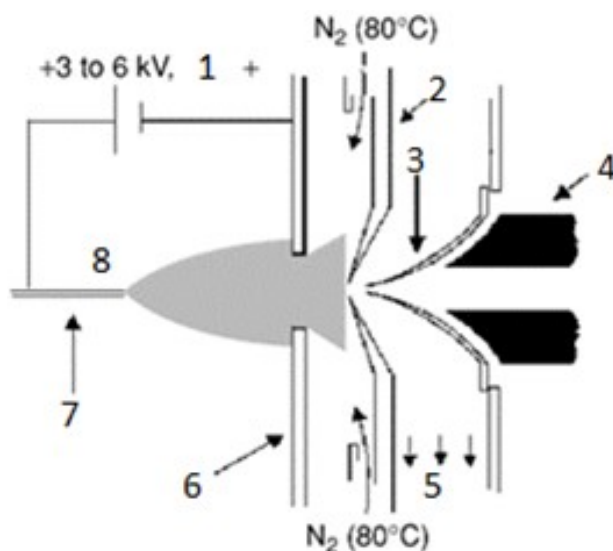
Yleisesti käytettyjä ionisaatiomenetelmiä ovat muun muassa sähkösumutusionisaatio (ESI) ja normaali-ilmanpaineinen fotoionisaatio (APPI). ESI toimii parhaiten suurilla polaarilla (poolisilla) molekyyleillä, kuten fenoleilla ja lignosulfonaateilla. Pienten ja vähemmän polaaristen molekyylien, kuten hiilivetyjen ja rasvahappojen analysointiin APPI tai APCI ovat parempia vaihtoehtoja (Kuva 11).



Kuva 11. Ionilähteiden käyttöalueet. ESI soveltuu polaarille yhdisteille kun taas APPI ja APCI detektoivat paremmin vähemmän polaarisia yhdisteitä. Muokattu lähteestä²².

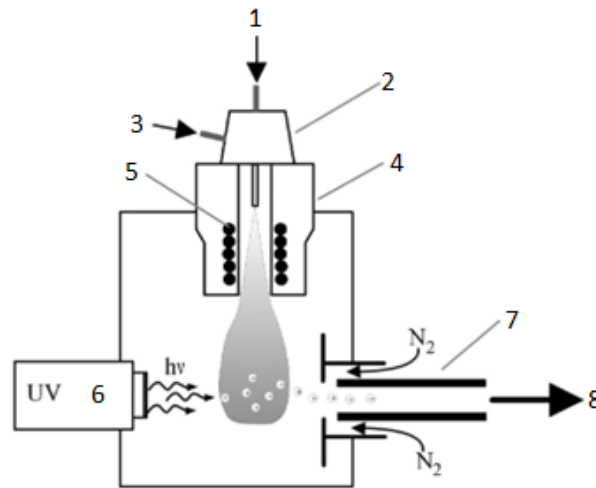
ESI:ssä (Kuva 12) näyte ionisoituu voimakkaassa sähkökentässä normaali-ilmanpaineessa, kun neste kulkee ohuen maadoitetun kapillaarin läpi. Sähkökenttä indusoi varauksen kertymisen nesteen pintaan kapillaarin kärjessä, jossa nestepinta muotoutuu Taylorin kartion muotoiseksi. Kun kerääntynyt varaus ylittää nesteen pintajännityksen (Rayleighin raja) korkeasti varattuja pisaroita alkaa muodostua kartion kärjestä. Liuotin haihtuu, mikä kerryttää pisaroiden varaus per tilavuus suhdetta. Pisarot hajoavat vähitellen pienemmiksi, jolloin varaus per tilavuus kasvaa. Ylimäärä varausta kertyy pisaran pinnalle. Pinnalta varatut molekyylit desorptoituvat kaasufaasiin. Vähemmän polaariset molekyylit jäävät pisaran sisään. Loppu liuotin poistetaan kuumalla inertillä kaasulla, kuten typellä. Analyytit ohjataan linssien ja skimmerin läpi massa-analysaattorille.

ESI on melko pehmeä ionisointi, jossa molekyylit eivät fragmentoidu juuri lainkaan. Sillä on hyvä sensitiivisyys pienilläkin konsentraatioilla. Ioneina muodostuu pääasiassa deprotonoituja $[M-H]^-$ -molekyylioneita, kun mitataan negatiivisessa tilassa²³. Positiivisessa tilassa muodostuu sen sijaan protonoituja $[M+H]^+$ -ioneita. Sopivia liuottimia ovat muun muassa vesi, metanoli sekä asetonitriili²¹.



Kuva 12. ESI:n toimintaperiaatekaavio. 1) ionit 2) suutin 3) skimmer 4) ionien kulku analysaattorille 5) pumppu 6) linssi 7) metallinen kapillaari 8) elektronisuihku¹⁹.

APPI (Kuva 13) on ionilähde, jonka toiminta perustuu molekyyliden ionisointiin fotonien avulla kaasufaasissa normaali-ilmanpaineessa. Näyteliuos höyrystetään kuumalla inertillä kaasulla, kuten typellä. UV-lamppu emittoi fotoneja, jotka ionisoivat näytemolekyylit.²¹ Toisin kuin ESI, APPI ionisoi myös ei-polaarisia yhdisteitä, kuten hiilivetyjä. Tyydyttyneet hiilivedyt ionisoituvat heikosti, tyydyttymättömät paremmin. Sopivia liuottimia ovat esimerkiksi tolueni ja aseton. Positiivisen tilan ionisaatiossa muodostuu kahta ionityyppiä²³, radikaalikationi M^+ ja protonoitu molekyylit $[M+H]^+$.¹⁹



Kuva 13. APPI:n toimintaperiaate. Näytteet syötetään kuvan yläreunasta. 1) analytti liuoksessa 2) sumutin (nebulizer) 3) sumutuskasvu 4) desolvaatio/haihdutusammio 5) lämmitin 6) UV-lamppu 7) kuuma kapillaari 8) ionien kulku analysaattorille. Muokattu lähteestä¹⁹.

1.5.3. MASSA-ANALYSOINTI

Kaikki massa-analysaattorit toimivat vakuuissa. Eri menetelmät hyödyntävät joko sähkökenttää, magneettikenttää tai molempia ionien ohjailuun. Erotuskyvyltään parhaana pidetään Fourier-muunnos ionisyklotroni massa-analysaattoria FT ICR:ää. Ionit pyörivät magneettikentässä eri taajuuksilla, jotka riippuvat ionien massasta. Ionit kiertävät radallaan satunnaisissa kohdissa, jolloin keskimääräinen indusoitunut virta on nolla. Tämä vältetään virittämällä ionit samalle taajuudelle nopealla taajuusskannauksella, jolloin detektointilevyllä indusoituu kuvavirta (image current), joka voidaan mitata. Ionien virittämiseen käytetään sähkökenttää. Näin saatu aikariippuvainen funktio muutetaan taajuusriippuvaiseksi intensiteetin funktioksi Fourier-muunnoksella. Tuloksena esitetään ionien intensiteetti massa-varaus-suhteen funktiona. Havaittu signaali vaimenee vähitellen, koska ionit törmäilevät toisiinsa ja niiden liike hidastuu. Havainnointiaika vaikuttaa erotuskykyyn.^{19,21}

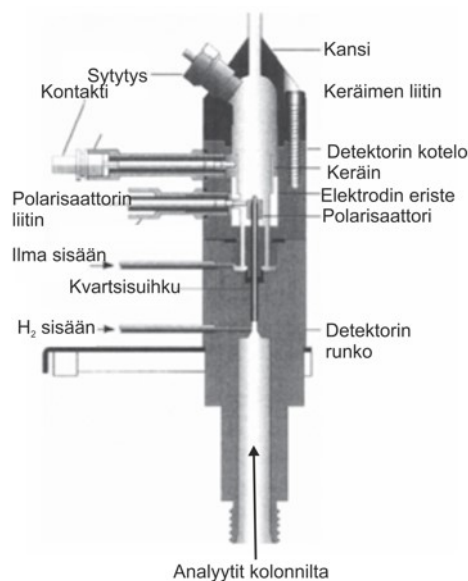
1.6. KAASUKROMATOGRAFIA

1.6.1. YLEISTÄ

Kapillaarikaasukromatografia (GC) on yksi tärkeimpiä analyttisiä menetelmiä yksittäisten yhdisteiden määrittämiseen monimutkaisesta seoksesta. GC:n toiminta perustuu analyttien erilaisiin kiehumispisteisiin ja kulkeutumisenopeuteen, eli retentioaikaan, kolonnissa. Matalammassa lämpötilassa kiehuvat yhdisteet lähtevät liikkeelle ensimmäisenä, kun injektorin lämpötilaan vähitellen nostetaan. Korkeimmassa lämpötilassa kiehuvat yhdisteet saapuvat viimeisenä detektorille, joka mittaa myös yhdisteiden suhteellisen runsauden. Detektorina voidaan käyttää esimerkiksi liekki-ionisaatiodetektoria (FID) tai massaspektrometriä. Analyttien täytyy olla riittävän helposti haihtuvia ja stabiileja korkeissa lämpötiloissa, jotta ne voidaan analysoida GC:llä.²⁰

1.5.2. DETEKTOINTI

Liekki-ionisaatiodetektori (Kuva 14) perustuu analysoitavan materiaalin hapettamiseen vetyliekillä, jolloin analyyttimolekyylit ionisoituvat. FID-liekki on negatiivisessa potentiaalissa, jolloin muodostuvat positiiviset ionit neutraloituvat. Elektronit napataan vastinelektrodille, joka synnyttää sähkövirran. Orgaaniset yhdisteet pyrolysoituvat liekissä ja hiiltä sisältävät radikaalit hapettuvat. Vain vähintään yhden C-H- tai C-C-sidoksen sisältävät yhdisteet detektoidaan. Pysyviä kaasuja, hiilitetrakloridia tai vettä ei voida havaita. Myöskään hiilimonoksidi ja hiilidioksidi eivät näy FID:ssä. Menetelmällä on korkea sensitiivisyys ja dynamiikka. Se on varsin käytännöllinen etenkin hiilivetyjen määrittäykseen. Signaalin voimakkuus riippuu massavirrasta, eli siitä, miten paljon analyyttimolekyyliä tulee detektorille.



Kuva 14. FID:n toimintaperiaate. Näytemolekyylit poltetaan vetyliekillä, jotta ne voidaan detektoida. Muokattu lähteestä²⁰.

Detektorina voidaan käyttää myös massaspektrometriä. GC-MS-yhdistelmää käytetään laajasti analytiikassa. Mittausdatasta saadaan ionien retentioaika ja massa-varaus-suhde samaan kuvaajaan, mikä helpottaa tulosten tulkintaa. MS:n etuina verrattuna muihin detektoreihin pidetään korkeaa selektiivisyyttä ja sensitiivisyyttä, sekä monipuolisuutta. Useampaa eri detektoria voidaan käyttää myös rinnakkain.²⁰

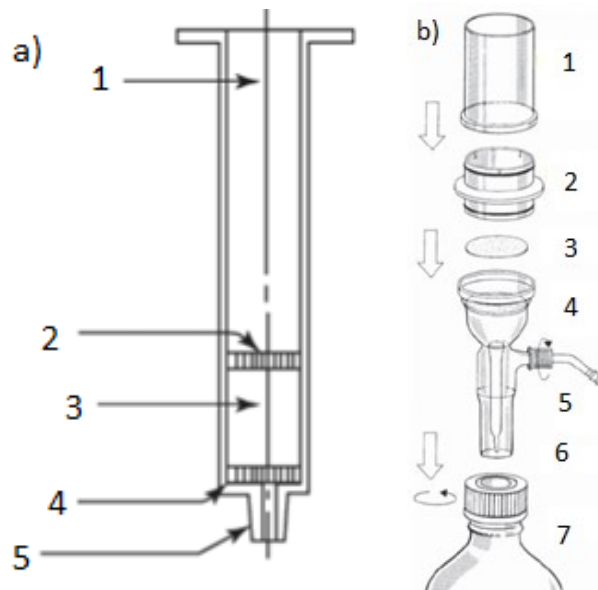
1.5.3. UUTTO

Näytteen valmistelu ja prosessointi on tärkeää analyysin onnistumisen kannalta, kun analyyttien pitoisuus on pieni ja matriisin, eli ympäröivän liuoksen, vaikutus merkittävä. Näytteestä on saatava halutut analyytit pois matriisista. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi neste-neste-utolla tai kiinteä-neste-utolla (SPE, SPME).

Neste-neste-utossa nestemäistä näytettä uutetaan sopivalla liuottimella, jolloin liuottimeen paremmin liukenevat analyytit siirtyvät liuottimeen. Uutto toistetaan useamman kerran, jotta

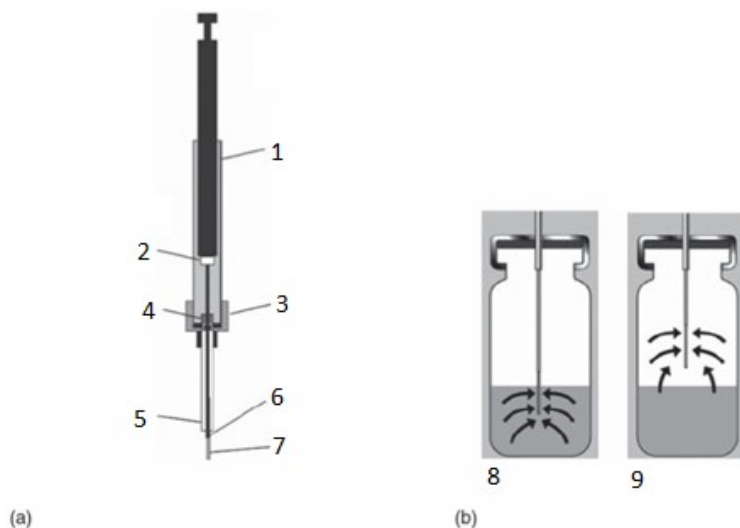
kaikki analyytit saadaan talteen. Analyytti-liuotin-seosta konsentroidaan haihduttamalla liuotinta pois. Tavallisimpia orgaanisia liuottimia ovat esimerkiksi etyyliasettaatti ja dikloorimetaani (DCM).

Kiinteän faasin uutossa (SPE) on kaksi erilaista faasia, kiinteä ja neste. Näyte on nestefaasissa, josta analyytit adsorboidaan kiinteän faasin pintaan. Matriisiliuos ei adsorboidu, vaan kulkee kiinteän faasin ohi reagoimatta, koska analyytit sitoutuvat kiinteään faasiin paremmin kuin matriisi. Kiinteään faasiin adsorboituneet analyytit uutetaan nestemäiseen eluenttiin. SPE:n etuna neste-neste-uuttoon on pienempi liuotinten kulutus ja mahdollisuus käyttää muovista kertakäyttökolonnia. Laitteesta on kaksi päätyyppiä: pakattu kolonni (Kuva 15a) ja kiekko SPE (Kuva 15b).²⁰



Kuva 15. a) Pakattu kolonni SPE 1) näytesäiliö (polypropeenaa (PP)) 2) frit (20 μm , PP) 3) kiinteä faasi (40 μm) 4) frit (20 μm , PP) 5) Luer-kärki b) kiekko SPE²⁰. 1) näytesuppilo 2) PTFE-liitin 3) SPE-kiekkko 4) suodatin (frit) 5) vakuumiliitin 6) Luer-liitin 7) suodospullo. Muokattu lähteestä²⁰.

Kiinteän faasin mikrouutto (SPME) on liuotin vapaa sovellus SPE:stä. Menetelmä perustuu ohueen piidioksidikuituun, joka on päällystetty sopivalla adsorbenttipolymeerilla. Analyytti diffundoituu kuidun pintaan suoraan kaasufaasista, headspacesta tai nestefaasista vakio-ämpötilassa. Kuitu siirretään näyteastiasta GC-injektorille, jossa analyytti desorptoituu kuidusta kuumentamalla. Adsorbentti voi olla esim. divinylibentseeniä (DVB), hartseja tai huokoista hiiltä. Kuitu on kiinnitetty ruiskun kaltaiseen pitimeen (Kuva 16), jota voi käyttää autosamplerilla tai manuaalisesti. Kuitu kestää kymmeniä käyttökertoja. Menetelmä ei suoraan sovellu hyvin polaarille tai ionisille spesieksille, koska ne eivät diffundoitu vesiliuoksesta riittävän helposti. Johdannaisinakin on mahdollista suorittaa analyysi.



Kuva 16. a) SPME autosampler-yhteensopiva mäntälaitte 1) runko 2) värikoodattu keskusruuvi 3) kiinnitysmutteri 4) septumi 5) kuidun suojus 6) kuidun pidin 7) SPME-kuitu b) 8) nestefaasi 9) headspace. Muokattu lähteestä²⁰

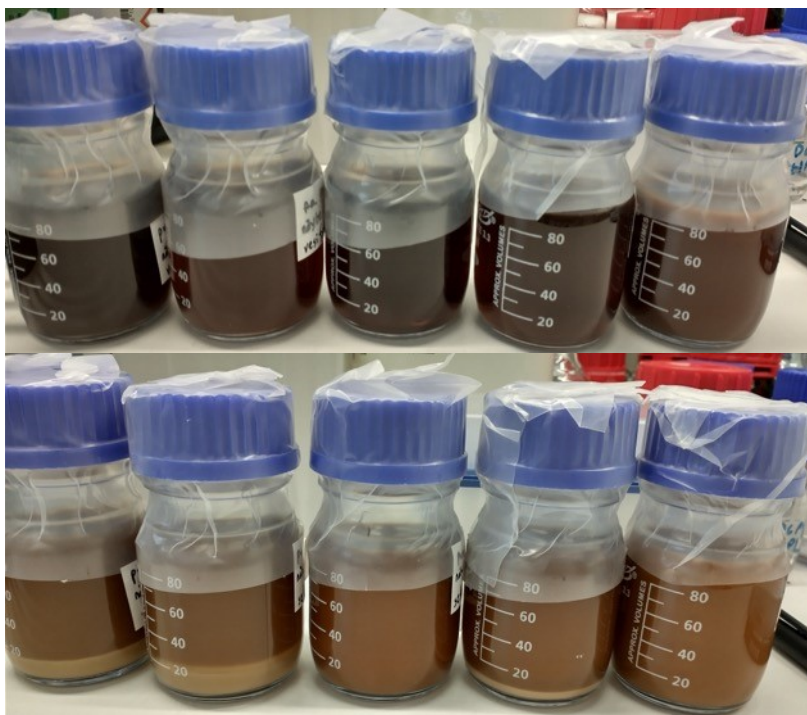
2. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

2.1. YLEISTÄ

Tässä tutkimuksessa karakterisoitiin sellutehtaan punalipeä keittimen jälkeisenä ohutliemenä (SSL). Tavoitteena oli saada tarkempaa tietoa punalipeän koostumuksesta ja ominaisuuksista, koska ammoniumsulfiittipohjaista NSSC-prosessin sellunkeittolientä, jonka raaka-aineena käytetään koivua, ei ole aiemmin karakterisoitu tarkasti. Punalipeän kemiallisen koostumuksen tunteminen voisi auttaa tehostamaan tehtaan prosesseja ja mahdollistaa korkean jalostusarvon sivuvirtojen hyödyntämisen. Enemmän on tutkittu maailmalla yleisempää eukalyptus-raaka-ainetta ja happamia sulfiittiprosesseja^{4,6}. Punalipeänäytteet saatiin Kuopiosta Mondi Powerflutelta. Kylmäsäilytyksessä punalipeäliemistä erottui kirkkaampi ja sameampi faasi, jotka analysoitiin erikseen. Kirkkaat faasit numeroitiin 1–5 ja sameat faasit 6–10 (kuva 17). 1 ja 6 ovat siis samasta näyteliemestä, 2 ja 7 samasta jne. Näytteet vaahtosivat jonkin verran sekoitettaessa, paitsi numerot 5 ja 10.

Näytteistä tehtiin mm. vesipitoisuuden määrittäminen (Karl Fischer -titraus), pH:n mittaus sekä alkuaineanalyysi vedyn, hiilen, typen ja rikin suhteen. Kiinteistä faaseista tehtiin tarkempi analyysi massaspektrometrillä (ESI/APPI FT-ICR MS) ja nestemäisistä kaasukromatografilla (GC-FID/MS).

Dataa analysoitiin Bruker DataAnalysis 5.1 -ohjelmistolla ja käsiteltiin Excelillä. Kuvaajat tehtiin Origin Pro 2024 ja Ceres FTMS viewer -ohjelmilla. Molekyylien rakennekaavat piirrettiin ChemSketchillä. Kuvia käsiteltiin CorelDRAW X7:llä.



Kuva 17. Näytteiden pintafaasit (1–5) ovat ylemmässä rivissä ja pohjafaasit (6–10) alarivissä.

2.2. BULKKIANALYYSIT

Kaikki kemikaalit olivat Honeywell Fluka HPLC-laatu. Näytteiden vesipitoisuus määritettiin Karl-Fischer-titrauksella (KF) 870 KF Titrino plus -laitteella. Titranttina käytettiin Hydranal Composite 5 K:ta ja liuottimena metanolin ja kloroformin 1:3 seosta. Rinnakkaismäärittämiä tehtiin kolmesta viiteen. PH mitattiin Mettler Toledo pH-mittarilla. Rinnakkaismäärittämiä tehtiin kolme. Alkuaineanalyysi suoritettiin Vario MICROcube Elementar -analysaattorilla, jolla mitattiin näytteiden hiili-, vety-, typpi- ja rikki-pitoisuus (CHNS) nestemäisistä ja kiinteistä näytteistä. Rinnakkaisia mittauksia oli kahdesta kolmeen. Imusuodatukseen käytettiin Büchner-suppiloa ja vesisuihkupumppua. Suodatinpapereina käytettiin MN 615:ta, MN 640:ta ja MN 617:ta. Faasien erotukseen käytettiin Thermo Scientific Heraeus Megafuge 16R -sentrifugia. Sen kierrosnopeus oli 5000 rpm ja pyöritysaika 5 minuuttia. Polttoon käytettiin Nabertherm-muhveliuunia ja Program Controller S 19:ta. Polttolämpötila oli 600 °C lyhyellä lämmitysramppilla. Uutto tehtiin VWR Mini Shaker -tasoravistajalla sekoittaen kaksi tuntia kierrosnopeudella 500 rpm. Liuokset konsentroidiin Buchi Rotavapor R-300 -laitteella, jossa vesihauteen lämpötila oli 60 °C, vakuumi 105 mbar ja kolvin pyöritysnopeus 60 rpm. Näytteitä säilytettiin suljetuissa astioissa jääkaapissa.

2.3. MASSASPEKTROMETRIA

Massaspektrometridata mitattiin Bruker 12-T Solarix FT-ICR ParaCell -massaspektrometrillä. Spektrit mitattiin 4 M resoluutiolla ja 300 skannauksella. ESI ionilähteellä spektrit mitattiin negatiivisilla ioneilla. Ioninkeräysaika (IAT) oli 0,100 s, lentoaika (TOF) 0,850 ms ja m/z tarkasteluväli 122,84–1500. APPI ionilähteellä mitattiin positiiviset ionit. IAT oli 0,500 s, TOF 0,800 ms ja m/z tarkasteluväli 128,99–1500. Kantaliuokset valmistettiin massaspektrometrimittauksia varten seuraavasti. Kiinteät näytteet liuotettiin mahdollisimman

pieneen määrään 25 % ammoniakia ja liuokset laimennettiin HPLC-vedellä konsentraatioon 1 mg näytettä/1 ml liuotinta. ESI mittausta varten kantaliuoksista laimennettiin mittausliuokset HPLC-vedellä konsentraatioon 0,1 mg/ml. APPI mittausta varten kantaliuoksista laimennettiin mittausliuokset tolueenin ja metanolin 1:1 seoksella konsentraatioon 0,1 mg/ml.

2.4. KAASUKROMATOGRAFIA

Kaasukromatogrammit mitattiin Scion 456-GC:llä. Injektorin lämpötila oli 300 °C ja näyteliuosta injektointiin 1 µl split ratiolla 20. Uunin alkulämpötila oli 50 °C ja sitä nostettiin 10 °C / min aina 300 °C asti. Kolonnina oli Restek RXi-5 MS ja kantajakaasuna helium virtausnopeudella 30 cm / s. Detektoreina olivat APCI-MS ja FID. Näytteistä erotettiin helposti haihtuvat yhdisteet neste-neste-uutolla uuttamalla niitä etyyliasetaatilla (EtAc). Näytettä ja EtAc:ta sekoitettiin suhteessa 1:1 tasoravistajalla kaksi tuntia 500 rpm. EtAc-faasi pipetointiin talteen ja kuivattiin natriumsulfaatilla. EtAc-faaseja laimennettiin vielä 1:9 etyyliasetaatilla, minkä jälkeen niistä ajettiin GC. EtAc haihdutettiin pois ja liuotettiin jäännös yhteen millilitraan dikloorimetaania (DCM). Tästä ajettiin uudelleen GC.

3. TULOKSET

3.1. BULKKIANALYYSIT

3.1.1. VESIPITOISUUS JA PH

Näytteiden vesipitoisuus oli melko korkea, jopa 97% luokkaa. Kirkkaissa näytteissä (1–5) oli keskimäärin enemmän vettä kuin sameissa näytteissä (6–10). Sameus johtui liukenemattomien orgaanisten partikkeleiden korkeammasta konsentraatiosta. Näytteet olivat hieman happamia, pH noin 6, mikä vastasi aiempia tuloksia². PH:n standardipoikkeama oli varsin pieni. Taulukossa 6 on esitetty mitatut vesipitoisuudet ja pH:t.

Taulukko 6. Konsentroiduttomien näytteiden vesipitoisuus ja pH.

Näyte	vesi%	pH
1	95,03 ± 1,28	5,81 ± 0,014
2	97,37 ± 2,41	6,12 ± 0,017
3	95,16 ± 0,88	5,41 ± 0,0082
4	91,90 ± 2,31	5,70 ± 0,0082
5	93,25 ± 2,08	5,22 ± 0,0094
6	93,35 ± 3,16	6,10 ± 0,012
7	88,09 ± 3,04	6,24 ± 0,022
8	88,67 ± 7,77	5,64 ± 0,0047
9	91,76 ± 4,97	5,97 ± 0,00
10	86,35 ± 3,93	5,27 ± 0,0047

Näytteet konsentroitiin noin 1/3 tilavuuteen Rotavaporilla (Kuva 18). Kondensoituneen liuoksen pH:ksi mitattiin pH-paperilla 4,5.



Kuva 18. Rotavapor-laite. Oikealla olevassa kolvissa lämmitettiin vesihauteessa näytettä, josta haihtuneet kaasut kondensoitiin keskellä olevaan kolviin.

Konsentroiduista näytteistä mitattiin vesipitoisuus ja pH (Taulukko 7). Vesipitoisuus oli noin 20 %-yksikköä pienempi kuin vastaavissa konsentroimattomissa näytteissä ja pH hieman suurempi. Rotavaporin kondenssiveden mukana oli siis poistunut matalan kiehumispisteen happamia yhdisteitä, kuten etikkahappoa.

Taulukko 7. Konsentroitujen näytteiden vesipitoisuus ja pH.

Näyte	Vesi%	pH
1	76,65 ± 0,38	5,97
2	79,35 ± 0,42	6,25
3	73,34 ± 2,30	5,78
4	72,06 ± 1,47	5,98
5	74,33 ± 1,75	5,43
6	70,95 ± 1,50	6,04
7	81,41 ± 1,05	5,98
8	77,52 ± 4,70	5,88
9	70,88 ± 1,24	5,96
10	64,09 ± 2,05	5,56

3.1.2. GRAVIMETRISET ANALYYSIT

Kaikki näytteet imusuodatettiin Büchner-suppilolla ja suodatinpaperilla käyttäen vesisuihkupumppua. Suodatinpaperi vaihdettiin nopeamman virtausnopeuteen, koska kiinteät partikkelit tukkivat hitaammat paperit. Kirkkaissa näytteissä (1–5) ei ollut havaittavaa määrää kiintoainetta.

Sameista näytteistä (näytteet 6–10) kokeiltiin kiintoaineen erottamista myös sentrifugilla. Näistä sentrifugin todettiin olevan tehokkaampi menetelmä. Sillä saatiin myös parempi kiintoaineen saanto, reilusta kolmesta massaprocentista lähes kymmeneen massaprocenttiin näytteen mukaan. Imusuodatettuna kiintoainetta saatiin vain reilusta puolesta massaprocentista neljään massaprocenttia (Taulukko 8) Vaihtelua oli siis melko paljon. Tässä saadut tulokset eivät olleet vertailukelpoisia aiempien tulosten (2,68 g/l)¹⁰ kanssa, koska punnitukset tehtiin märkäpainosta kuivapainon sijaan. Suuruusluokka oli kuitenkin suunnilleen sama.

Taulukko 8. Kiintoaine m-% koko liuoksesta.

Näyte	kiintoaine m-%, imusuodatus	kiintoaine m-%, sentrifugi
6	1,65	9,93
7	2,44	7,91
8	0,61	3,24
9	4,18	7,14
10	1,09	5,50

Erotettu kiintoaine kuivattiin 60 °C uunissa n. 2 tuntia. Kuivaus tehtiin matalassa lämpötilassa, jotta vältettäisiin näytteessä olevien orgaanisten yhdisteiden mahdollinen hajoaminen. Kuivauksen jälkeen näytteen pitäisi olla vedetön, hiven kidevettä lienee silti jäänyt.

Kaikista näytteistä määritettiin kuiva-ainepitoisuus. Ne kuivattiin haihdutusmaljoissa hiekkahauteella 105 °C lämpötilassa kunnes vettä ei enää poistunut. Tähän kului aikaa noin kolme tuntia. Jäljelle jäi tummanruskea kiinteä ja kova aine. Jäännökset punnittiin ja niistä otettiin alkuaineanalyysi. Kuiva-aineen massaprocenttiosuus liuoksesta oli kirkkailla näytteillä (näytteet 1-5) 7-11% ja sameilla näytteillä (6-10) n. 8-14% , kuten tyypillistä^{7,8,20}. Huomattavasti korkeampiakin kuiva-ainepitoisuuksia on mitattu happamassa magnesiumprosessissa, jopa 41,5%²⁴. Sameissa näytteissä oli pari prosenttiyksikköä enemmän kuiva-ainetta kuin vastaavissa kirkkaissa näytteissä, mikä kävi järkeen, vaikka eron olisi voinut olettaa selkeämmäksi liuosten ulkonäön perusteella.



Kuva 19. Punalipeän kuiva-ainetta (vasemmalla) ja tuhkaa (oikealla).

Jokaisesta kuiva-ainenäytteestä otettiin pieni osa, joka punnittiin ja poltettiin polttolaivoissa muhveliuunissa 600 °C lämpötilassa viisi tuntia. Poltetuista näytteistä jäi jäljelle vaaleaa tuhkaa, joka punnittiin (Kuva 19). Tuhkaa oli noin prosentti kuiva-aineesta, eli promille alkuperäisen liuoksen massasta (Taulukko 9). Tuhkan osuus oli kirkkaissa näytteissä hieman suurempi kuin vastaavissa sameissa näytteissä. Metallit, kuten kromi, nikkeli, mangaani ja rauta, ovat kasvavan puun normaaleja hivenaineita^{10,25}, joiden konsentraatio vaihtelee noin 10 ppm ja 160 ppm välillä. Prosessin aikana etenkin rauta voi korkeissa lämpötiloissa

kontaminoida biomassaa²⁵. Karbonaatit ja sulfiitit ovat prosessissa yleisesti käytettäviä kemikaaleja. Epäorgaanisten metallisuolojen osuus oli kuitenkin hyvin pieni, joten ne jätettiin näytteiden happipitoisuuden laskuissa huomiotta ilman merkittävää virhettä. Tällöin alkuaineanalyysin tuloksista oletettiin, että typen, hiilen, vedyn ja rikin lisäksi loput olivat happea.

Taulukko 9. Kuiva-aineen ja tuhkan m-%-osuus.

Näyte	Kuiva-aine, m-% liuoksesta	Tuhka, m-% kuiva-aineesta
1	8,08	0,93
2	6,99	0,86
3	9,45	1,10
4	8,58	0,79
5	11,04	1,24
6	9,29	0,96
7	7,90	0,79
8	10,12	0,96
9	9,80	0,71
10	13,64	1,10

3.1.3. ALKUAINENALYYSIT

Nestemäisistä näytteistä 7, 9 ja 10 tehtiin alkuaineanalyysit, joissa tehtiin kaksi tai kolme rinnakkaismäärittystä. Näytteiden vesipitoisuus oli tunnettu (Taulukko 6), joten veden osuus poistettiin ja luvut skaalattiin 100 prosenttiin sopivalla kertoimella taulukossa 7. Typen ja rikin osuudet olivat varsin suuria, kymmenen prosentin luokkaa, mikä oli enemmän kuin kuiva-aineissa (Taulukko 10). Myös hiiltä oli nestemäisessä näytteessä hieman enemmän kuin kuivassa. Hapen ja vedyn osuudet olivat vastaavasti pienemmät. Kirjallisuudessa punalipeäliuoksen alkuaineanalyysin tulokset olivat seuraavat: N 0,07%, C 5,26%, H 10,25% ja S 0,56%, kun keittokemikaaleina olivat kalsium ja magnesium¹⁰. Tämän työn näyteliuokset olivat ammonium-pohjaisia, joten huomattava ero typen osuudessa oli ymmärrettävä. Muille eroille ei saatu hyvää selitystä. Kovin pitkälle meneviä johtopäätöksiä tästä ei voitu tehdä, koska MS tai GC mittauksia nestemäisistä näytteistä sellaisenaan ei tehty.

Taulukko 10. Alkuaineanalyysi nestemäisistä näytteistä. Hapen osuus laskettiin vähentämällä 100%:sta muiden alkuaineiden osuudet.

Näyte	N%	C%	H%	S%	O%
7	13,65 ± 0,045	30,34 ± 0,030	4,98 ± 0,16	10,66 ± 0,12	40,36
9	13,36 ± 0,025	41,29 ± 0,060	3,96 ± 0,050	10,48 ± 0,050	30,90
10	10,79 ± 0,0050	51,02 ± 0,050	2,39 ± 3,01	7,43 ± 0,010	28,37

Kuivasta kiintoaineesta tehtiin alkuaineanalyysi. Taulukosta 11 nähdään, että näytteiden kiintoaineissa oli noin kaksi prosenttia typpeä, 25%:ista 35%:iin hiiltä, seitsemän prosenttia typpeä ja reilu prosentti rikkiä. Oletettiin, että loput olivat happea. Hapen korkea osuus, noin 60%, viittaisi siihen, että näytteissä oli vielä jonkin verran kidevettä jäljellä. On mahdollista, että hapen analyysiin vaikuttivat näytteessä olleet epäorgaaniset aineet, kuten fosfori, kalium ja natrium.

Taulukko 11. Kiintoaineen alkuaineanalyysi. Hapen osuus laskettiin vähentämällä 100%:ista muiden alkuaineiden osuus.

Näyte	N%	C%	H%	S%	O%
6	1,87 ± 0,070	23,23 ± 0,81	7,64 ± 0,10	1,36 ± 0,085	65,91
7	1,87 ± 0,037	24,47 ± 1,41	7,28 ± 0,21	1,41 ± 0,12	64,96
8	1,64 ± 0,13	35,94 ± 0,16	6,24 ± 0,12	1,10 ± 0,019	55,08
9	1,77 ± 1,45	25,12 ± 1,45	6,52 ± 0,49	1,18 ± 0,13	65,42
10	2,53 ± 1,26	33,42 ± 1,26	8,00 ± 0,16	1,60 ± 0,073	54,45

Kuiva-aineen typpipitoisuus oli selvästi suurempi kuin vastaavan kiintoaineen (Taulukko 12). Kuiva-aineessa oli typpeä 8%:sta 10%:iin. Myös hiilipitoisuus oli suurempi kaikissa, paitsi näytteessä 6, jossa se oli suunnilleen samalla tasolla. Rikkiä oli kuiva-aineessa huomattavan paljon, kuudesta yhteentoista prosenttia, kun kiintoaineessa sitä oli vain prosentti. Vetyä oli sen sijaan noin prosenttiyksikön vähemmän. Kirkkaiden näytteiden kuiva-aineessa oli enemmän typpeä ja rikkiä kuin vastaavissa sameissa näytteissä. Happea oli sen sijaan sameissa näytteissä enemmän.

Taulukko 12. Alkuaineanalyysi kuiva-aineesta. Hapen osuus saatiin, kun tuhkapitoisuus oletettiin nolllaksi ja vähennettiin 100%:sta muiden alkuaineiden osuudet.

Näyte	N%	C%	H%	S%	O%
1	10,13 ± 0,43	33,23 ± 0,68	6,17 ± 0,060	9,79 ± 0,16	40,69
2	12,47 ± 0,16	28,62 ± 0,43	6,32 ± 0,016	12,04 ± 0,37	40,55
3	9,03 ± 0,14	36,22 ± 0,49	6,11 ± 0,016	9,06 ± 0,12	39,58
4	9,85 ± 0,12	32,90 ± 0,24	6,29 ± 0,0094	9,62 ± 0,10	41,34
5	8,14 ± 0,15	38,75 ± 0,22	6,25 ± 0,040	7,83 ± 0,84	39,04
6	8,48 ± 0,12	34,17 ± 0,11	6,09 ± 0,021	8,99 ± 0,12	42,28
7	10,92 ± 0,37	29,45 ± 0,66	6,33 ± 0,0082	11,03 ± 0,56	42,27
8	8,37 ± 0,078	35,35 ± 0,16	6,17 ± 0,022	8,45 ± 0,13	41,66
9	8,66 ± 0,20	32,76 ± 0,42	5,27 ± 1,42	8,08 ± 0,17	45,23
10	7,56 ± 0,03	36,01 ± 0,15	5,62 ± 1,44	6,05 ± 0,054	44,76

Vertailun vuoksi olosuhteiltaan erilaisen Kraft-prosessin mustalipeän kuiva-aineessa oli hiiltä noin 34%, vetyä 3%, rikkiä 4% ja happea 31%. Typpeä oli hyvin vähän ja natriumia, jota käytettiin prosessissa, oli 16%.²⁶ NSSC prosessin kuiva-aineessa sen sijaan oli noin 36% hiiltä, 3% vetyä, rikkiä 5% ja happea 35%. Tässäkin typpeä oli hyvin vähän ja natriumia, joka tuli prosessikemikaaleista, 18%.²⁷ Kirjallisuuteen verrattuna etenkin typen määrä oli huomattavan korkea, koska prosessissa käytettiin natriumin sijaan ammoniumia. Hiilen osuus oli tässä tutkimuksessa suunnilleen samaa luokkaa kuin kirjallisuudessa, mutta muiden alkuaineiden osuudet poikkesivat enemmän.

Rikkiyhdisteiden läsnäolo kyettiin havaitsemaan myös aistinvaraisesti. Näytteet tuoksuvat sekä nestemäisenä, että kiinteinä melko epämiellyttäviltä. Hajun aiheutti mahdollisesti haihtuva vetysulfidi tai rikkidioksidi²⁸.

3.1.4. LIGNOSULFONAATTIEN SAOSTUS

Kiintoaineesta ei tutkittu lignosulfonaatteja erikseen, vaan sen sijaan tutkittiin niiden saostamista liuksesta (näytteet 9B ja 10B). Lignosulfonaattien saostus toteutettiin säätämällä pH:ta väkevällä rikkihapolla. Rikkihappoa lisättiin näytteeseen pisaroittain ja välillä sekoittaen. PH:ta seurattiin pH-mittarilla. Ensimmäisellä testillä loppu-pH oli 1,92. Liuos vaaleni, mutta mitään ei näyttänyt saostuvan. Toisella testauskerralla loppu-pH oli 1,7. Liuos vaaleni hieman, mutta mitään ei saostunut. Seuraavaksi kokeiltiin saostusta natriumkarbonaatilla (NaCO_3) ja kalsiumkloridilla (CaCl). Näytteet eivät reagoineet kumpaankaan. PH kuitenkin laski noin neljään.

Saostusta testattiin myös konsentroiduista näytteistä 9 ja 10. PH säädettiin väkevällä rikkihapolla, loppu-pH 3,18 (näyte 9) ja 1,99 (näyte 10). Sakkaa ei näyttänyt muodostuvan. Näytteet siirrettiin viikonlopuksi kylmiöön asettumaan, minkä jälkeen sakkaa oli selvästi havaittavissa. Sakka imusuodatettiin ja sitä pestiin pienellä määrällä HPLC-vettä. Suodokset käsiteltiin sentrifugilla ja erottunut sakka otettiin talteen. Sakkaa pestiin vielä HPLC-vedellä kaksi kertaa. Sakat (numero 9B ja 10B) analysoitiin alkuaineanalyysointilaitteilla ja MS:llä. Kirjallisuudessa^{29,30} happamoinnin vaikutuksesta lignosulfonaattien saostumiseen oli vaihtelevia tuloksia. Happamointi ei välttämättä edistänyt saostumista merkittävästi³¹.

Happamalla magnesiumsulfiittimenetelmällä tuotettujen ja kalvodialyysillä puhdistettujen lignosulfonaattien alkuainekoostumuksesi oli saatu 48,2% hiiltä, 5,6% vetyä ja 5,5% rikkiä⁶. Tässä tutkimuksessa saatiin samansuuntaisia tuloksia (Taulukko 13). Typen osuus oli noin 6%, hiilen 36%, vedyn 6%, rikin 7% ja hapen 45%. Vedyn ja rikin osuudet olivat lähellä kirjallisuuden arvoja, mutta hiilen osuudessa oli merkittävä ero, joten pelkästään tämän perusteella ei voitu todeta, että saostuneet aineet olisivat pelkästään lignosulfonaatteja.

Taulukko 13. Saostettujen lignosulfonaattien kiintoaineiden alkuaineanalyyysi. Hapen osuus laskettiin vähentämällä 100%:sta muiden alkuaineiden osuudet.

Näyte	N%	C%	H%	S%	O%
9B	5,98±0,00	35,39±0,075	6,19±0,015	7,08±0,09	45,36
10B	5,26±0,075	36,62±0,09	6,05±0,02	7,02±0,065	45,05

Kiintoaineiden, kiintoaineiden ja edellä saatujen sakkojen liukoisuutta tutkittiin. Havaittiin, että ne olivat liukenemattomia moniin tavanomaisiin orgaanisiin liuottimiin, kuten metanoliin, etyyliasetaattiin, tolueniin, DCM:ään ja dimetyylisulfoksidiin (DMSO). Ne olivat kuitenkin niukkaliukoisia 25% ammoniakkiin. Liukoisuutta paransi näytteen jauhaminen mahdollisimman pieneksi ja huolellinen sekoittaminen. Todennäköisesti lignosulfonaatit olivat kompleksoituneet sopivat kationin kanssa lähes liukenemattomaksi agglomeraatiksi (floc, agglomerate)¹¹, sillä puhtaana lignosulfonaatit olivat ainakin jonkin verran vesiliukoisia³².

3.2. MASSASPEKTROMETRIA

3.2.1. TAUSTAA

Mittausten aikana havaittiin, että liuokset eivät olleet täysin homogeenisia ja kiinteät partikkelit aiheuttivat signaalien intensiteetin merkittävää laskua. Kantaliuokset käsiteltiin sentrifugilla ennen loppujen mittausliuosten valmistusta. Tämä vahvisti signaaleja hieman. Kuvaajissa (Liitteet 1–7) näyttenumerot 6–10 edustivat näytteiden 6–10 kiintoaineita sekä näyttenumerot 9B ja 10B lignosulfonaattien saostuskoetta.

Data-analyysiohjelmalla laskettiin näytteen molekyylien molekyylikaavat, joista voitiin laskea niiden kaksoissidosekvivalentti (DBE) sekä vedyn, hiilen ja hapen suhteet (H/C- ja O/C-suhteet). DBE- ja van Krevelen -kuvaajissa värillinen ympyrä vastasi yhtä piikkiä massa-varaus-jakaumakuvaajassa (m/z) ja väri sekä ympyrän halkaisija kuvaavat piikin suhteellista intensiteettiä. Sininen pieni ympyrä tarkoitti matalaa suhteellista intensiteettiä ja punainen suuri korkea. Lipidit, eli rasva-aineet, ovat van Krevelen kuvaajassa yleensä alueella 0,0–0,3 O/C ja 1,2–2,0 H/C¹⁷. Spektrien intensiivisimmät piikit osuivat juuri tälle alueelle. Kuvaajissa rikkiyhdisteiden DBE voi olla negatiivinen, koska laskentakaava ei huomioi rikkiatomin vaikutusta molekyylin elektronivajeeseen oikein.

Näiden tietojen avulla voitiin päätellä, minkälaisia yhdisteitä näytteissä on ja hakea tietokannoista, kuten Royal Society of Chemistryn Chempiderista, sekä kirjallisuudesta niille mahdollisia rakenteita. Saman molekyylikaavan omaavia yhdisteitä, eli isomeerejä, ei tässä tarkastelussa voitu erottaa toisistaan, koska niillä oli sama m/z . Analyytisesti mielekkäitä, yli 10% suhteellisen intensiteetin, piikkejä oli kaikissa spektreissä varsin vähän, vain muutamia kymmeniä. Alkutietojen perusteelle punalipeän oletettiin sisältävän enemmän eri komponentteja.

3.2.2. HAPPIYHDISTEET

3.2.3. YLEISKUVA

Happiatomien määrästä yhdisteessä voitiin päätellä, minkä tyyppinen yhdiste oli kyseessä. Kun tarkastellaan vain hiilestä, vedystä ja hapestä koostuvia molekyyylejä, yhden hapen yhdisteet voivat olla esimerkiksi alkoholeja. Kaksi happea sisältävät yhdisteet ovat tyypillisesti karboksyylihappoja eli rasvahappoja ja hartsihappoja, luokat O₃–O₆ muita hydroksikarboksyylihappoja ja dihappoja. Muuan muassa pentoosisokerit, kuten ksyloosi, kuuluvat luokkaan O₅ ja heksoosisokerit, kuten glukoosi, O₆. Luokat O₇ ja siitä ylöspäin ovat suurempia makromolekyyylejä tai fuusioituneita rengasrakenteita²⁶, todennäköisesti sokereita tai fenoleita. ESI-spektrien happiluokat on esitetty liitteessä 8 ja APPI-spektrien liitteessä 9.

Näytteen koostumus voitiin hahmottaa helpommin, kun laskettiin kaikkien samaan happiluokkaan kuuluvien yhdisteiden intensiteetit yhteen. Yli 10 happea sisältäviä yhdisteitä oli pieni osa kokonaisintensiteetistä. Hiilivedyt ja heikosti polaariset O₁-luokan yhdisteet eivät

ionisoituneet ESI-menetelmällä, minkä vuoksi kokonaisintensiteetissä ei ole piikkiä näiden kohdilla happiluokkakuvajissa.

Näytteen 6 ESI-mittauksissa korkeimmat kokonaisintensiteetit olivat rasvahapoilla ja hartsihapoilla (luokka O), dihapoilla (O_4) ja luokan O_5 yhdisteillä. Näytteellä 7 tärkeimmät luokat olivat täsmälleen samat. Näytteellä 8 selvästi intensiivisimpiä olivat rasvahapot, minkä jälkeen toisena tulivat yhdisteluokat O_5 ja O_4 . Tämä toistui näytteessä 9. Näytteessä 9B runsain ryhmä olikin O_4 , jonka jälkeen seurasivat O_5 ja O_2 . Näytteessä 10 runsaimmat yhdisteluokat olivat O_2 ja O_4 , mitä selvästi matalammalla intensiteetillä seurasi luokka O_5 . 10B:ssä selvästi runsain yhdisteluokka oli rasvahapot. O_4 ja O_5 olivat huomattavasti matalammalla intensiteetillä lähes tasoissa. Kolmen tärkeimmän luokan jälkeen kaikissa näytteissä seuraavaksi eniten oli luokkien O_6 , O_7 ja O_8 yhdisteitä.

APPI-mittauksissa vallitsivat eri yhdisteluokat. Näytteessä 6 runsaimmin oli luokkien O_3 , O_2 ja O_4 yhdisteitä. Näytteessä 7 sen sijaan oli eniten hiilivetyjä, rasvahappoja sekä lähes saman verran O_1 ja O_3 luokkien yhdisteitä. Tämä toistui vastaavasti näytteissä 8 ja 9. Näytteessä 9B runsaimmat yhdisteluokat olivat O_7 ja O_6 , minkä jälkeen O_8 ja O_5 . Näytteessä 10 oli pääosin hiilivetyjä ja suhteellisesti vähemmän muita yhdisteitä. Näytteessä 10B oli eniten O_9 luokan yhdisteitä, minkä jälkeen tulivat O_{11} ja O_5 . Neljä tai vähemmän happea sisältäviä yhdisteitä oli tässä yllättävän vähän, toisin kuin muissa näytteissä, joissa matalat happiluokat olivat runsaimpia.

Mustalipeässä on monia matalan molekyylipainon luokkien karboksyylihappoja³³, joita havaittiin matalalla intensiteetillä (noin 5%) myös punalipeästä. Näihin kuuluivat $C_5H_8O_4$ glutaarihappo tai metyyliisukkiinihappo, ($C_6H_{10}O_4$) adipiinihappo ja ($C_5H_8O_5$) 2-hydroksiglutaarihappo. Nämä yhdisteet näkyisivät paremmin GC-MS:llä.

Kraft-prosessin sivutuotteena syntyvässä mäntyöljyssä on rasvahappoja, joista tavallisimmat ovat linolihappo ($C_{18}H_{32}O_2$), oleiinihappo ($C_{18}H_{34}O_2$), steariinihappo ($C_{18}H_{36}O_2$), palmitiinihappo ($C_{16}H_{32}O_2$) ja palmitoleenihihappo ($C_{16}H_{30}O_2$)³⁴. Tutkitussa punalipeässä sen sijaan tavallisimpia olivat heptadekeenihappo ($C_{17}H_{32}O_2$), myristoleiinihappo ($C_{14}H_{26}O_2$), pentadekeenihappo ($C_{15}H_{28}O_2$), heksadekeenihappo ($C_{16}H_{28}O_2$) ja linoleenihihappo ($C_{18}H_{30}O_2$). Ne esiintyivät kaikissa näytteissä vähintään 10% suhteellisella intensiteetillä. Kaikki ne olivat tyydyttymättömiä tai monitydyttymättömiä alifaattisia rasvahappoja. $C_{17}H_{32}O_2$ ja $C_{15}H_{28}O_2$ olivat yllättäviä, koska parittoman hiililuvun rasvahapot ovat luonnossa harvinaisia³.

Hartsihappoja $C_{20}H_{30}O_2$ (abietiinihappo) sekä niiden hapetustuotteita³⁵, kuten $C_{20}H_{28}O_2$ (dehydroabietiinihappo) ja $C_{21}H_{32}O_2$ (abietiinihapon metyyliesteri) esiintyi jonkin verran matalalla intensiteetillä. Myös pentoosisokereita $C_5H_{10}O_5$ ja heksoosisokereita $C_6H_{12}O_6$ havaittiin matalalla, noin 5 %, intensiteetillä. Selluloosan ja hemiselluloosan sokerit olivat pääosin sellumassassa, eikä punalipeään ollut jäänyt niistä kuin hiven sellaisenaan tai erilaisina alkyyli- tai bentsyylijohdannaisina. Ligniinin monomeerejä ja dimeerejä^{36,37} havaittiin hyvin matalalla suhteellisella intensiteetillä (noin 1%). Trimeerejä³⁷ ei havaittu lainkaan. Ligniinin kaltaiset suuret polymeerit eivät sellaisenaan näy massaspektrometrialla, koska ne ovat hyvin stabiileja eivätkä ionisoidu helposti. Polymeerit pitäisi krakata pienemmiksi oligomeereiksi

esimerkiksi HTL:llä³⁸ (hydroterminen nesteytys) korkeassa lämpötilassa ja paineessa, että niitä voitaisiin mitata MS:llä.

Happiluokassa O₃ oli kahdenlaisia yhdisteitä, suoraketjuisia hydroksihappoja ja fenolisia rengasrakenteita. Suoraketjuisista yleisimmät olivat C₁₈H₃₂O₃ ja C₁₈H₃₄O₃ sekä yhden tai useamman bentseenirenkaan sisältävät C₁₈H₂₆O₃ ja C₁₉H₂₂O₃. Niitä esiintyi vain kolmessa tai neljässä näytteessä yli 10 % suhteellisella intensiteetillä. Yhteensä tämän intensiteetin yhdisteitä oli vain kahdeksan erilaista.

Happiluokan O₄ yleisimmät yhdisteet olivat vastaavasti suoraketjuiset dihapot C₃₂H₆₂O₄, C₆H₈O₄ ja C₁₈H₃₂O₄, joista ensimmäinen esiintyi neljässä ja muut kolmessa näytteessä. Fenolisista yhdisteistä yleisimmät olivat C₁₉H₂₀O₄, C₉H₁₂O₄ (syringyylialkoholi) ja C₁₇H₂₄O₄, joista ensin mainittu esiintyi yli 10% suhteellisella intensiteetillä kaikissa, paitsi näytteessä 10B.

Happaman sulfiittiprosessin punalipeän EtAc-uutteessa on monia fenolisia yhdisteitä³⁹, joista mm. syringyylihappo (C₉H₁₀O₅), kahvihappo (C₉H₈O₄), vanilliini (C₈H₈O₃) havaittiin hyvin matalalla intensiteetillä. Kokonaiskuvan saamiseksi tarvitaan useita eri mittaamenetelmiä, jotka tukevat toisiaan, koska pelkällä MS:llä ei pystytä näkemään kaikkia yhdisteitä.

3.2.4. HAPPIYHDISTEIDEN ESI-SPEKTRIT

Näytteen 6 ESI spektrin pääpiikit olivat rasvahappoja ja dihapoja. Rasvahapoista intensiivisimmät olivat linolihappo, noneenihappo, myristoleiinihappo, pentadekeenihappo ja heksadekeenihappo. Dihapoista intensiivisimmät olivat C₃₄H₆₆O₄ ja C₃₂H₆₂O₄. Muista yhdisteistä merkittävimmät olivat fenolinen C₁₉H₂₀O₄, sokerijohdannainen C₁₈H₃₂O₅ ja dehydrohartsihappo C₂₀H₂₆O₂, hydroksihappo C₁₈H₃₃O₃ sekä bentseenirenkaallinen C₁₈H₂₆O₃.

Myös näytteen 7 ESI spektrin pääpiikit olivat rasvahappoja ja dihapoja. Rasvahapoista intensiivisimmät olivat linolihappo, myristoleiinihappo, pentadekeenihappo, noneenihappo ja heptadekeenihappo. Yleisimmät dihapot olivat C₃₄H₆₆O₄, C₃₂H₆₂O₄ sekä C₁₈H₃₄O₄. Muista yhdisteistä merkittävimmät olivat sokerijohdannainen C₁₈H₃₂O₅, fenolinen C₁₉H₂₀O₄ ja sokeridimeeri C₁₂H₂₀O₁₁ sekä mahdollisesti sokeridimeerien fenyylipropyylijohdannaiset C₂₁H₃₀O₁₁ sekä C₂₀H₂₈O₁₃.

Näytteestä 8 puuttuivat dihapot ja intensiivisiä piikkejä oli muutenkin hieman vähemmän. Rasvahapot olivat tässäkin näytteessä pääpiikkeinä. Niistä intensiivisimmät olivat noneenihappo, linolihappo, myristoleiinihappo, pentadekeenihappo ja heksadekeenihappo. Muista yhdisteistä runsaimmat olivat fenolinen C₁₉H₂₀O₄, dehydrohartsihappo C₂₀H₂₈O₂, mahdollinen sokerijohdannainen C₁₈H₃₂O₅, fenolinen C₁₉H₂₂O₃ ja hydroksihappo C₁₈H₃₂O₃.

Näytteen 9 pääpiikit olivat lähes samat kuin näytteen 8. Intensiivisimpinä olivat edelleen rasvahapot linolihappo, noneenihappo, myristoleiinihappo, pentadekeenihappo ja heptadekeenihappo. Muita piikkejä olivat sokerijohdannainen C₁₈H₃₂O₅, fenolinen C₁₉H₂₀O₄, alkyloitunut sokeri C₁₉H₃₈O₅, bentseenirenkaan sisältävä C₁₈H₂₆O₃ sekä alkyloitunut sokeri C₂₁H₄₂O₅.

Näytteen 10 rasvahappokoostumus poikkesi muista. Intensiivisimmät rasvahapot olivat linolihappo sekä tyydyttymättömät rasvahapot $C_{18}H_{28}O_2$, $C_{22}H_{42}O_2$, $C_{20}H_{38}O_2$ ja $C_{16}H_{28}O_2$. Muista yhdisteistä intensiivisimmät olivat fenolinen $C_{17}H_{24}O_4$, mahdollinen sokerijohdannainen $C_{18}H_{32}O_5$, $C_{21}H_{36}O_4$, dihapo $C_{32}H_{62}O_4$ sekä fenolinen $C_{19}H_{20}O_4$.

Näytteessä 9B oli kaksi hyvin intensiivistä piikkiä, fenolinen $C_{17}H_{24}O_4$ ja sokerijohdannainen $C_{18}H_{32}O_5$. Muita, heikkoja, piikkejä olivat noneenihappo, fenolinen $C_{19}H_{20}O_4$ sekä myristoleiinihappo. Näytteessä 10B pääpiikit olivat heksadekeenihappo, oleiinihappo, fenolinen $C_{17}H_{24}O_4$, sokerijohdannainen $C_{18}H_{32}O_5$ ja fenolinen $C_{14}H_8O_6$, jota ei löytynyt mistään muusta näytteestä. Happamoiminen rikkihapolla on vaikuttanut näytteiden koostumukseen, sillä rasvahapot näyttävät jääneen pääosin liuokseen.

3.2.5. HAPPIYHDISTEIDEN APPI-SPEKTRIT

Näytteen 6 pääpiikit olivat hydroksihappoja, fenoleita, rasvahappoja ja hiilivetyjä. Hydroksihapoista intensiivisimpiä olivat suoraketjuiset $C_{19}H_{38}O_3$, $C_{18}H_{34}O_3$, $C_{18}H_{36}O_3$, $C_{17}H_{34}O_3$ ja $C_{20}H_{40}O_3$. Fenolisista tavallisimpia olivat $C_{11}H_{14}O_3$, $C_{17}H_{26}O_3$ ja $C_{19}H_{20}O_3$. Muita havaittuja yhdisteitä olivat todennäköisesti lignaani $C_{20}H_{24}O_3$ ja betulalbusidi A $C_{18}H_{28}O_3$. Rasvahapoista yleisimmät olivat steariinihappo ($C_{18}H_{36}O_2$), margariinihappo ($C_{17}H_{34}O_2$), palmitiinihappo ($C_{16}H_{32}O_2$), arakidihappo ($C_{20}H_{40}O_2$) ja oleiinihappo ($C_{18}H_{34}O_2$). Näistä neljä ensin mainittua olivat tyydyttyneitä. Muita O_2 happiluokan yhdisteitä ovat rengasrakenteiset $C_8H_{12}O_2$, $C_{14}H_{16}O_2$ ja jokin hartsihappo. Intensiivisimmät hiilivedyt olivat $C_{27}H_{44}$, mahdollisesti kolestadieni, ja $C_{27}H_{46}$, mahdollisesti kolesteeni. Muu merkittävä yhdiste oli $C_{30}H_{62}O_2$ (mahdollisesti triakontaaniidioli).

Näyte 7 oli pääpiikeiltään erilainen, intensiivisimpinä olivat fenolit ja hiilivedyt. Fenolisista intensiivisimpiä olivat $C_{13}H_{14}O_1$, $C_{35}H_{62}O_3$, $C_{26}H_{44}O_4$ ja $C_{21}H_{28}O_6$ sekä $C_{20}H_{24}O_3$. Hiilivedyistä tavallisimmat olivat $C_{29}H_{48}$, $C_{14}H_{16}$, $C_{35}H_{56}$, $C_{30}H_{50}$ sekä $C_{27}H_{44}$. Muita piikkejä olivat dokosatrienoli ($C_{22}H_{40}O$) ja aromaattinen $C_{28}H_{28}O_2$. Näyte 8 oli lähes samanlainen kuin näyte 7, paitsi piikkien suhteelliset intensiteetit vaihtelivat hieman ja piikit $C_{35}H_{62}O_3$ sekä $C_{35}H_{56}$ puuttuivat.

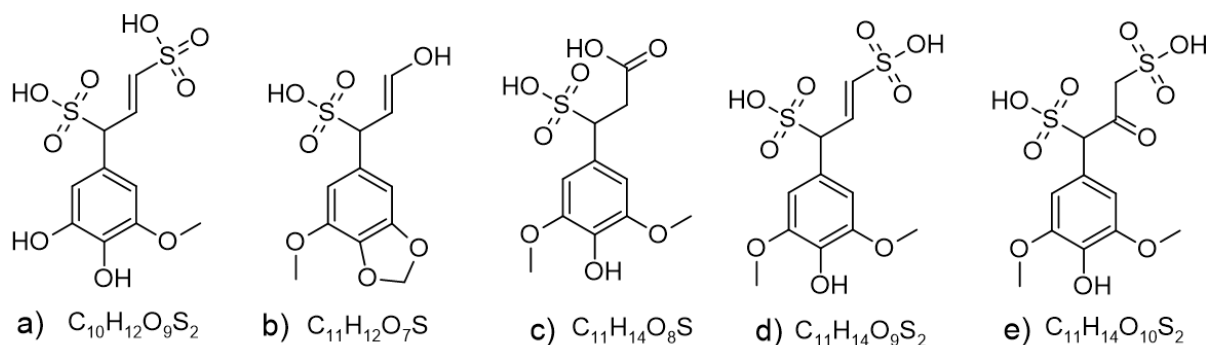
Näytteen 9 pääpiikit olivat fenoleita ja hiilivetyjä. Fenolisista tärkeimmät olivat $C_{26}H_{44}O_4$, $C_{20}H_{24}O_3$, $C_{13}H_{14}O$, $C_{18}H_{28}O_3$ sekä $C_{14}H_{14}O$. Hiilivedyistä intensiivisimpiä olivat kolestadieni ja polyaromaattiset hiilivedyt (PAH) $C_{14}H_{16}$, $C_{26}H_{18}$, $C_{29}H_{48}$ ja $C_{14}H_{14}$. Lisäksi havaittiin $C_{22}H_{40}O$. Yllättävästi näytteen 10 merkittävät piikit olivat lähes pelkästään korkean hiililuvun hiilivetyjä, joista intensiivisimpiä olivat triterpeenien hajoamistuotteet $C_{29}H_{48}$, $C_{30}H_{50}$, $C_{29}H_{50}$, $C_{30}H_{48}$ ja $C_{25}H_{40}$.

Näytteen 9B pääpiikit olivat muista poiketen pääasiassa sokereiden johdannaisia, kuten $C_{21}H_{22}O_7$, $C_{22}H_{24}O_7$, $C_{21}H_{24}O_7$, $C_{22}H_{26}O_7$ ja $C_{20}H_{20}O_6$. Merkittävä muu kuin sokerijohdannainen oli hiilivety $C_{27}H_{44}$ (kolestadieni). Näytteen 10B pääpiikit olivat polyaromaattinen hiilivety $C_{33}H_{24}$ ja sokerijohdannainen $C_{15}H_{18}O_9$. Muita piikkejä olivat korkean DBE:n yhdisteet $C_{28}H_{16}O_3$ ja $C_{33}H_{20}O_3$ sekä sokeri $C_{16}H_{20}O_8$ ja fenolinen $C_{20}H_{20}O_5$.

3.2.6. RIKKIYHDISTEET

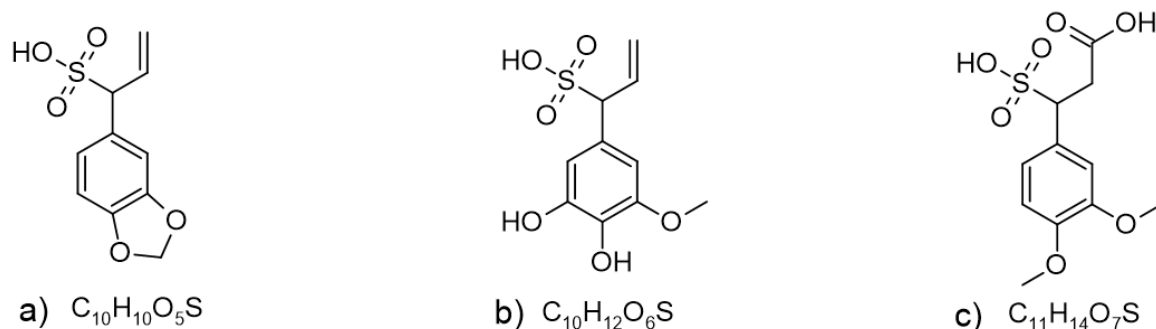
3.2.7. YLEISKUVA

Lignosulfonaatit olivat pääosin monomeereinä ja vain matalalla intensiteetillä dimeereinä. On olemassa tietokantoja⁴⁰, joihin on kerätty ligniinin hajoamistuotteiden rakenteita. Sen sijaan lignosulfonaateista ei ole yhtä laajaa vertailuaineistoa. Rakenteita on kuitenkin tutkittu jonkin verran pääasiassa NMR:llä (ydinmagneettisella resonanssispektroskopiolla)⁴¹⁻⁴³. Lignosulfonaattimonomeerejä, jotka esiintyivät ESI spektreissä yli 10 % suhteellisella intensiteetillä oli 15 erilaista. Niistä jokaisessa näytteessä esiintyivät kuvan 20 mukaiset molekyylit. Ainoastaan molekyylille c löytyi aineistosta⁴¹ täysin vastaava rakenne, muiden rakenteet olivat verrokkiyhdisteiden perusteella tehtyjä arvioita. Delignifikaatio tapahtuu sellun keittovaiheessa kahdella eri mekanismilla. Ligniini pilkkoutuu hydrolyysillä ja sulfonoituminen tapahtuu fenyylipropanisivuketjuun⁴², kun eetterisidos katkeaa.



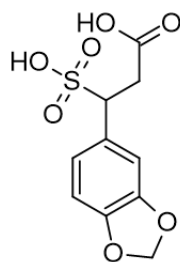
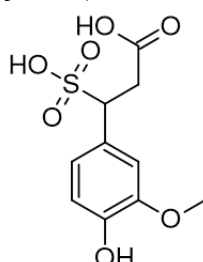
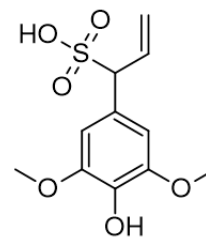
Kuva 20. Intensiivisimpien lignosulfonaattimonomeerien mahdollisia rakenteita kirjallisuuden perusteella.^{41,43}

Edellä mainittujen lisäksi lähes kaikissa näytteissä esiintyi myös näitä koniferyylialkoholijohdannaisia; $C_{10}H_{10}O_5S$ (Kuva 21a), $C_{10}H_{12}O_6S$ (Kuva 21b), $C_{10}H_{10}O_8S_2$, $C_{10}H_{12}O_8S_2$ sekä sinapyylialkoholijohdannaisia; $C_{11}H_{14}O_7S$ (Kuva 21c), $C_{11}H_{10}O_7S$, $C_{11}H_{12}O_8S$, $C_{11}H_{12}O_9S_2$, $C_{11}H_{13}O_9S_2$ ja $C_{11}H_{13}O_{10}S_2$. Kirjallisuudesta^{41,43} löydettiin lähes vastaavat rakenteet molekyyleille 21a ja 21b. Molekyylille 21c löydettiin täysin vastaava rakenne.



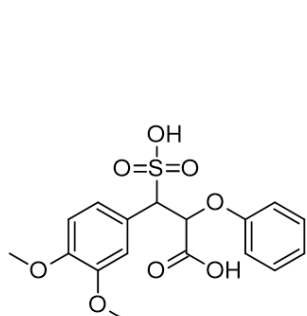
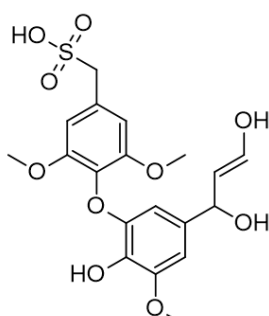
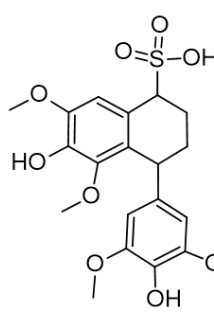
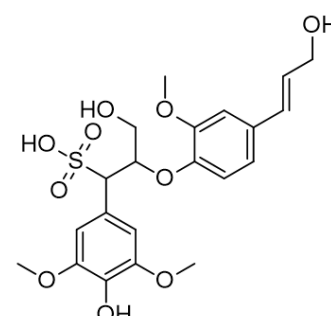
Kuva 21. Muita korkean suhteellisen intensiteetin lignosulfonaattimonomeerien rakenteita kirjallisuudesta.^{41,43}

Alle 10 prosentin suhteellisella intensiteetillä oli yhteensä noin 30 erilaista yhdellä tai kahdella sulfoniryhmällä olevaa lignosulfonaattimonomeeriä, joista kolmelle löydettiin kirjallisuudesta kuvan 22 mukainen vastaava (Kuvat 22a ja 22b) tai lähes vastaava (Kuva 22c) rakenne.

a) $C_{10}H_{10}O_7S$ b) $C_{10}H_{12}O_7S$ c) $C_{11}H_{14}O_6S$

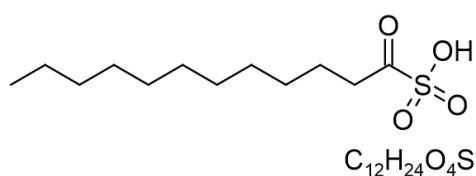
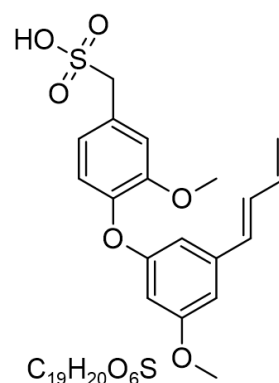
Kuva 22. Matalamman suhteellisen intensiteetin lignosulfonaattimonomeerien rakenteita kirjallisuudesta.^{41,43}

ESI-spektreissä lignosulfonaattidimeerejä havaittiin matalalla, alle 10% suhteellisella intensiteetillä. Niistä neljälle löydettiin kirjallisuudesta^{41,43} sopiva rakenne (Kuva 23).

a) $C_{17}H_{18}O_8S$ b) $C_{19}H_{22}O_{10}S$ c) $C_{20}H_{24}O_9S$ d) $C_{21}H_{26}O_{10}S$

Kuva 23. Lignosulfonaattidimeerien rakenteita kirjallisuudesta.^{41,43}

Lignosulfonaattien lisäksi muita spektreissä havaittuja rikkiyhdisteitä oli kahta päätyyppiä, lineaarisia sulfonoituneita hydroksihappoja ja dihapvoja, sekä korkean DBE:n rengasrakenteita. Linearisista sulfonihapoista esimerkkeinä $C_{12}H_{24}O_4S$ ja $C_{17}H_{26}O_3S$. Rengasrakenteisista esimerkiksi $C_{19}H_{20}O_6S$, joka esiintyi kaikissa näytteissä ja $C_{19}H_{18}O_6S$ kaikissa, paitsi näytteessä 10, korkealla intensiteetillä. Mahdollisia rakenteita on esitetty kuvassa 24.

 $C_{12}H_{24}O_4S$  $C_{19}H_{20}O_6S$

Kuva 24. Mahdollisia rikkiyhdisteiden rakenteita.

Rikkiyhdisteiden APPI-spektrit olivat vaihtelevampia. Niissä esiintyi lignosulfonaattimonomeerejä, alifaattisia sulfonihappoja sekä muita rikkiyhdisteitä, kuten sulfideja. Näytteiden 6, 8 ja 10 spektrien kokonaisintensiteetti oli heikko, eivätkä ne siten olleet kovin edustavia mittauksia. Jostain syystä lignosulfonaatit puuttuivat näistä spektreistä, vaikka vastaavien ESI-spektrien perusteella niitä oli näytteissä. Voisi olla, että ne eivät olleet liuenneet mittaustuokseen riittävästi, jolloin ne eivät ionisoituneet.

3.2.8. RIKKIYHDISTEIDEN ESI-SPEKTRIT

Näytteessä 6 pääpiikkeinä olivat lignosulfonaattimonomeerit $C_{11}H_{12}O_9S_2$ sekä $C_{11}H_{14}O_7S$, $C_{10}H_{10}O_5S$, $C_{11}H_{14}O_{10}S_2$ ja $C_{11}H_{14}O_{10}S_2$. Neljää jälkimmäistä vastasivat kuvien 21c, 21a, 20e ja 20d mukaiset rakenteet. Muista rikkiyhdisteistä intensiivisimpiä olivat mahdolliset lignosulfonaattidimeerit $C_{19}H_{20}O_6S$, $C_{19}H_{18}O_6S$ ja $C_{18}H_{28}O_3S$ sekä alifaattiset hydroksisulfonihapot $C_{12}H_{24}O_4S$ ja $C_{14}H_{28}O_4S$, jotka havaittiin matalammalla suhteellisella intensiteetillä.

Näytteen 7 intensiivisin lignosulfonaattimonomeeri oli $C_{11}H_{12}O_9S_2$. Sen lisäksi havaittiin $C_{11}H_{14}O_{10}S_2$, $C_{11}H_{14}O_7S$, $C_{10}H_{10}O_5S$ ja $C_{10}H_{12}O_7S_2$ (Kuvat 20e, 21c, 21a ja 20a vastaavasti). Muita merkittäviä yhdisteitä olivat $C_{19}H_{20}O_6S$ ja $C_{19}H_{18}O_6S$, jotka saattaisivat olla kuvan 23 kaltaisia pelkistyneempiä lignosulfonaattidimeerejä. Merkittäviä muita sulfoniyhdisteitä ei havaittu.

Näytteiden 8, 9 ja 10 pääpiikit olivat lähes täysin samat kuin näytteissä 6 ja 7. Niiden välillä oli vain hieman vaihtelua suhteellisissa intensiteeteissä. Näytteessä 10 oli pääpiikkien lisäksi muita vähemmän intensiivisiä piikkejä. Hydroksisulfonihapoista havaittiin sekä näytteissä 8 että 9 matalalla intensiteetillä samat yhdisteet näytteessä 6, mutta näytteessä 10 niitä ei havaittu.

Näyte 9B oli lähes vastaava kuin näyte 9, pääpiikkien intensiteeteissä oli jonkin verran eroja. 9B:ssä ei kuitenkaan havaittu matalan intensiteetin sulfonihappoja. Lignosulfonaattien osalta 10B vastasi näytettä 10. 10B:ssä kuitenkin havaittiin matalalla intensiteetillä seuraavia rikkiyhdisteitä: $C_{18}H_{30}O_6S$, $C_{18}H_{30}O_5S$ ja $C_{18}H_{32}O_7S$, joita ei ollut näytteessä 10. Lignosulfonaattien saostaminen punalipeästä happamoimalla ei vaikuta toimineen, koska näytteiden lignosulfonaattikoostumus ei muuttunut merkittävästi verrattuna käsittelemättömiin verrokkeihin.

3.2.9. RIKKIYHDISTEIDEN APPI-SPEKTRIT

Näytteessä 6 havaittiin alifaattisia sulfonihappoja sekä hyvin korkean DBE:n rikkiyhdisteitä, kuten $C_{33}H_{28}O_5S$ ja $C_{31}H_{28}O_{11}S$. Sulfonihapoista intensiivisimpiä olivat $C_{11}H_{22}O_5S_2$ ja $C_9H_{18}O_7S_2$. Pääpiikkien intensiteetti oli kertaluokkaa pienempi kuin esimerkiksi näytteen 7, mikä kertoo epäonnistuneesta mittauksesta. $C_{33}H_{28}O_5S$ ja $C_{31}H_{28}O_{11}S$, näytteissä niitä ei ollut lainkaan, mikä oli hieman erikoista, koska intensiivisimmät rikkiyhdisteet olivat pääosin samoja kaikissa näytteissä. Lignosulfonaattimonomeerejä ei havaittu, vaikka vastaavassa ESI-spektrissä niitä oli runsaasti.

Näytteessä 7 pääpiikkeinä olivat lignosulfonaattimonomeerit ja suoraketjuiset sulfonihapot. Lignosulfonaattimonomeereistä havaittiin $C_{11}H_{14}O_6S$, $C_{11}H_{14}O_7S$ ja $C_{11}H_{12}O_7S$ (Kuvat 22c, 21c ja 20b). Lisäksi havaittiin $C_{11}H_{16}O_6S$ ja $C_{11}H_{16}O_7S$, mitkä vastaisivat kuvien 22c ja 21c rakenteita, jos $C=C$ ja $C=O$ sidosten paikalla olisivat yksiköissidokset. Suoraketjuisista yhdisteistä merkittävimmät olivat $C_{10}H_{18}O_6S_2$, $C_{22}H_{44}O_3S$ sekä $C_{10}H_{20}O_6S_2$.

Näytteessä 8 vallitsivat suoraketjuiset sulfonihapot, kuten $C_{10}H_{18}O_6S_2$, $C_{11}H_{22}O_5S_2$ ja $C_9H_{16}O_7S_2$. Lisäksi havaittiin muitakin yhdisteitä, kuten sulfidi $C_{22}H_{42}S$ sekä korkean DBE:n sulfonihapot $C_{22}H_{28}O_{13}S_2$ ja $C_{25}H_{34}O_6S$ matalammalla intensiteetillä. Sen sijaan lignosulfonaattimonomeerejä ei havaittu, vaikka ESI-spektrien perusteella niitä näytteessä oli.

Näytteessä 9 pääpiikit olivat lignosulfonaattimonomeerejä ja alifaattisia sulfonihappoja. Lignosulfonaateista intensiivisimpiä olivat $C_{11}H_{14}O_7S$, $C_{11}H_{14}O_6S$ ja $C_{11}H_{12}O_7S$ (Kuvat 21c, 22c ja 20b). Suoraketjuisista yleisimmät olivat $C_{10}H_{18}O_6S_2$ ja $C_{22}H_{44}O_3S_1$, joita oli muissakin näytteissä. Näytteen 10 pääpiikit olivat alifaattisia sulfonihappoja, kuten $C_{11}H_{22}O_5S_2$, $C_{10}H_{18}O_6S_2$ ja $C_9H_{18}O_7S_2$, jotka olivat samoja kuin näytteessä 8. Näytteen 8 tapaan lignosulfonaatteja ei havaittu, vaikka saman näytteen ESI spektrissä niitä oli.

Näytteen 9B pääpiikit olivat lignosulfonaattimonomeerit $C_{11}H_{14}O_{10}S_2$ (Kuva 20d) ja ilman $C=C$ -kaksoissidosta $C_{11}H_{16}O_{10}S_2$ sekä aromaattiset sulfonihapot $C_{26}H_{44}O_{11}S_2$, $C_{16}H_{10}O_4S$ ja $C_{16}H_{18}O_8S$. Alifaattisia sulfonihappoja ei havaittu tässä näytteessä. Näytteessä 10B ei havaittu lignosulfonaatteja. Niiden sijaan pääpiikkeinä olivat alifaattinen sulfonihappo $C_{15}H_{32}O_7S_2$ ja muut aromaattiset rikkiyhdisteet, kuten $C_{15}H_{14}O_2S_2$, $C_{15}H_{12}O_2S_2$ ja $C_{18}H_{24}O_6S$. Lisäksi havaittiin suoraketjuinen $C_{24}H_{48}S$. APPI-spektrien perusteella ei pH:n alentaminen ei saostanut lignosulfonaatteja. Muut rikkiyhdisteet olivat erilaisia ennen ja jälkeen pH-käsittelyn.

3.2.10. TYPPIYHDISTEET

3.2.11. YLEISKUVA

Biomassassa pieninä määrinä esiintyvät orgaaniset typpiyhdisteet ovat mm. aminohappoja ja alkaloideja. Aminohapot ovat elämälle välttämättömien proteiinien rakennuspalikoita. Niitä tarvitaan myös muihin biologisiin prosesseihin. Alkaloidit ovat heterosyklisiä yhdisteitä, joita kasvit tuottavat karkottaakseen mikrobeja sekä kasveja syöviä eläimiä⁴⁴. Muut punalipeässä havaitut typpiyhdisteet ovat todennäköisesti muovien apuaineita ja muita epäpuhtauksia. Mukana voi olla myös prosessissa käytettäviä apuaineita ja prosessikemikaalina käytettävää ammoniumia.

Havupuissa merkittävimmät alkaloidit ovat disubstituoituja piperidiinejä. Männyissä ne ovat pinidiini ($C_9H_{17}N$) ja eufokokkiniini ($C_9H_{15}NO$). Niiden konsentraatiot ovat hyvin matalia, muutamia miljoonasosia kuivapainosta⁴⁵. Kuusessa pääalkaloidi on epidihydropinidiini ($C_9H_{19}N$), jonka lisäksi muitakin piperidiinejä havaitaan⁴⁶. Myös koivussa on hiven jotain alkaloidia⁴⁷. Punalipeän kiintoaineesta näitä yhdisteitä ei havaittu.

Punalipeän tai mustalipeän typpiyhdisteistä löytyi niukasti kirjallisuutta. Kaikissa ESI-spektreissä esiintyivät $C_6H_3NO_3$ (mahdollisesti syanofuraanikarboksyylihappo tai vastaava), $C_{13}H_{23}NO_3$ (jokin piperidiinin johdannainen) ja $C_{22}H_{41}NO$ (mahdollisesti pyrrolidiinin johdannainen). Muita yleisiä, vähintään kolmessa näytteessä esiintyviä yhdisteitä olivat alifaattinen $C_{16}H_{33}NO_3$, aromaattiset $C_{17}H_{25}NO_7$ ja $C_{21}H_{20}N_2O_{11}$ sekä $C_{22}H_{41}NO_4$ (jokin alkyloitunut aminohappojohdannainen).

APPI-spektreissä yleisimpiä olivat viidessä näytteessä esiintyvä suoraketjuinen $C_{22}H_{43}NO_2$ sekä neljässä näytteessä $C_{22}H_{41}N$ (mahdollisesti pyrrolin johdannainen), alkyloitunut aminohappojohdannainen $C_{22}H_{41}NO$ sekä alifaattinen $C_{22}H_{47}NO$. Kolmessa näytteessä näkyivät myös aromaattinen $C_{18}H_{21}NO_5$ sekä alifaattiset typpiyhdisteet $C_{22}H_{43}NO$, $C_{24}H_{47}NO$ ja $C_{24}H_{51}NO$.

3.2.12. TYPPIYHDISTEIDEN ESI-SPEKTRIT

Selkeitä pääpiikkejä oli vain muutamia kussakin näytteessä, ja ne olivat lähes kaikissa samat. Näytteen 6 pääpiikit olivat $C_{22}H_{41}NO$ ja $C_{13}H_{23}NO_3$. Matalammalla intensiteetillä havaittiin myös alifaattinen $C_{16}H_{33}NO_3$. Näytteen 7 kaksi intensiivisintä piikkiä olivat samat kuin edellä. Niiden lisäksi havaittiin aromaattiset yhdisteet $C_{23}H_{11}N_3O_4$ ja $C_{28}H_{17}N_3O_6$ sekä alifaattinen $C_{16}H_{33}NO_3$. Näytteen 8 pääpiikit olivat samat $C_{22}H_{41}NO$ ja $C_{13}H_{23}NO_3$. Kolmantena havaittiin aromaattinen $C_{17}H_{25}NO_7$. Näytteiden 9 ja 10 kaksi intensiivisintä piikkiä olivat vastaavat kuin muissakin. Näytteessä 9 selvästi heikompana piikkinä havaittiin alifaattinen $C_{16}H_{33}NO_3$. Näytteessä 10 kolmanneksi intensiivisin piikki oli aromaattinen $C_7H_5NO_3$.

Näytteet 9B ja 10B poikkesivat pääpiikeiltään muista. 9B:n pääpiikit olivat aromaattiset typpiyhdisteet $C_{23}H_{11}N_3O_4$, $C_{22}H_{22}N_2O_{12}$, $C_{21}H_{20}N_2O_{11}$ ja $C_{23}H_{29}NO_7$. 10B:n intensiivisin piikki oli aromaattinen $C_{16}H_{14}N_2O_9$ ja selvästi heikompana toinen aromaattinen yhdiste $C_{23}H_{11}N_3O_4$. Näytteiden 6–10 pääpiikkejä vastaavia yhdisteitä ei havaittu näytteissä 9B ja 10B lainkaan.

3.2.13. TYPPIYHDISTEIDEN APPI-SPEKTRIT

Näytteet 6–10 muistuttivat pääpiikeiltään toisiaan, mutta 9B ja 10B olivat erilaisia. Intensiivisiä piikkejä oli vain muutamia. Näytteen 6 intensiivisimmät piikit olivat aromaattinen $C_{22}H_{41}NO$ sekä alifaattiset typpiyhdisteet $C_{16}H_{37}NO_2$ ja $C_{18}H_{41}NO_2$. Näytteiden 7 ja 8 pääpiikit olivat alifaattiset $C_{22}H_{47}NO$ ja $C_{22}H_{43}NO_2$ sekä aromaattinen $C_{22}H_{41}NO$. Näytteessä 9 oli edellisten lisäksi myös alifaattinen typpiyhdiste ($C_{30}H_{64}N_2O_5$). Näytteen 10 ainoat merkittävät piikit olivat aromaattinen $C_{22}H_{41}NO$ ja alifaattinen $C_{22}H_{47}NO$.

9B:n intensiivisimmät piikit olivat aromaattiset $C_{18}H_{21}NO_5$, $C_{22}H_{41}NO$ sekä alifaattinen $C_{22}H_{43}NO$. Myös $C_{17}H_{28}N_2O_{10}$ (mahdollinen sokerijohdannainen) sekä aromaattinen yhdiste $C_{19}H_{21}NO_5$ havaittiin. 10B:n merkittävimmät piikit olivat aromaattinen $C_{13}H_{15}N_3O_7$ ja $C_{13}H_{11}NO_{11}$, joka voisi olla sokerin johdannainen.

3.1. KAASUKROMATOGRAFIA

Kaasukromatografialla tehtiin kaksi mittausta. Ensimmäissä etyyliasetaatilla uutetut liuokset mitattiin käyttäen liuottimena etyyliasetaattia. Tästä ei saatu käyttökelpoista dataa. Seuraavaksi liuotin haihdutettiin kokonaan pois, jolloin astian pohjalle jäi hiven keltaista ainetta, joka viittaisi fenoleihin. Tämä jäännös liuotettiin dikloorimetaniin, jolla tehtiin toinen mittaus. Kaasukromatografialla ei kuitenkaan saatu käyttökelpoista dataa. Kromatogrammissa näkyi ainostaan liuotinpiikki ja taustakohinaa. Detektoreina käytetyt FID ja MS eivät antaneet mitään signaalia näytteistä. Tälle oli kaksi mahdollista selitystä. Analyytin konsentraatio saattoi olla liian matala. Todennäköisempi selitys olisi se, että tutkittavat yhdisteet olivat poolisia, jolloin poolittomille näytteille suunniteltu menetelmä ei välttämättä kyennyt havaitsemaan niitä. Etyyliasetatuuutteen pääkomponentteina pitäisi näkyä mm. gallushappo, syringyylihappo, pyrogallushappo ja β -sitosteroli⁶.

4. YHTEENVETO

Alkuaineanalyysin mukaan punalipeässä oli kolmesta kymmeneen m-% kiintoainetta, josta noin 2 % oli tyyppiä, 28 % hiiltä, 7 % vetyä, 1 % rikkiä ja 61 % happea. Näytteessä 10 oli eniten tyyppiä, vetyä ja rikkiä sekä vähiten happea. Vastaavasti näytteessä 8 oli vähiten tyyppiä, vetyä ja rikkiä sekä eniten hiiltä. Kuiva-ainetta oli seitsemästä neljäntoista m-%, josta noin 1 m-% oli tuhkaa. Kirkkaissa näytteissä oli hieman enemmän tuhkaa, mutta vähemmän kuiva-ainetta. Bulkianalyysien tulokset olivat samansuuntaisia aiempien tutkimusten kanssa.

MS-mittausten perusteella punalipeän kiintoaineen pääkomponentit olivat rasvahappoja, fenoleita ja hiilivetyjä. Rikkiyhdisteistä merkittävimpiä olivat lignosulfonaattien mono- ja dimeerit sekä alifaattiset sulfonihapot. Näytteissä havaittiin myös alifaattisia ja aromaattisia typpiyhdisteitä.

Pääpiikit olivat useissa näytteissä samoja, mutta huomattavia erojakin havaittiin. Näytteessä 6 oli merkittävästi enemmän hydroksihappoja, dihapoja sekä korkean DBE:n rikkiyhdisteitä kuin muissa. Näytteessä 7 merkille pantavaa olivat dihapot. Näytteessä 10 vallitsivat poikkeavat rasvahapot. 9B:n pääpiikit olivat fenoleita, sokereita ja aromaattisia sulfonihappoja. 10B:n erikoisuudet olivat sokerit ja aromaattiset rikkiyhdisteet. 9B:n ja 10B:n typpiyhdisteet poikkesivat muista.

Punalipeän tutkimista olisi kiinnostavaa jatkaa. Tuhkan sisältämät epäorgaaniset alkuaineet voisi määrittää esim. ICP-OES-laitteella (induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissiospektrometria). Laitteessa nestemäinen näyte muutetaan plasmaksi, josta emittoituvat fotonit mitataan. Tästä saadaan määritettyä näytteen alkuainejakauma ppm tai jopa ppb tarkkuudella.⁴⁸ Nestemäisten näytteiden EtAc-uutteiden analysointia varten pitäisi etsiä sopivat parametrit, että GC-MS antaisi käyttökelpoisia tuloksia. Toinen vaihtoehto olisi kokeilla analysointia LC-MS:llä, mikäli sopiva laite olisi käytettävissä. Lignosulfonaattien saostusta olisi voinut tutkia kaikista konsentroiduista näytteistä. Konsentroidin vaikutusta punalipeän ominaisuuksiin voisi siten tutkia tarkemmin. Etenkin, jos konsentroidi tehtäisiin

vakiotilavuuteen ja konsentroiduista näytteistä mitattaisiin samat analyysit kuin konsentroiduista. Konsentroiduista näytteistä olisivat mahdollisesti saostuneet kylmässä yön yli, jolloin nekin olisi voinut karakterisoida. Kiinnostavaa olisi myös vertailla eri lignosulfonaattien saostus- ja erotusmenetelmiä.

Teolliseen mittakaavaan sopivia nopeita ja riittävän tarkkoja päivittäiseen käyttöön sopivia analyysimenetelmiä voisi myös selvittää. Tällöin korkein mahdollinen resoluutio tai kovin laaja karakterisointi ei olisi vaatimuksena, vaan tarkoituksena olisi seurata vain yhtä tai muutamaa parametria. Yksi vaihtoehto voisi olla HPLC. Laite on helppokäyttöinen, mutta vaatii tarkoituksenmukaisen detektorin sekä riittävästi vertailunäytteitä tunnetuilla liuoksilla²³. Ainakin sokerimonomeerien, etikkahapon ja furfuraalin mittaamiseen se olisi käyttökelpoinen menetelmä^{6,49}.

Mikäli punalipeästä haluttaisiin erottaa korkean jalostus- tai myyntiarvon kemikaaleja, parhaimmat vaihtoehdot saattaisivat olla lignosulfonaatit, ksylitoli ja etanoli¹⁰. Lignosulfonaatteja voidaan erottaa esim. saostamalla tai ioninvaihtohartsilla⁵⁰. Ksylitolia ja etanolia saadaan fermentoimalla ksyloosia ja muita sokereita. Haasteena on kuitenkin haluttujen yhdisteiden saaminen riittävän puhtaana ja korkealla saannolla. Punalipeä on kuitenkin varsin laimea liuos ja erotusmenetelmät voivat olla työläitä ja kalliita. Jalostusta olisi kuitenkin syytä tutkia, sillä fossiiliset luonnonvarat ovat pitkällä aikavälillä ehtymässä ja bulkkikemikaaleille olisi tärkeää löytää vaihtoehtoisia lähteitä.

KIITOKSET

Itä-Suomen yliopiston Kemian laitokselta haluan kiittää ohjaajiani professori Janne Jänistä ja professori Mika Suvantoa kaikesta avusta ja tuesta. Kiitos myös Eemeli Eroselle, Mikko Nikuselle ja Taina Nivajärvelle avusta käytännön asioissa laboratorion puolella.

Kiitokset Laboratory Manager Terhi Mattilalle ja R&D Manager Jukka Silvennoiselle Mondi Powerflutelta mielenkiintoisesta tutkimusaiheesta ja näytteiden toimittamisesta.

VIITTEET

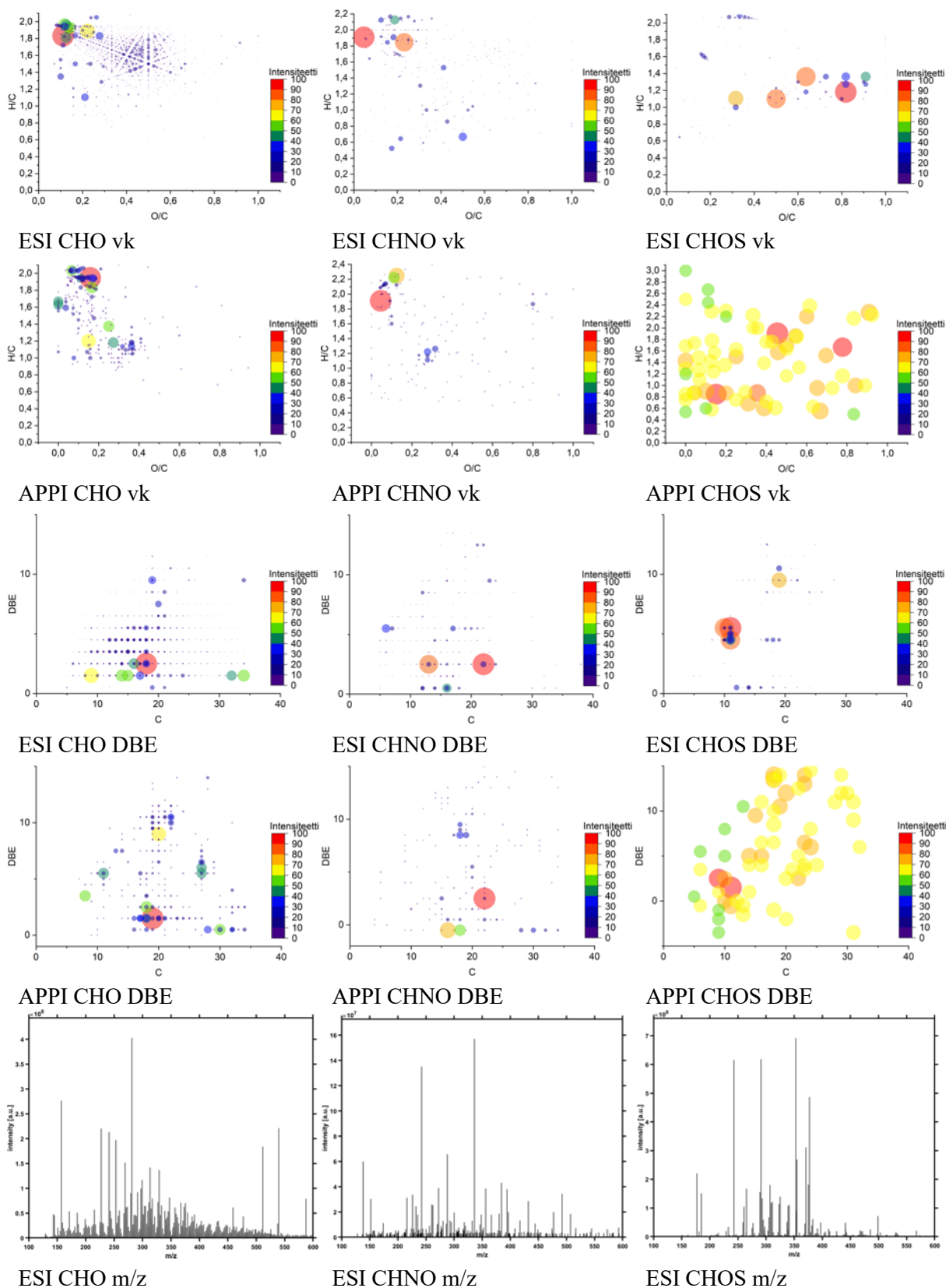
- (1) Lachowicz, H.; Wróblewska, H.; Sajdak, M.; Komorowicz, M.; Wojtan, R. The Chemical Composition of Silver Birch (*Betula Pendula* Roth.) Wood in Poland Depending on Forest Stand Location and Forest Habitat Type. *Cellulose* **2019**, *26* (5), 3047–3067. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02306-2>.
- (2) Pizzi, A.; Belgacem, M. N. *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook: Renewable Materials for Today's Environment*; John Wiley & Sons, Incorporated: Hoboken, UNITED STATES, 2016.
- (3) Biermann, C. J. *Handbook of Pulping and Papermaking*; Elsevier Science & Technology: San Diego, UNITED STATES, 1996.
- (4) Evtuguin, D.; Tomás, J.; Silva, A. S.; Neto, C. Characterization of an Acetylated Heteroxyylan from *Eucalyptus Globulus* Labill. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338* (7), 597–604. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(02\)00529-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(02)00529-3).
- (5) Virkola, N.-E. *Puumassan Valmistus: Suomen Paperi-Insinöörien Yhdistyksen Oppi- Ja Käsikirja. 2, Osa I*, 2. täysin.; Suomen Paperi-insinöörien yhdistys: Hki, 1983.
- (6) Marques, A. P.; Evtuguin, D. V.; Magina, S.; Amado, F. M. L.; Prates, A. Chemical Composition of Spent Liquors from Acidic Magnesium-Based Sulphite Pulping of *Eucalyptus Globulus*. *J. Wood Chem. Technol.* **2009**, *29* (4), 322–336. <https://doi.org/10.1080/02773810903207754>.
- (7) Hanhikoski, S.; Niemelä, K.; Vuorinen, T. Biorefining of Scots Pine Using Neutral Sodium Sulphite Pulping: Investigation of Fibre and Spent Liquor Compositions. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *129* (November 2018), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.060>.
- (8) Alén, R.; Lahtela, M.; Niemelä, K.; Sjöström, E. Formation of Hydroxy Carboxylic Acids from Softwood Polysaccharides during Alkaline Pulping. **1985**, *39* (4), 235–238. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1985.39.4.235>.
- (9) Sjöström, E. *Puukemia: Teoreettiset Perusteet Ja Sovellutukset*, 4. tark. p.; Otakustantamo: Espoo, 1989.
- (10) Rueda, C.; Calvo, P. A.; Moncalián, G.; Ruiz, G.; Coz, A. Biorefinery Options to Valorize the Spent Liquor from Sulphite Pulping. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90* (12), 2218–2226. <https://doi.org/10.1002/jctb.4536>.
- (11) Sitter, T.; Oveissi, F.; Fatehi, P. A Process for Producing Lignocellulosic Floes from NSSC Spent Liquor. *J. Biotechnol.* **2014**, *173* (1), 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2014.01.006>.
- (12) Schlackl, K.; Bischof, R. H.; Fackler, K.; Samhaber, W. Impact of Intermolecular Interactions on the Nanofiltration of Pulping Liquor. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *250* (May), 117177. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117177>.
- (13) Dashtban, M.; Gilbert, A.; Fatehi, P. Separation of Lignocelluloses from Spent Liquor of NSSC Pulping Process via Adsorption. *J. Environ. Manage.* **2014**, *136*, 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.01.032>.
- (14) Oveissi, F.; Fatehi, P. Production of Modified Bentonite via Adsorbing Lignocelluloses from Spent Liquor of NSSC Process. *Bioresour. Technol.* **2014**, *174*, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.014>.
- (15) Hocking, M. B. Vanillin: Synthetic Flavoring from Spent Sulphite Liquor. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (9), 1055–1059. <https://doi.org/10.1021/ed074p1055>.
- (16) Ladakis, D.; Michailidi, K.; Vlysidis, A.; Koutinas, A.; Kookos, I. K. Valorization of Spent Sulphite Liquor for Succinic Acid Production via Continuous Fermentation System. *Biochem. Eng. J.* **2018**, *137*, 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.05.015>.

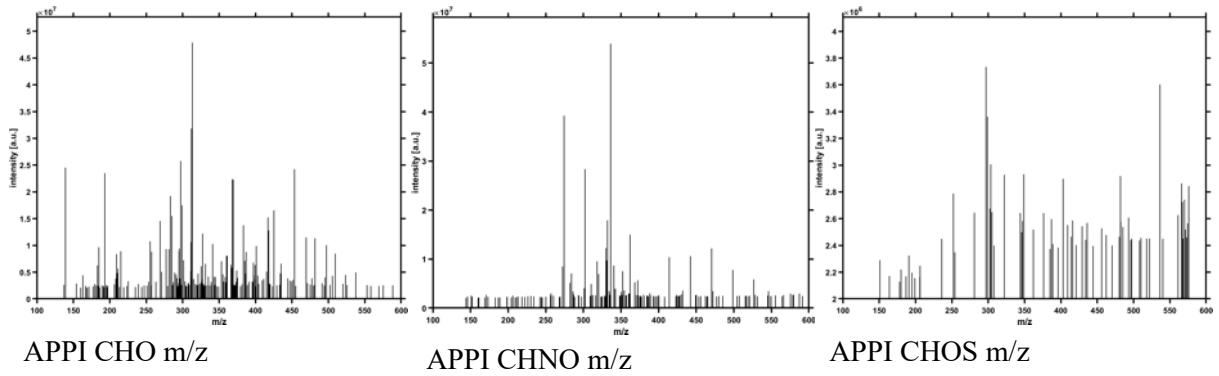
- (17) Staš, M.; Chudoba, J.; Kubička, D.; Blažek, J.; Pospíšil, M. Petroleomic Characterization of Pyrolysis Bio-Oils: A Review. *Energy and Fuels* **2017**, *31* (10), 10283–10299. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00826>.
- (18) Smith, E. A.; Park, S.; Klein, A. T.; Lee, Y. J. Bio-Oil Analysis Using Negative Electrospray Ionization: Comparative Study of High-Resolution Mass Spectrometers and Phenolic versus Sugaric Components. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (6), 3796–3802. <https://doi.org/10.1021/ef3003558>.
- (19) Hoffmann, E. de. *Mass Spectrometry : Principles and Applications.*; New York Academy of Sciences Ser.; John Wiley & Sons, Incorporated: Newark, 2007.
- (20) Hübschmann, H.-J. *Handbook of GC-MS : Fundamentals and Applications* , Third edit.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015.
- (21) Smoluch, M. *Mass Spectrometry : An Applied Approach* ; Wiley: Hoboken, NJ, 2019.
- (22) Bruker Daltonik GmbH. Training Documents, MRMS, Revision D. 2019.
- (23) Shrader, S. *Introductory Mass Spectrometry* , Second edi.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2014.
- (24) Ringena, O.; Saake, B.; Lehnen, R. Isolation and Fractionation of Lignosulfonates by Amine Extraction and Ultrafiltration: A Comparative Study. *Holzforschung* **2005**, *59* (4), 405–412. <https://doi.org/10.1515/HF.2005.066>.
- (25) Krutul, D.; Szadkowski, J.; Antczak, A.; Drozddek, M.; Radomski, A.; Karpinski, S.; Zawadzki, J. The Concentration of Selected Heavy Metals in Poplar Wood Biomass and Liquid Fraction Obtained after High Temperature Pretreatment. *Wood Res.* **2021**, *66* (1), 39–48. <https://doi.org/10.37763/WR.1336-4561/66.1.3948>.
- (26) Barros, T. V.; Carregosa, J. d. C.; Wisniewski, A.; Freitas, A. C. D.; Guirardello, R.; Ferreira-Pinto, L.; Bonfim-Rocha, L.; Jegatheesan, V.; Cardozo-Filho, L. Assessment of Black Liquor Hydrothermal Treatment under Sub- and Supercritical Conditions: Products Distribution and Economic Perspectives. *Chemosphere* **2022**, *286* (P2), 131774. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131774>.
- (27) Zhao, Y.; Bie, R.; Lu, J.; Xiu, T. Kinetic Study of NSSC Black Liquor Combustion Using Different Kinetic Models. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2010**, *32* (10), 962–969. <https://doi.org/10.1080/15567030802578815>.
- (28) Veeramani, I.; Yeeramani, H.; En-, C. Sources of Odour and Control In a Kraft Pulp Mill. *Indian Pulp Pap. Tech. Assoc.* **1971**, *VIII* (4), 249–255.
- (29) Tarasov, D.; Leitch, M.; Fatehi, P. Production of Lignosulfonate in NSSC-Based Biorefinery. *Biotechnol. Prog.* **2015**, *31* (6), 1508–1514. <https://doi.org/10.1002/btpr.2149>.
- (30) Ringena, O.; Saake, B.; Lehnen, R. Characterization of Electrolyzed Magnesium Spent-Sulfite Liquor. *Holzforschung* **2005**, *59* (6), 604–611. <https://doi.org/10.1515/HF.2005.098>.
- (31) Cave, G.; Fatehi, P. Separation of Lignosulfonate from Spent Liquor of Neutral Sulphite Semichemical Pulp Process via Surfactant Treatment. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *151*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.017>.
- (32) Myrvold, B. O. The Hansen Solubility Parameters of Some Lignosulfonates. *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Energy Power Eng.* **2014**, *1* (October), 261.
- (33) Käkölä, J.; Alén, R.; Pakkanen, H.; Matilainen, R.; Lahti, K. Quantitative Determination of the Main Aliphatic Carboxylic Acids in Wood Kraft Black Liquors by High-Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1139* (2), 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.033>.
- (34) Evdokimov, A. N.; Kurzin, A. V.; Popova, L. M.; Franchuk, V. B. Purification of Tall Oil Fatty Acids by

- Removing of Stilbenes. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2021**, *79* (4), 1027–1029. <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01663-9>.
- (35) Li, Y.; Xu, X.; Niu, M.; Chen, J.; Wen, J.; Bian, H.; Yu, C.; Liang, M.; Ma, L.; Lai, F.; Liu, X. Thermal Stability of Abietic Acid and Its Oxidation Products. *Energy and Fuels* **2019**, *33* (11), 11200–11209. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02855>.
- (36) Li, K.; Prothmann, J.; Sandahl, M.; Blomberg, S.; Turner, C.; Hulteberg, C. Investigating Lignin-Derived Monomers and Oligomers in Low-Molecular-Weight Fractions Separated from Depolymerized Black Liquor Retentate by Membrane Filtration. *Molecules* **2021**, *26* (10). <https://doi.org/10.3390/molecules26102887>.
- (37) Peng, J.; Lu, F.; Ralph, J. Isochroman Lignin Trimers from DFRC-Degraded Pinus Taeda. *Phytochemistry* **1999**, *50* (4), 659–666. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(98\)00572-X](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(98)00572-X).
- (38) Schuler, J.; Hornung, U.; Kruse, A.; Dahmen, N.; Sauer, J. Hydrothermal Liquefaction of Lignin. *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **2017**, *08* (01), 96–108. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2017.81007>.
- (39) Alexandri, M.; Papapostolou, H.; Vlysidis, A.; Gardeli, C.; Komaitis, M.; Papanikolaou, S.; Koutinas, A. A. Extraction of Phenolic Compounds and Succinic Acid Production from Spent Sulphite Liquor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, *91* (11), 2751–2760. <https://doi.org/10.1002/jctb.4880>.
- (40) Ralph, S.; Landucci, L.; Service, U. F.; Ralph, J. NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds. **2004**, No. January 2004.
- (41) Lutnaes, B. F.; Myrvold, B. O.; Lauten, R. A.; Endeshaw, M. M. ¹H and ¹³C NMR Data of Benzylic Sulfonic Acids - Model Compounds for Lignosulfonate. *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46* (3), 299–305. <https://doi.org/10.1002/mrc.2184>.
- (42) Magina, S.; Mendes, I. S. F.; Prates, A.; Evtuguin, D. V. Changes in Sulfite Liquor Composition While Re-Profiling Mill from Paper-Grade to Dissolving Pulp Production. *J. Wood Chem. Technol.* **2022**, *42* (3), 193–203. <https://doi.org/10.1080/02773813.2022.2068603>.
- (43) Marques, A. P.; Evtuguin, D. V.; Magina, S.; Amado, F. M. L.; Prates, A. Structure of Lignosulphonates from Acidic Magnesium-Based Sulphite Pulping of Eucalyptus Globulus. *J. Wood Chem. Technol.* **2009**, *29* (4), 337–357. <https://doi.org/10.1080/02773810903207762>.
- (44) Desgagné-Penix, I. Distribution of Alkaloids in Woody Plants. *Plant Sci. Today* **2017**, *4* (3), 137–142. <https://doi.org/10.14719/pst.2017.4.3.320>.
- (45) Gerson, E. A.; Kelsey, R. G. Variation of Piperidine Alkaloids in Ponderosa (Pinus Ponderosa) and Lodgepole Pine (P. Contorta) Foliage from Central Oregon. *J. Chem. Ecol.* **1998**, *24* (5), 815–827. <https://doi.org/10.1023/A:1022369416745>.
- (46) Virjamo, V.; Julkunen-Tiitto, R. Shoot Development of Norway Spruce (Picea Abies) Involves Changes in Piperidine Alkaloids and Condensed Tannins. *Trees - Struct. Funct.* **2014**, *28* (2), 427–437. <https://doi.org/10.1007/s00468-013-0960-3>.
- (47) Zyryanova, O.; Terazawa, M.; Koike, T.; Zyryanov, V. White Birch Trees as Resource Species of Russia : Their Distribution, Ecophysiological Features, Multiple Utilizations. *Eurasian J. For. Res.* **2010**, *13* (1), 25–40.
- (48) Khan, S. R.; Sharma, B.; Chawla, P. A.; Bhatia, R. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): A Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Anal. Methods* **2022**, *15* (3), 666–688. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>.
- (49) Llano, T.; Quijorna, N.; Andrés, A.; Coz, A. Sugar, Acid and Furfural Quantification in a Sulphite Pulp Mill: Feedstock, Product and Hydrolysate Analysis by HPLC/RID. *Biotechnol. Reports* **2017**, *15* (October 2016), 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2017.06.006>.

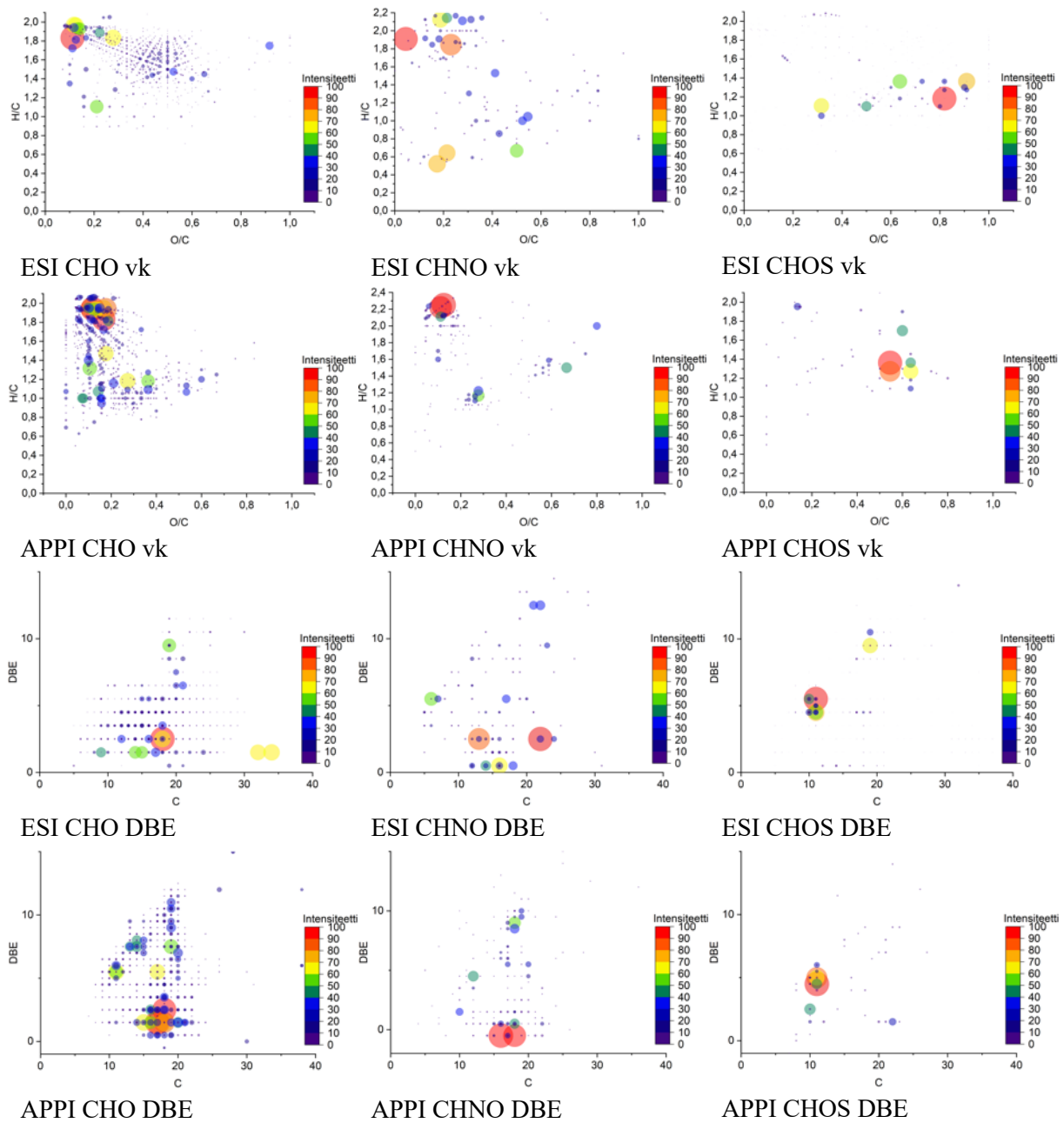
- (50) Sumerskii, I.; Korntner, P.; Zinovyev, G.; Rosenau, T.; Potthast, A. Fast Track for Quantitative Isolation of Lignosulfonates from Spent Sulfite Liquors. *RSC Adv.* **2015**, *5* (112), 92732–92742. <https://doi.org/10.1039/c5ra14080c>.

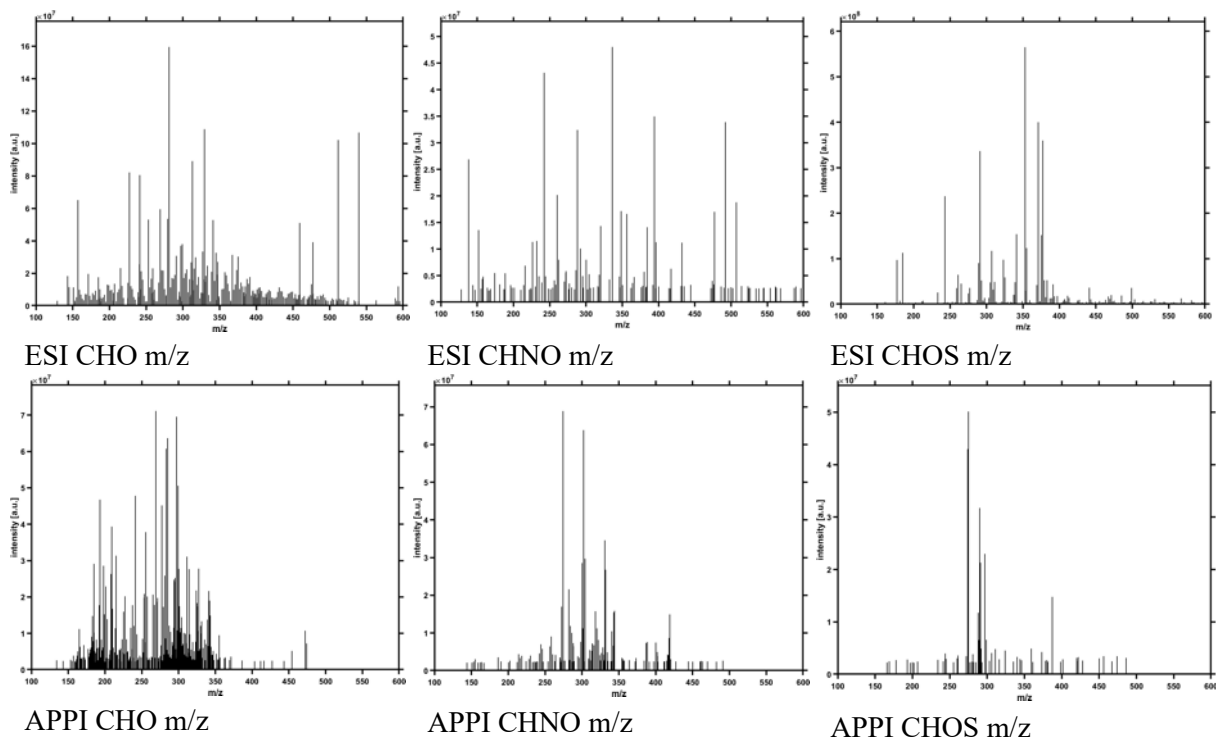
LIITTEET



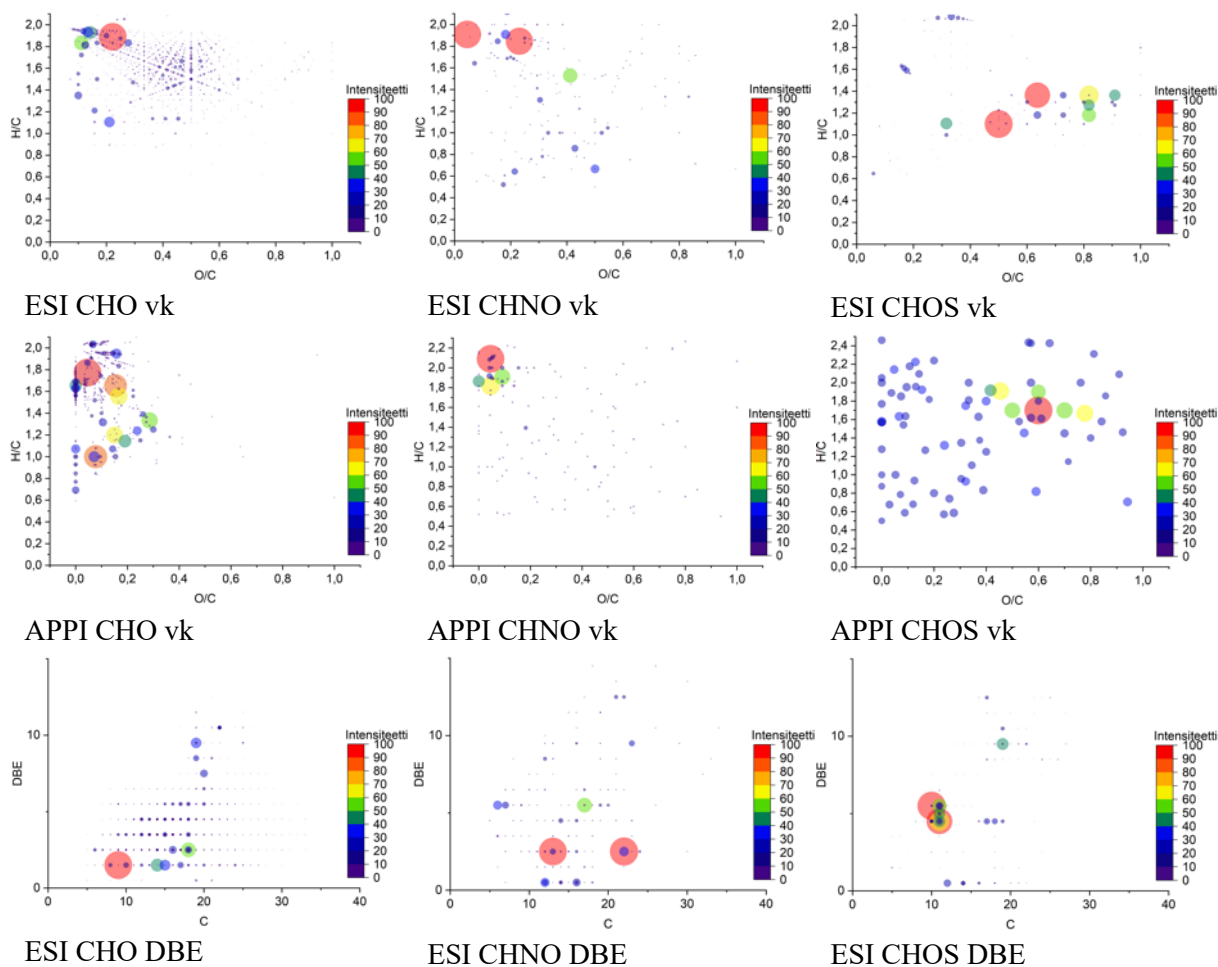


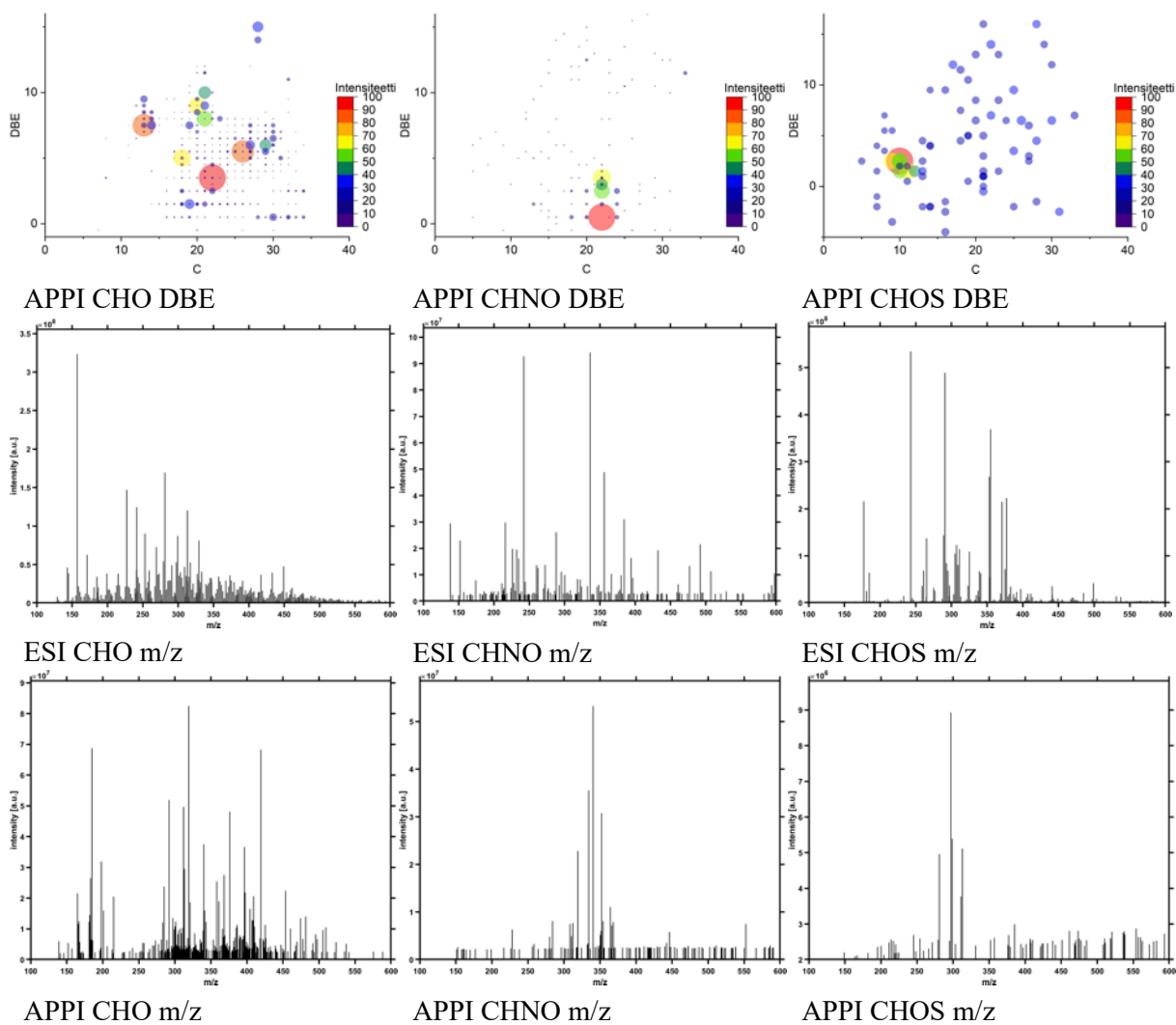
Liite 1. Näytteen 6 MS data.



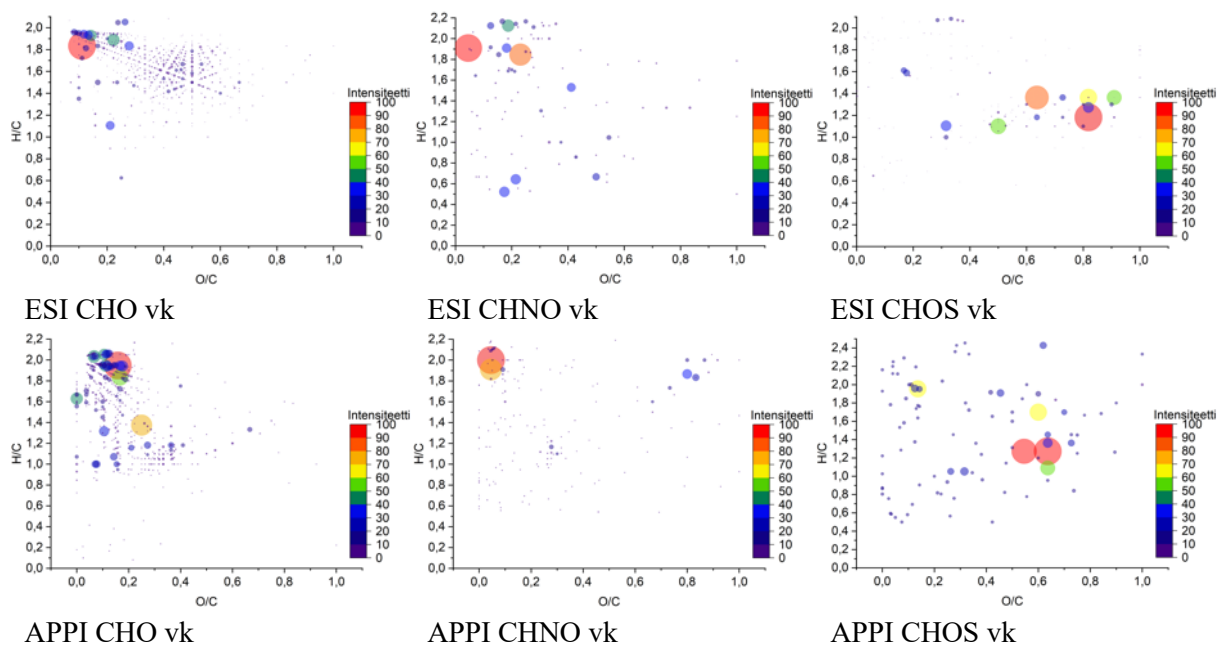


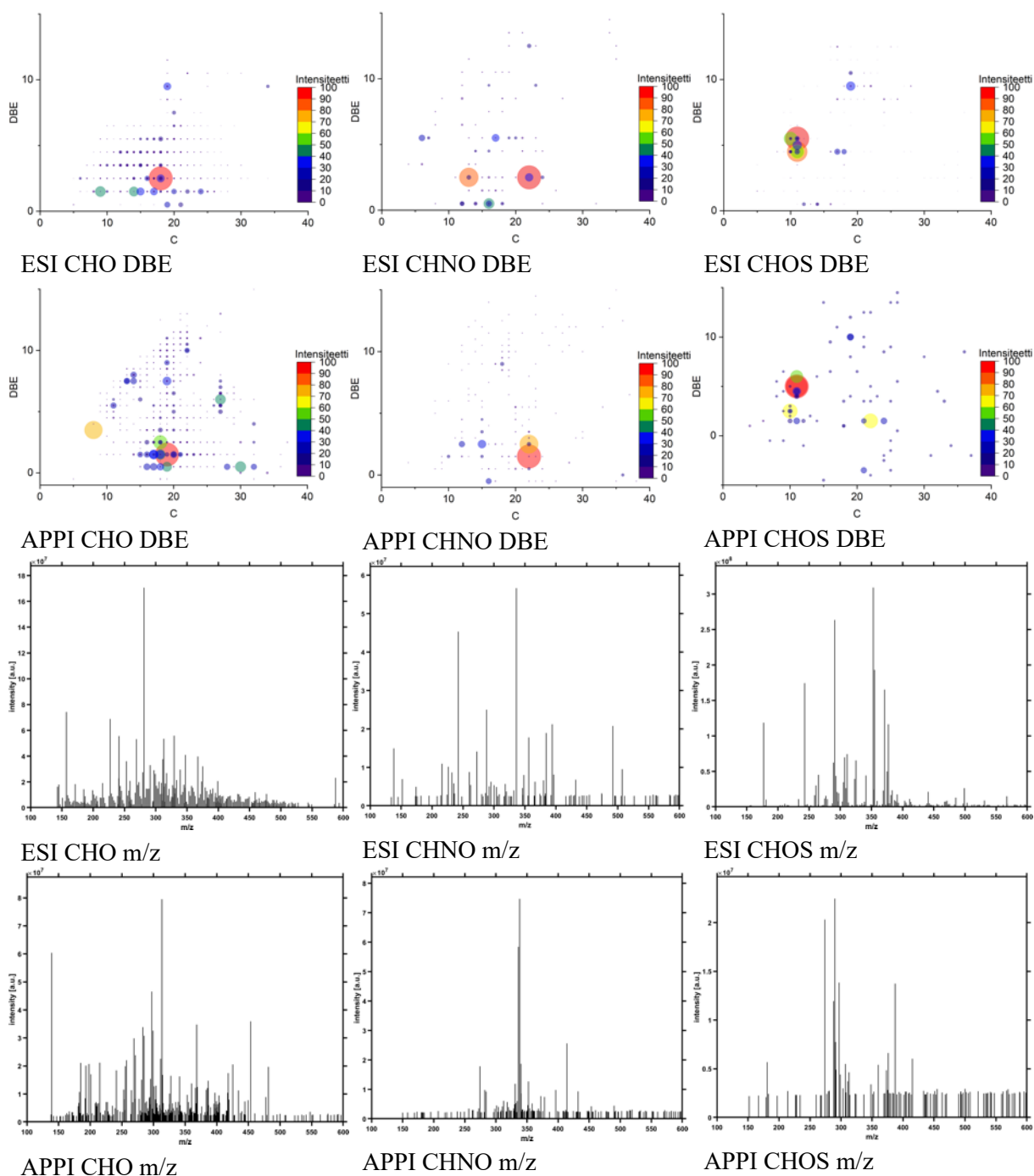
Liite 2. Näytteen 7 MS data.



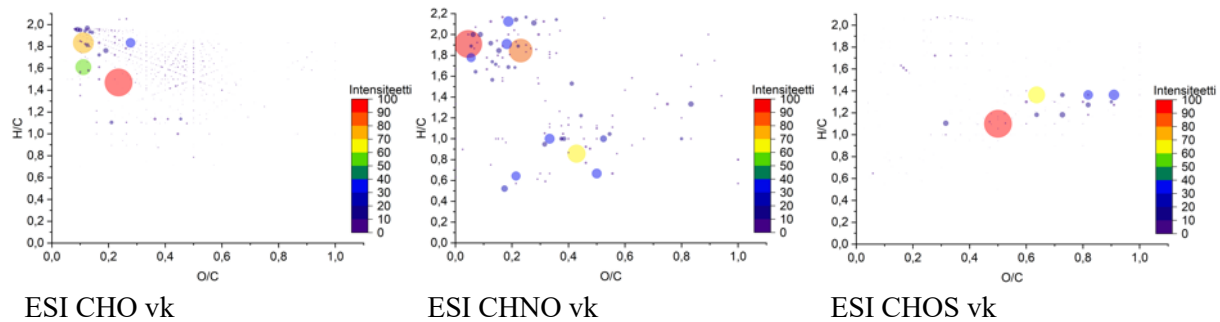


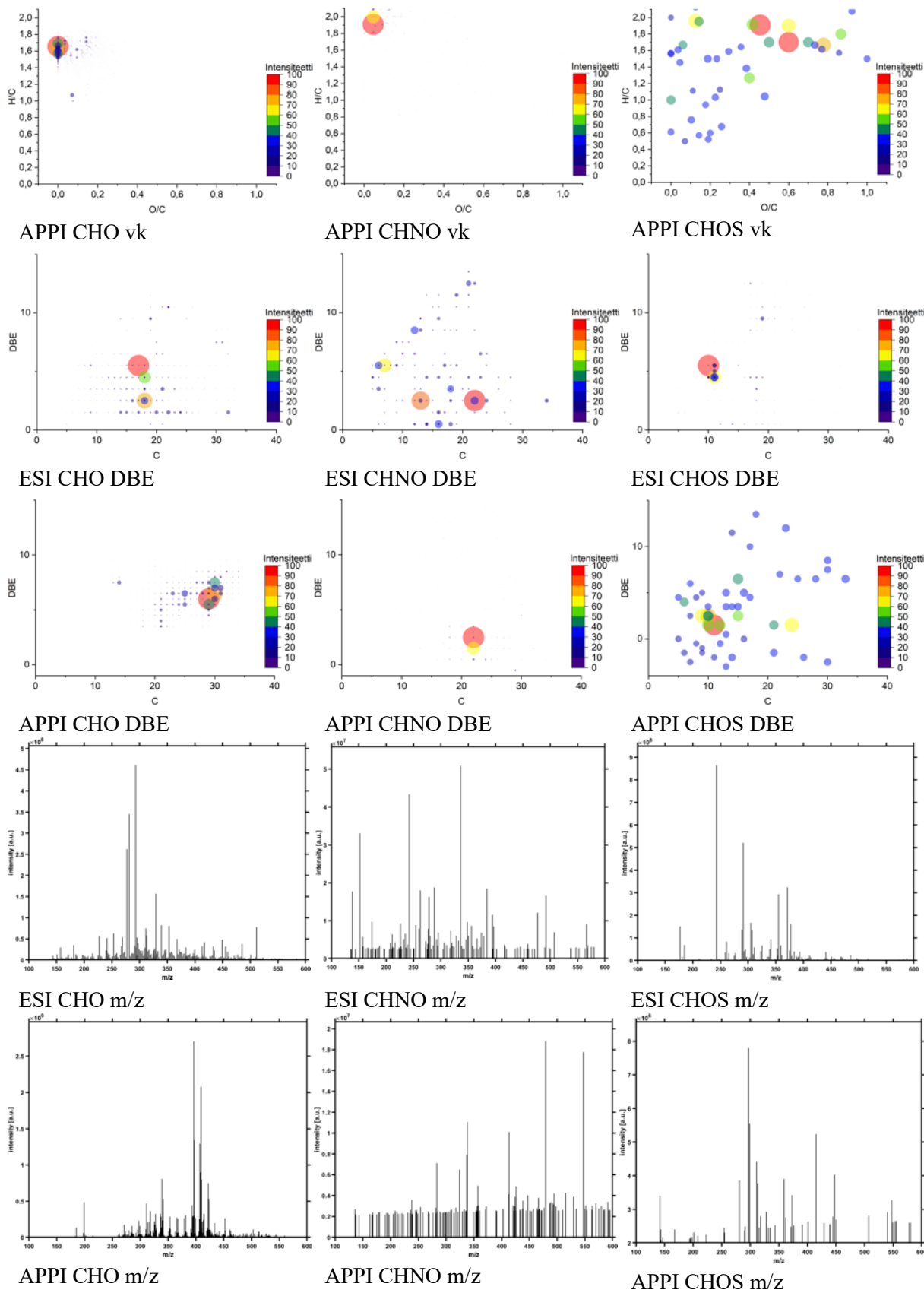
Liite 3. Näytteen 8 MS data.



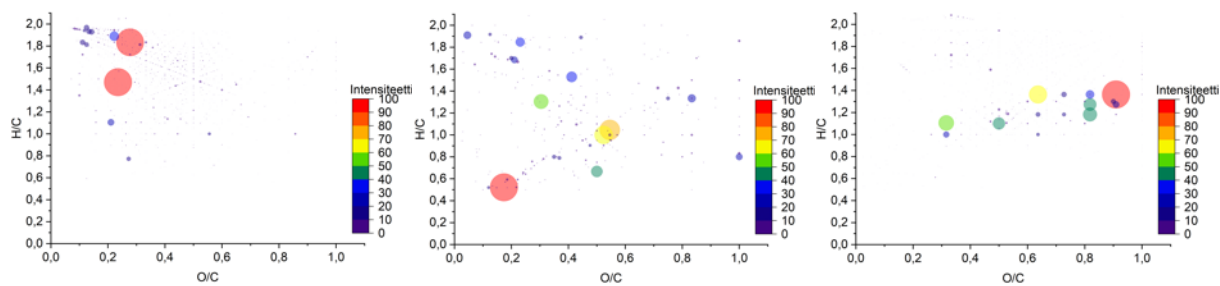


Liite 4. Näytteen 9 MS data.

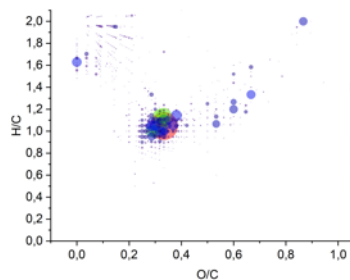




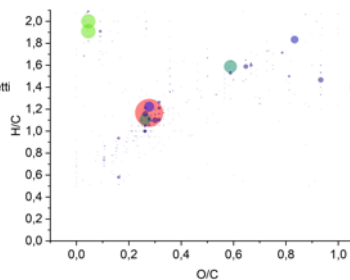
Liite 5. Näytteen 10 MS data.



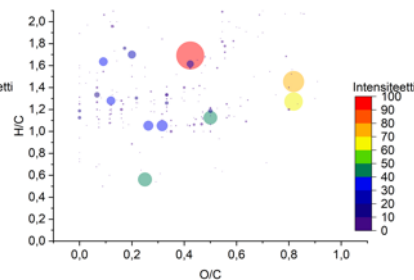
ESI CHO vk



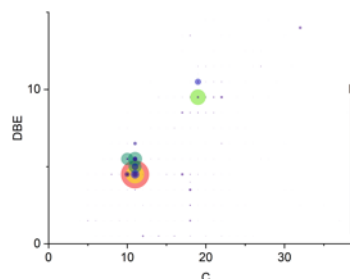
ESI CHNO vk



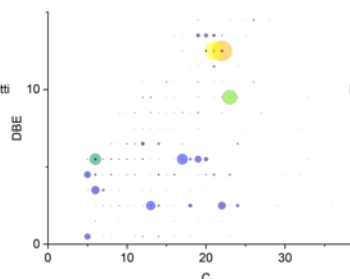
ESI CHOS vk



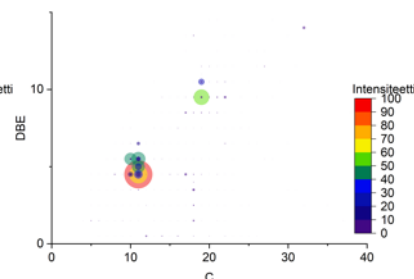
APPI CHO vk



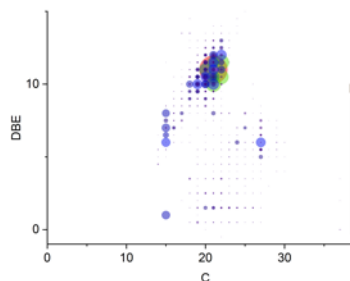
APPI CHNO vk



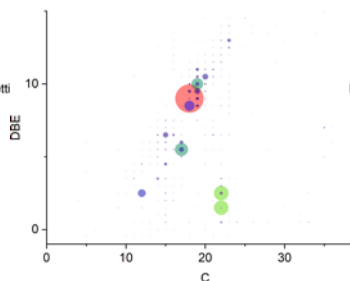
APPI CHOS vk



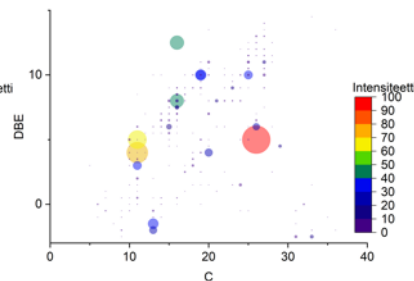
ESI CHO DBE



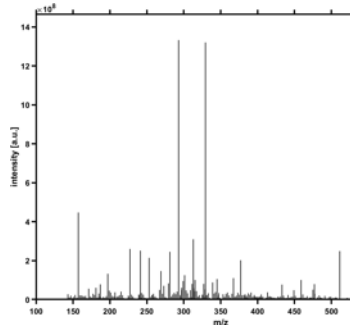
ESI CHNO DBE



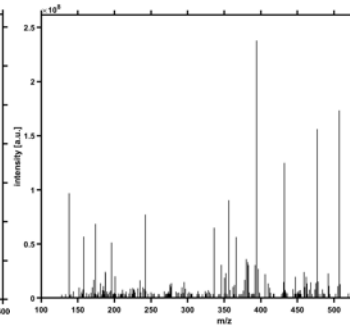
ESI CHOS DBE



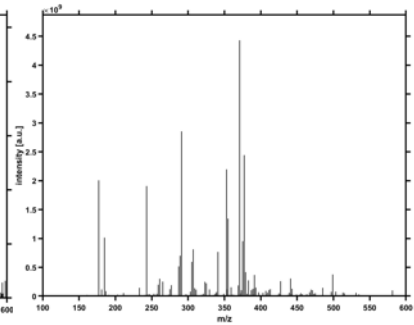
APPI CHO DBE



APPI CHNO DBE



APPI CHOS DBE



ESI CHO m/z

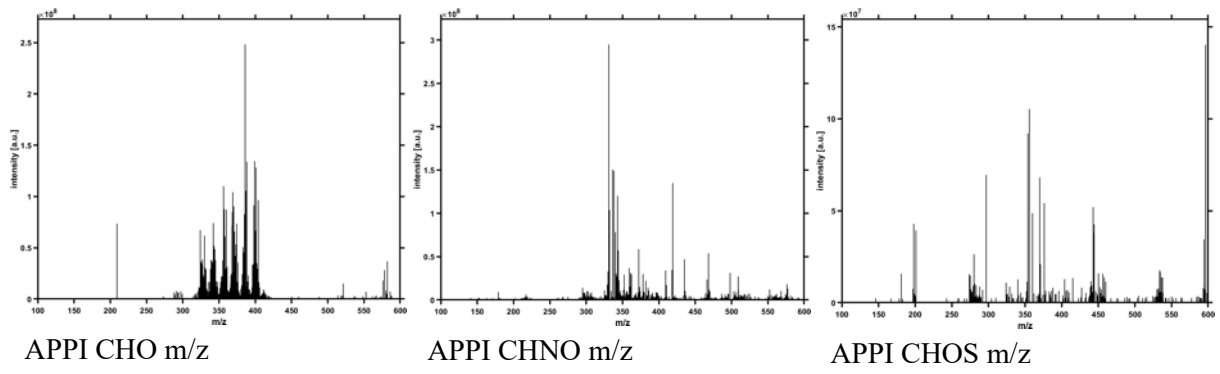


ESI CHNO m/z

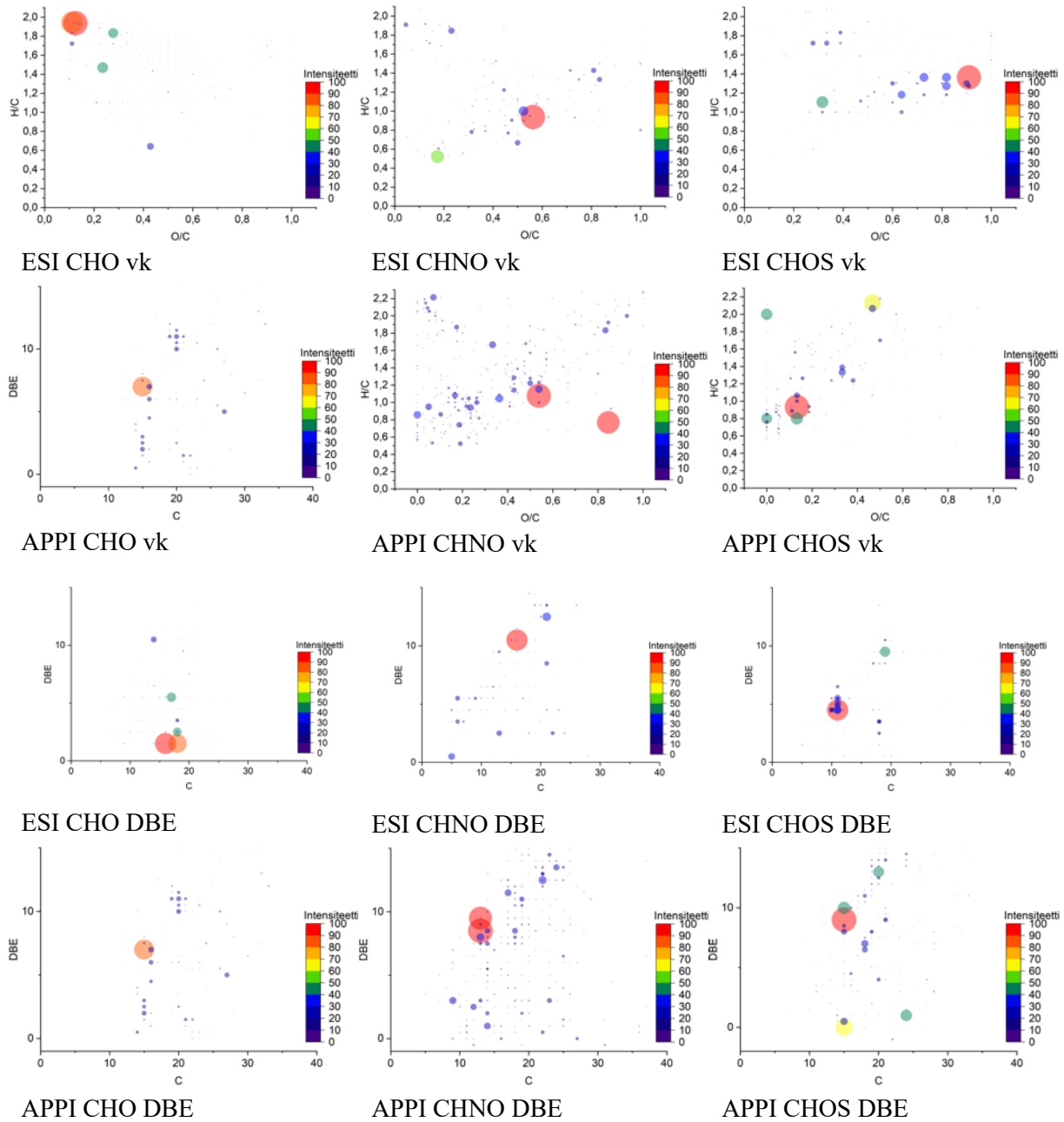


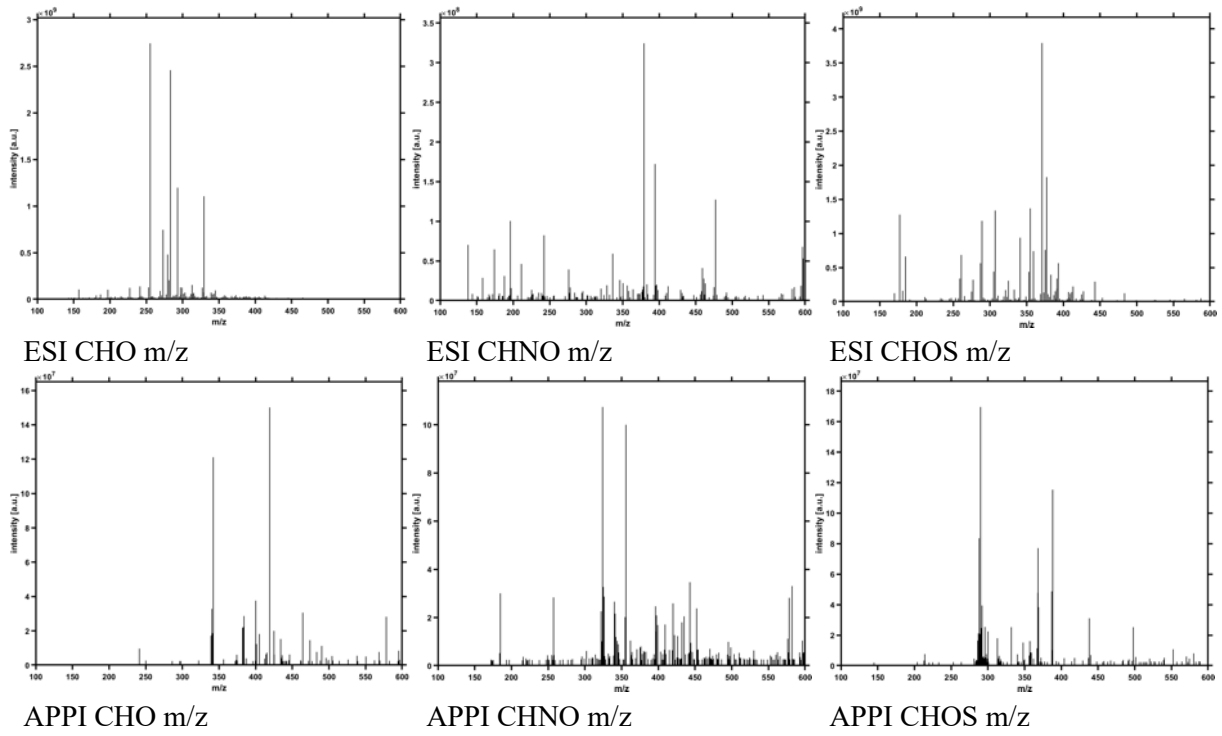
ESI CHOS m/z



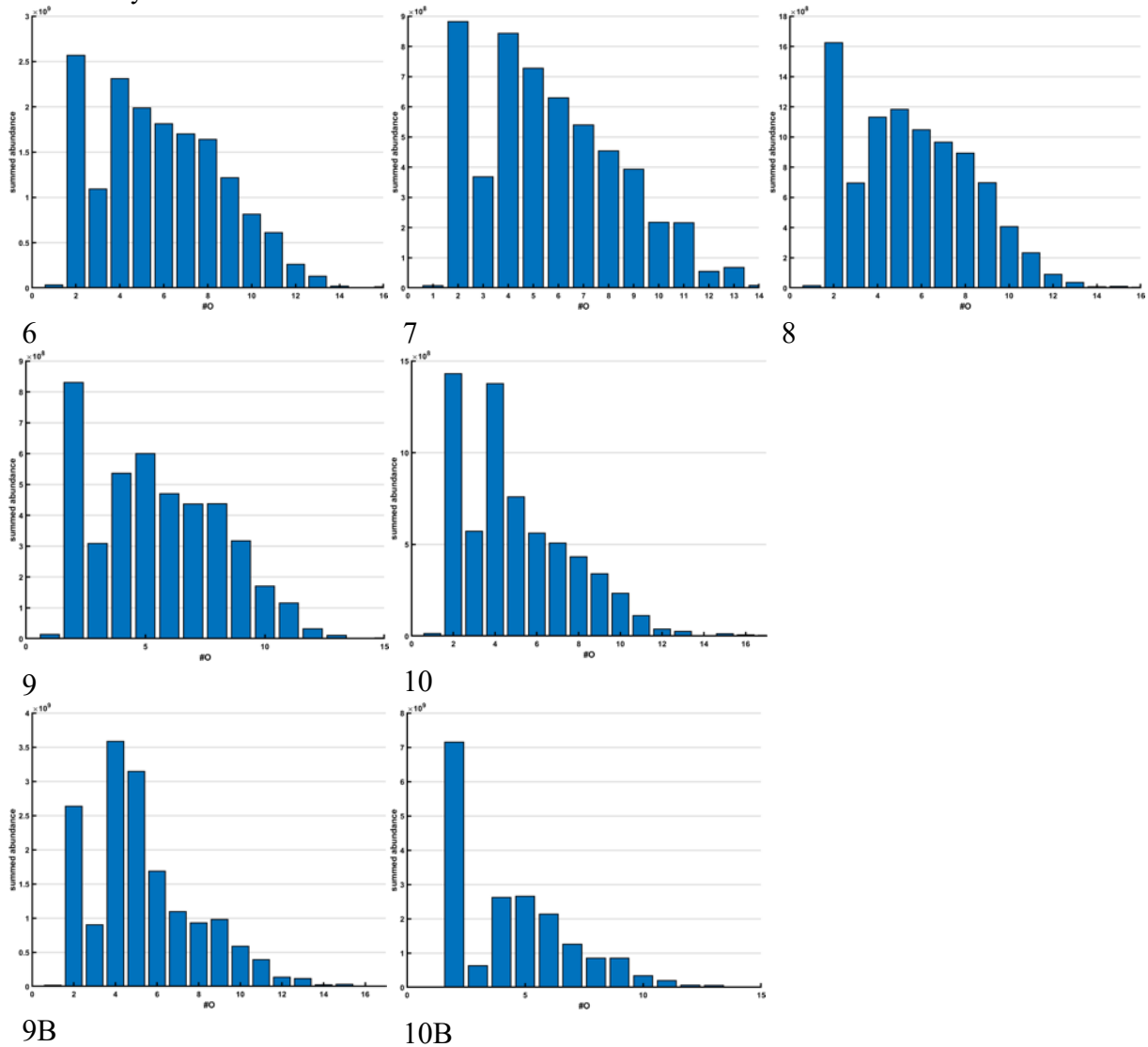


Liite 6. Näytteen 9B MS data.

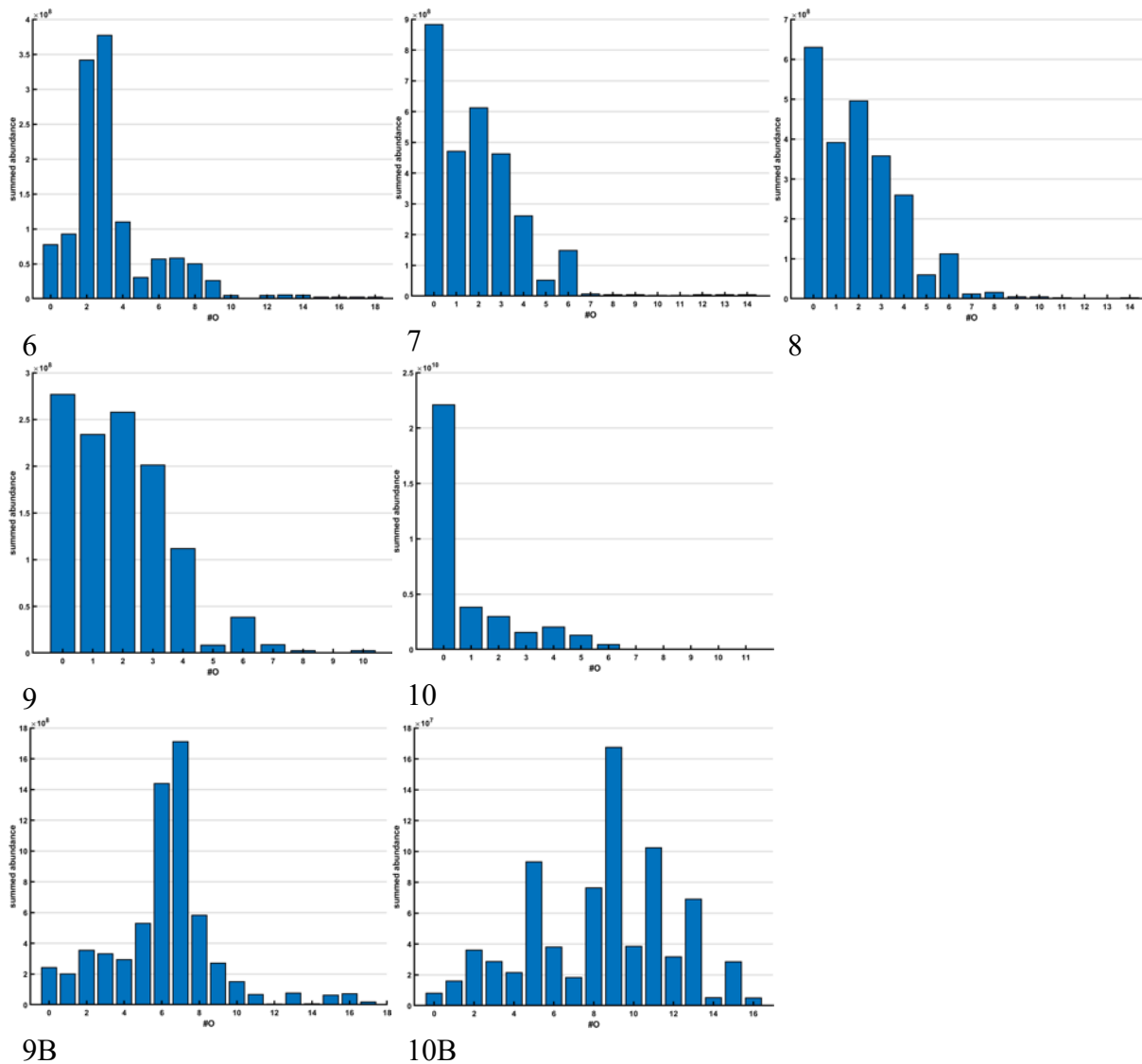




Liite 7. Näytteen 10B MS data.



Liite 8. ESI-spektrien happiluokat.



Liite 9. APPI-spektrien happiluokat.