

# Vedenalaisen puuaineksen ekotoksikologisten vaikutusten arviointi: kirjallisuuskatsaus

6.9.2022

Markus Soimasuo  
*Ympäristötutkimus Biomark Oy*

Kari-Matti Vuori  
*Suomen ympäristökeskus*

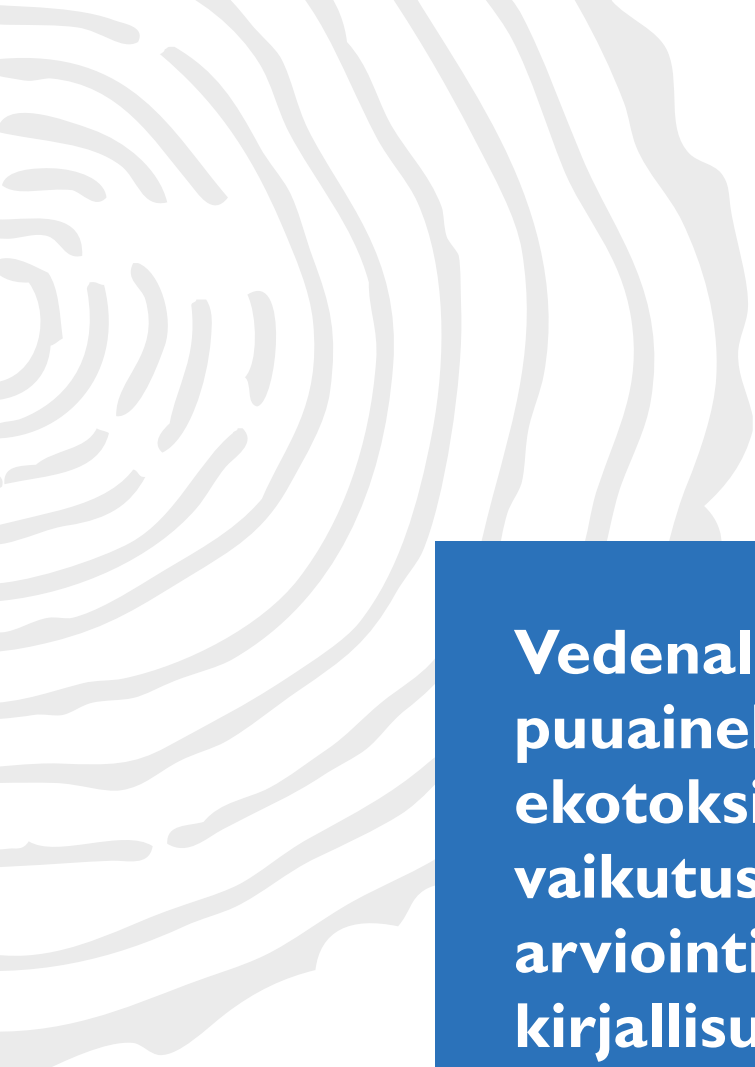
---



# PUUVALUVESI







**Vedenalaisen  
puuaineksen  
ekotoksikologisten  
vaikutusten  
arviointi:  
kirjallisuuskatsaus**


6.9.2022

Markus Soimasuo  
*Ympäristötutkimus Biomark Oy*

Kari-Matti Vuori  
*Suomen ympäristökeskus*

---





Vedenalaisen puuaineksen ekotoksikologisten vaikutusten arviointi: kirjallisuuskatsaus

Kirjoittajat: Markus Soimasuo, Ympäristötutkimus Biomark Oy  
Kari-Matti Vuori, Suomen ympäristökeskus

Puupuhdistamojen valuma-alueen pilotointi maa- ja metsätalouden vesienhallinnassa (PuuValuVesi)-hankkeen rahoittajina ovat toimineet: Pohjois-Pohjanmaan ELY-keskus, Maa- ja metsätalousministeriön Maa- ja metsätalouden vesienhallinnan rahoitusohjelma, Maa- ja vesitekniiikan tuki ry ja Suomen ympäristökeskus

Kansikuva: Kari-Matti Vuori  
Sisäsivujen kuvat: kuvaajatieto kuvien yhteydessä  
Taitto: Marja Vierimaa

Julkaisu on saatavana internetistä: Puupuhdistamojen valuma-alueen pilotointi maa- ja metsätalouden vesienhallinnassa (PuuValuVesi)-hankkeen sivulta [www.syke.fi/hankkeet/puuvaluvesi](http://www.syke.fi/hankkeet/puuvaluvesi)

Julkaisuvuosi: 2022



Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus



Ympäristöministeriö  
Miljöministeriet  
Ministry of the Environment



Maa- ja metsätalousministeriö  
Jord- och skogsbruksministeriet





# Sisällysluettelo

## OSA I

### Vedenalainen puuaines

#### Puuaineksen komponentit ja aineksen hajoaminen vedessä ..... 5

##### 1 Taustaa..... 6

##### 2 Puut – esiintyminen Suomessa ..... 7

##### 3 Elävä puu – puun perusrakenne..... 8

##### 4 Puun kemialliset komponentit..... 12

##### 5 Puun rakennekomponentit..... 15

##### 6 Puun uuteaineet ..... 18

##### 7 Puun rakenteen hajoaminen vedessä ..... 26

#### Kirjallisuus ..... 31

## OSA II

### Vedenalainen puuaines

#### Puukomponenttien vesistövaikutukset..... 37

##### 1 Taustaa..... 38

##### 2 Puu metsässä ja vedessä..... 40

##### 3 Puun käyttö ..... 41

##### 4 Puuperäiset suoto-, hule- ja jätevedet sekä niiden mahdolliset biovaikutukset ..... 43

##### 5 Puuaineksen akvaattinen biotestaus ja riskinarviointi ..... 52

##### 6 Yhteenveto..... 55

#### Kirjallisuus ..... 56





# OSA I

## Vedenalainen puuaines

Puuaineksen komponentit  
ja aineksen hajoaminen  
vedessä





*Talkooväki rakentamassa puupuhdistamoja kenttäsaahan jätepuusta Taipalsaaren Makkaralammen ojalla.*



## Taustaa

Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) hankkeessa ”Puupohjaisilla uusilla materiaaleilla tehoa metsätalouden vesiensuojeluun ja vesistökuunnostuksiin (PuuMaVesi)” oli tavoitteena kehittää uusi, puuainesta hyödyntävä vesistönsuojelumenetelmä erityisesti suometsätalouden tarpeisiin. Vuosina 2018–2020 aikana toteutetussa hankkeessa tutkittiin vedenalaisten puurakenteiden toimivuutta kunnostusojitusten valumavesien puhdistuksessa. Menetelmässä hakkuutähteitä ja pienpuuta asetettiin metsäojiin ja laskeutusaltaisiin, tarkoituksena vähentää eroosiota, puhdistaa vettä, lisätä vesiluonnon monimuotoisuutta ja parantaa kalakantojen tilaa (Salmelin ym. 2020, Vuori ym. 2021). Toisaalta puuaineksesta tiedetään liukenevan veteen sen laatua mahdollisesti heikentäviä, happea kuluttavia, happamuutta tai ekotoksisuutta lisääviä yhdisteitä. Näitä ovat esimerkiksi puun polymeeriset ainekset, selluloosa, hemiselluloosa, ligniini sekä uuteaineet, kuten fenoliset aineet, hartsihapot ja terpeenit (Vuori ym. 2021).

Tämän kirjallisuuskatsauksen tarkoituksena on tunnistaa tarkemmin vedenalaisen puuaineksen mahdollisia haittavaikutuksia eliöstölle sekä arvioida niiden luonnetta ja todennäköisyyttä niissä käytännön tilanteissa, joita puupuhdistamorakenteissa on toteutettu. Katsaus jakautuu kahteen osioon: 1) Vedenalainen puuaines - Puuaineksen komponentit ja aineksen hajoaminen vedessä 2) Vedenalainen puuaines – Ekotoksisuus. Pohjustuksena aiheeseen raportissa käsitellään lyhyesti myös puun yleistä rakennetta, puusoluja ja -solukkoja sekä niiden tehtäviä. Katsaus palvelee ”PuuMaVesi”-hankkeen jatkohankkeena vuonna 2021 käynnistyneen ”Puupuhdistamojen valuma-alueen pilotointi maa- ja metsätalouden vesienhallinnassa (PuuValuVesi)” -hankkeen tarpeita ([https://www.syke.fi/fi-FI/Tutkimus\\_\\_kehittaminen/Tutkimus\\_ja\\_kehittamishankkeet/Hankkeet/PuuValuVesihanke](https://www.syke.fi/fi-FI/Tutkimus__kehittaminen/Tutkimus_ja_kehittamishankkeet/Hankkeet/PuuValuVesihanke)).





*Puun päällyskasvustoa uppotukin pinnalla Pien-Saimaalla.*

## 2

# Puut – esiintyminen Suomessa

Putkilokasveihin (Tracheophyta) kuuluvat puut (siemenkasvit, Spermaphytae) jaetaan kahteen ryhmään, havupuihin (coniferous woods, gymnosperms) ja lehtipuihin (deciduous trees, angiosperms) (Alén 2000, Nisula 2018). Edellä mainituista ryhmistä käytetään eri yhteyksissä englanninkielisiä nimityksiä ”softwood” (havupuut) ja ”hardwood” (lehtipuut) (Alén 2011a). Yleisnimityksiä ”hardwood” ja ”softwood” ei kuitenkaan voi käyttää yksinomaan kovuuden mittana, koska havu- ja lehtipuiden keskimääräisten ominaispainojen välillä esiintyy huomattavaa päällekkäisyyttä; eräät havupuut ovat melko kovia ja jotkut lehtipuut ovat suhteellisen pehmeitä. Kuitenkin puuaineksen tiheys vaikuttaa merkittävästi puuaineksen ominaisuuksiin (myös rakenteissa). Suomalaisista puulajeista kevyitä (300–450 kg m<sup>3</sup>) ovat mm. kuusi, mänty, pihdat, haapa, lehmus ja tervaleppä, muiden puulajien kuullessa keskiraskaiden (450–600 kg m<sup>3</sup>) (huom. ns. kuiva-tuoretiheys) (Saranpää 1997).

Suomessa esiintyy luontaisesti noin 30 puulajia, joista suurin osa on lehtipuita. Havupuita on neljä lajia: mänty, kuusi, kataja ja Ahvenanmaalla kasvava euroopanmarjakuusi, joista jälkimmäiset jäävät usein pensasmaisiksi. Suomen metsien valtapuulajeja ovat kuusi, mänty, hieskoivu ja Suomen kansallispuu, rauduskoivu. Edellä mainitut lajit kasvavat yleisinä koko massa, lukuun ottamatta pohjoisinta Lappia. Tunturien rinteillä kasvaa hieskoivun alalajia, tunturikoivua. Haapa ja harmaaleppä sekä usein monirunkoisina kasvavat raika, tuomi ja pihlaja ovat koivun lisäksi yleisimmät lehtipuulajit. Tervaleppää, lehmusta ja vaahteraa kasvaa Etelä- ja Keski-Suomessa ja tammea eteläisimmässä Suomessa. Kotimaisten puulajien lisäksi Suomessa kasvatetaan monia puulajeja, jotka eivät luontaisesti kuulu Suomen luontoon (Luke, <https://www.luke.fi/tietoa-luonnonvaroista/metsa/puulajit/>).





Kuva: Kari-Matti Vuori

*Latvuspuun keruuta purokunnostusta varten Kirkkonummen Juusjärvellä.*

3

## Elävä puu – puun perusrakenne

Puiden makroskooppinen, silmällä havaittava rakenne poikkeaa sekä havu- ja lehtipuiden että näihin ryhmiin kuuluvien lajien välillä, mutta puiden välillä on yhteisiä perusrakenteita. Puun ydin (core, pith) on puun ensimmäisen vuoden aikana muodostunut solukko, jonka mekaaninen lujuus on pienempi kuin sitä ympäröivän puuai-

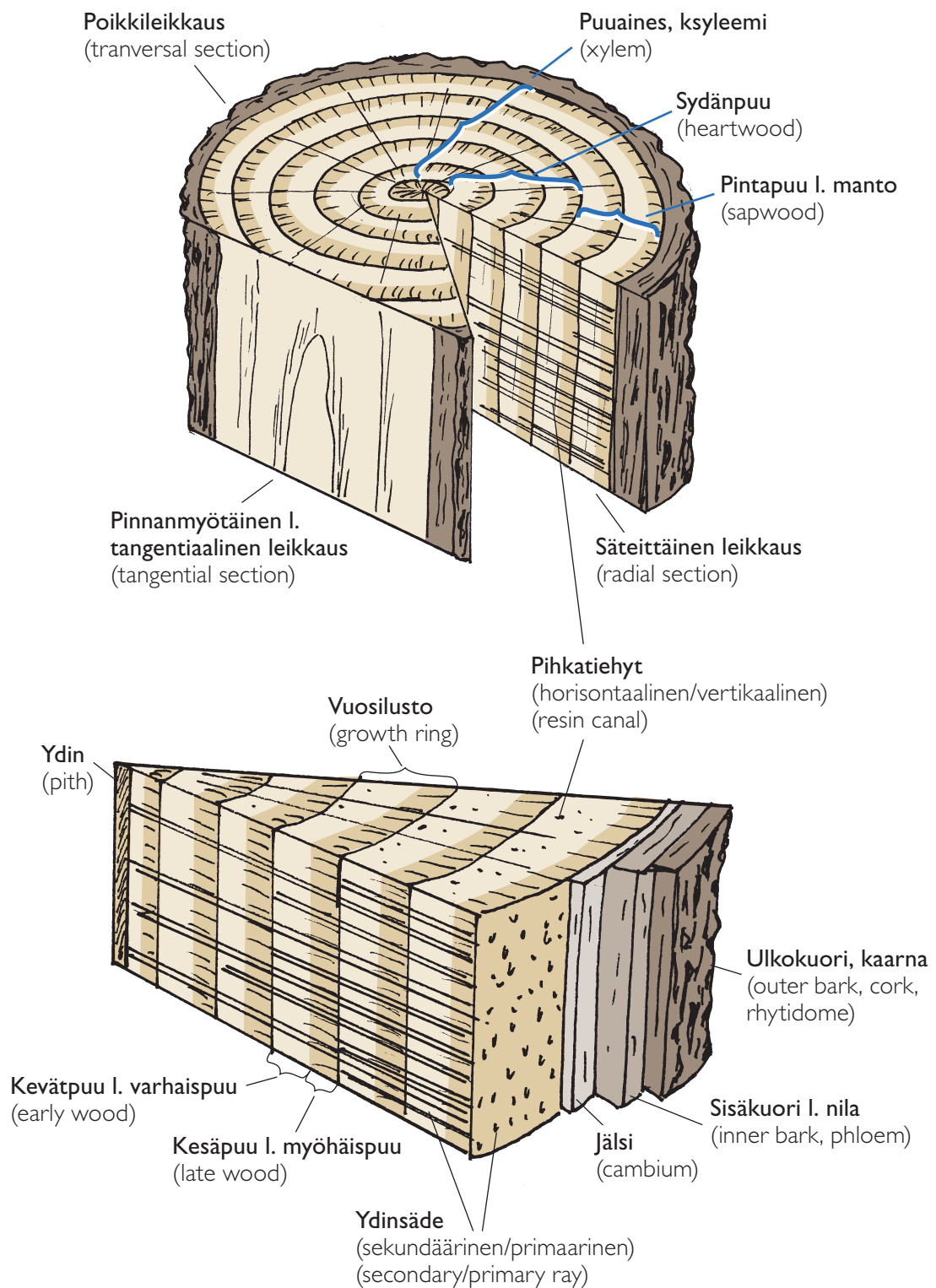


neksen ja sen väri on yleensä tummempi. Puun ensimmäisiä vuosilustoja nimitetään myös nuorpuuksi. Puuaines, ksyleemi (xylem) jaetaan sydänpuuhun (heartwood) ja pintapuuhun, mantoon (sapwood). Pintapuun ulkokerroksessa on ohut solukerros, jälsi (cambium), jossa tapahtuu puusolujen jakaantuminen, paksuuskasvu (sekundäärinen kasvu). Sisemmässä kuoressa on nila (inner bark, phloem), jossa johtosolukon osassa kuljetetaan orgaanisia aineita, erityisesti yhteyttämistuotteita lehdistä muualle puuhun. Lisäksi kuoreen kuuluu ulkokuori (outer bark, cork, rhytidome). Puun primaarikasvu tapahtuu silmuissa ja juurien kärjissä. Puun sisällä on myös sekundäärisiä ja primäärisiä ydinsäteitä (secondary and primary ray). Useissa havupuissa on lisäksi horisontaalisia ja vertikaalisia pihkatiehyitä (resin canal) (Fengel 1970, Kampe ja Magel 2013, Alen 2000, Krahmer ja Côté 1963, Nisula 2018). Puumateriaali on anisotrooppinen eli sen rakenne riippuu suunnasta. Siksi puun rakenne voidaan makroskooppisesti nähdä vain tarkastelemalla rakenteita eri suunnilta, jolloin poikkitaistason lisäksi tarkastellaan myös säteittäistä ja tangentiaalista tasoa (Kuva 1).

Pintapuu on puun rungon fysiologisesti aktiivinen osa, joka toimii ravinteiden varastopaikkana sekä veden ja mineraalien kuljetuksessa juurista ylöspäin. Suurin osa pintapuun solukosta muodostuu kuolleesta solukosta, mutta osittain myös elävistä parenkyymisolusta. Sydänpuu on kuollutta solukkoa, jossa mm. tärkkelys ja rasvat on käytetty sydänpuun sisältämien yhdisteiden, esimerkiksi sekundaarimetaboliittien tuottamiseen (Fengel 1970, Kampe ja Magel 2013). Sydänpuun rakennemuutokset aiheuttavat, että veden kulku pääosin estyy. Sekä lignifikaatio (puutuminen) että korkea fenolipitoisuus vähentävät edelleen veden kulkeutumista, lisäten samalla puuaineksen lujuutta havupuilla. Sydänpuun rakenne ja ainesosat suojaavat puuta myös sitä tuhoavilta mikro-organismeilta ja hyönteisiltä (Krahmer ja Côté 1963, Nisula 2018).

Erytisesti havupuissa nähdään selkeät vuosilustot, joissa vaaleampi osa on kasvukauden alussa muodostuva kevätpuu eli varhaispuu (early wood) erottuen ohutseinäisten ja suurionteloisten solujen vuoksi. Tummempina erottuu kesäpuu eli myöhäispuu (late wood), jossa solut ovat paksuseinäisiä ja läpimitaltaan pienempiä. Lehtipuiden kevätpuun huokoisuus näkyy selvemmin kehäputkiloisissa puissa, joissa se erottuu paljain silmin karkeiden putkilorakenteiden ansiosta (esim. tammen poikkipinnassa). Tammen lisäksi kehäputkiloisia puita ovat jalava ja saarni. Muut lehtipuut ja kaikki havupuut ovat hajaputkiloisia, eli putkilot jakautuvat enemmän tai vähemmän tasaisesti puun poikkileikkauksen kaikkiin osiin (Saranpää 1997, Wiedenhoef 2010).

Puu koostuu erikokoisista ja muotoisista soluista. Solujen pääasiallisina tehtävinä on kuljettaa nesteitä, varastoida ravintoaineita sekä antaa puulle tukea ja mekaanista lujuutta. Nesteitä kuljettavat ja puuta tukevat solut ovat vedellä ja ilmalla täyttyneitä kuolleita soluja. Solujen muodon perusteella puusolut voidaan jakaa prosenkyymisoluihin (suippusolut, trakeidit), jotka ovat muodoltaan pitkiä, suippopäisiä soluja. Vastaavasti parenkyymisolut (tylppysolut) ovat suhteellisen lyhyitä, ”tiilenmuotoisia” soluja. Havupuut sisältävät vähemmän erilaisia soluja kuin lehtipuut. Trakeidit kuljettavat nesteitä vertikaalisesti ja ydinsädesolut kuljettavat nesteitä horisontaalisesti



**Kuva 1.** Puun rungon rakenne poikkileikkauksesta sekä säteittäisestä ja pinnanmukaisesta I. tangentiaalisesta leikkauksesta nähtynä. (Huom. kuvat ovat kaavamaisia, jolloin rakenteita ei luonnollisessa puussa havaita välttämättä kaavamaisen kuvauksen mukaisesti ja mm. säännöllisiä pihkatiehyitä esiintyy vain eräissä havupuissa, ml. kuusi ja mänty. Lisäksi sydän- ja pintapuun erottuminen ei ole myöskään aina selvää ja havu- ja lehtipuiden rakenne poikkeaa toisistaan).

ja varastoivat ravintoaineita. Havupuissa epiteeliset parenkymisolut muodostavat myös horisontaalisia ja vertikaalisia pihkatiehyitä. Lehtipuiden soluista kuidut ja puusyyt toimivat mekaanisena tukena, putkilot nesteenkuljetuksessa ja pitkittäistylppysolut sekä ydinsädetylppysolut varastosoluina. Nesteiden kulun mahdollistamiseksi puiden solut ovat yhteydessä toisiinsa huokosten kautta (Wiedenhoeft 2010, Alén 2000, Nisula 2018). Taulukossa I on esitetty havu- ja lehtipuiden solutyypit, niiden orientaatio, pääasiallinen tehtävä, tilavuusosuus ksyleemistä sekä solujen pituus ja leveys (Alén 2000).

**Taulukko I.** Havu- ja lehtipuiden solutyypit, niiden orientaatio, pääasiallinen toiminta, til-% -osuus ksyleemistä sekä solujen pituus ja leveys (arvot ovat keskimääräisiä) (Alén 2000).

Solutyyppi	Orientaatio <sup>1)</sup>	Pääasiallinen tehtävä <sup>2)</sup>	Tilavuus-% ksyleemistä	Pituus <sup>2)</sup> mm	Leveys µm
<b>Havupuut</b>					
Trakeidit (kuidut)	v	mekaaninen tuki, nesteiden kuljetus	90	1,4–6,0	20–50
Ydinsäteen trakeidit	h	nesteiden kuljetus säteen suunnassa	< 5	0,01–0,16	2–50
Ydinsäteen tylppysolut (parenkymmi)	h	ravintoaineiden varastointi, kuljetus	< 10	0,01–0,16	2–50
Epiteeliparenkymmi	v, h	hartsin syntetisointi	< 1	0,01–0,16	2–50
<b>Lehtipuut</b>					
Kuidut ja puusyyt	v	mekaaninen tuki	55	0,4–1,6	10–40
Putkilot	v	nesteiden kuljetus	30	0,2–0,6	10–300
Pitkittäistylppysolut	v	varastointi	< 5	< 0,1	< 30
Ydinsäteen tylppysolut	h	varastointi	15	< 0,1	< 30

<sup>1)</sup> v = vertikaalinen, h = horisontaalinen

<sup>2)</sup> pituusalue, vaihtelee puulajeittain.



## 4

# Puun kemialliset komponentit

Puun kuiva-aine koostuu suuri- ja pienimolekyylisestä aineksesta, jossa pääkomponentteina ovat makromolekyyliset, polymeeriset aineet eli selluloosa (40–45 % kuiva-aineesta), hemiselluloosat (25–35%) ja ligniini (20–30 %). Edellä mainitut makromolekyylit ovat puun keskeiset rakenteelliset komponentit. Koostumukseen vaikuttavat mm. puulaji, puun ikä, kasvuolosuhteet ja puun osa. Muita puussa esiintyviä makromolekyylejä ovat mm. pektiinit, tärkkelys ja eräät proteiinit. Pienimolekyyliseen ainekseen kuuluvat uuteaineet, eräät vesiliukoiset aineet sekä epäorgaaniset aineet (Sjöström 1993, Alén 2011a) (Taulukko 2). Kokonaisuudessaan suuren molekyylimassan aineet muodostavat noin 95 % puun kuiva-aineesta ja pienen molekyylimassan ainekset vastaavasti 5 %. Puun kemiallisten komponenttien yleinen luokitus ja pitoisuus (% kuiva-aineesta) on esitetty kaaviossa 1 (Alén 2011a).

Esimerkkinä ainesosien määrän eroista puulajien välillä on vertailu männyn (*Pinus sylvestris*) ja rauduskoivun (*Betula pendula*) välillä. Keskimääräisesti havupuussa ligniinin osuus on korkeampi (mänty 25–30 % kuiva-aineesta, koivu 20–25 %) ja hemiselluloosan vastaavasti alhaisempi koivuun verrattuna (mänty 25–30 %, koivu 30–35 %) (Alén 2011a). Selluloosan ja muiden puun komponenttien, pääosin uuteaineiden osuus on verraten samansuuruinen. Myös kevät- ja kesäpuun sekä normaali- ja reaktiopuun koostumuksissa voidaan havaita eroavaisuuksia. Kuori sekä lehdet ja neulaset sisältävät lähes samat aineryhmät kuin puuaines, mutta niissä kyseisten ainesosien pitoisuudet ovat erilaisia.

Esimerkkinä alkuaineiden pitoisuudesta puuaineksessa on männyn sahanpurussa, männyn kuoressa sekä hakkuutähteessä olevat C:H:O:N:muut alkuainepitoisuudet (% kuiva-aineesta):

- puuaines: 51,0 : 6,0 : 42,8 : 0,1 : 0,1
- kuori: 52,5 : 5,7 : 39,6 : 0,4 : 1,8
- hakkuutähde: 51,3 : 6,1 : 40,8 : 0,4 : 1,4 (Alakangas 2000).

*PuuMaVesi-hankkeen saavikokeissa havaittiin puun uuteaineiden aiheuttavan nopeita vedenlaatumuutoksia.*





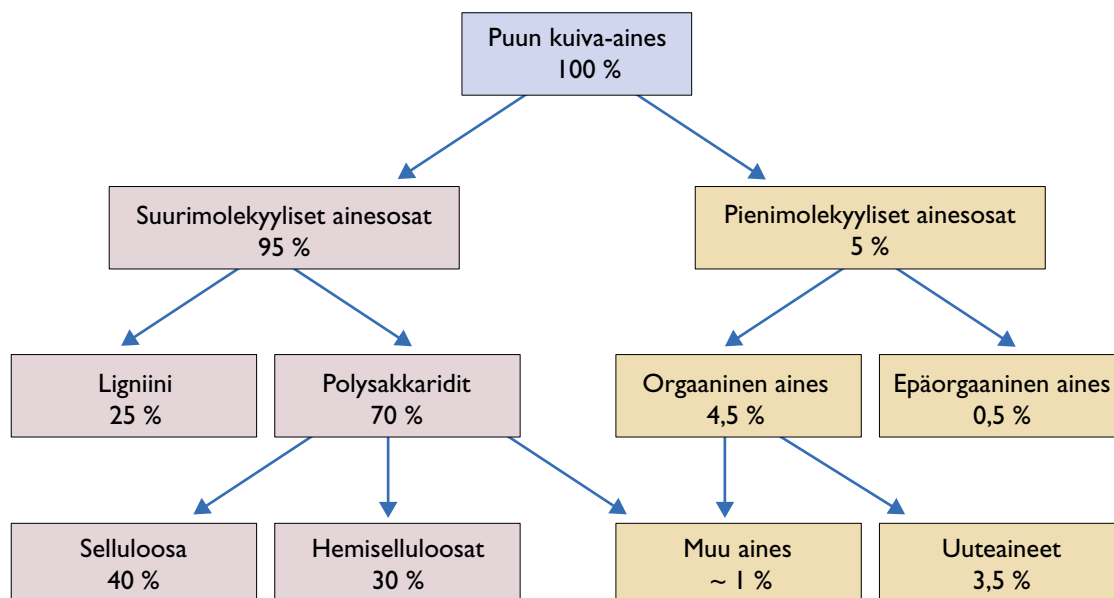


**Taulukko 2.** Keskimääräinen runko- ja kuoripuun kemiallinen koostumus (% kuiva-aineesta) (Alén 2011a).

Puun eri osissa esiintyvät komponentit (% kuiva-aineesta)	Puu	Kuori <sup>1)</sup>
Selluloosa	40–45	20–30
Hemiselluloosat	25–35	10–15
Ligniini	20–30	10–25
Uuteaineet	3–4	5–20
Muu orgaaninen aines	n. l	5–20 <sup>2)</sup>
Epäorgaaninen aines	<0,5	2–5

<sup>1)</sup> vaihtelee puulajeittain

<sup>2)</sup> sisältää pääosin suberiinia (2–8 %), polyfenoleita (2–7 %), proteiineja ja tärkkelystä (1–5 %).



**Kaavio 1.** Puukomponenttien kemiallinen luokitus ja pitoisuus-% kuiva-aineena (Alén 2011a).





Kuva: Kari-Matti Vuori

*Aihkimänty Simojoen  
Martimoavalla.*

5

## Puun rakennekomponentit

### Selluloosa

Selluloosa, polysakkaridi, on putkilokasvien soluseinän pääkomponentti. Selluloosamolekyylit ovat lineaarisia homopolysakkarideja, joiden runko muodostuu  $\beta$ -D-glukopyranoosiyksiköistä sitoutuen toisiinsa (1 $\rightarrow$ 4)-glykosididoksien avulla. Glukaanimolekyylit ovat lineaarisia, mutta muodostavat vetysidoksia ja van der Waalsin voimin molekyylinsäisiä sidoksia ja sidoksia viereisten molekyylin kanssa, joista yhdessä muodostuu mikrofibrillejä. Em. molekyylit sisältävät sekä järjestäytyneitä kiteisiä alueita että järjestäytymättömiä amorfisia alueita (Sjöström



1993). Selluloosamolekyylin polymerisaatioaste (Degree of polymerization, DP) on puussa 7 000 – 10 000 (vrt. puuvilla n. 15 000) ja siinä tavataan sekä pelkistäviä että ei-pelkistäviä pääteryhmiä. Selluloosan rakenteen vuoksi molekyyli on verraten inertti kemiallisen käsittelyn suhteen ja lisäksi se liukenee vain harvoihin liuottimiin. Vahvat hapot, vahvat emäkset, väkevät suolaliuokset ja eräät kompleksinmuodostajat voivat pilkkoa tai turvottaa selluloosaa (Alén 2000). Selluloosan liukoisuutta voidaan lisätä käsittelemällä sitä voimakkaalla alkalilla (NaOH, KOH). Voimakkaat hapot (esim. 72 p-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hajottavat selluloosan kiteistä rakennetta. Esimerkkinä ei-vesiliuoksellisesta selluloosan liuottimesta on litiumkloridi dimetyyliasetamidliuoksessa (LiCl/DMA). Selluloosa on hydrofiilistä, mutta veteen liukenematonta (Alén 2011b).

## Hemiselluloosat

Hemiselluloosat ovat heteropolysakkarideja, joiden polymerisaatioaste on yleisesti 100–200, joiden rakenneyksiköitä ovat mm.

- heksoosit (D-glukoosi, D-mannoosi, D-galaktoosi)
- pentoosit (D-ksyloosi, L-arabinoosi, D-arabinoosi)
- deoksiheksoosit (L-ramnoosi (6-deoksi-L-mannoosi), L-fukoosi (6-deoksi-L-galaktoosi))
- uronihapot, joita tosin on vain pieni määrä suhteessa muihin rakenneyksiköihin (4-O-metyyli-D-glukuronihappo, D-galakturonihappo, D-glukuronihappo).

Monet hemiselluloosat ovat rakenteeltaan haaroittuneita tai niillä on ainakin joitakin sivuryhmiä. Osittain tästä johtuen ne liukenevat emäkseen tai jopa veteen. Glukomannaani ja ksylaani ovat puussa esiintyvien hemiselluloosien pääryhmiä, joiden pääkomponentteina ovat glukoosi, ksyloosi, galaktoosi ja mannoosi (Sjöström 1993, Hakkila 1989, Alén 2000). Havu- ja lehtipuiden hemiselluloosat poikkeavat toisistaan monin tavoin, sekä hemiselluloosapitoisuuden osalta että yksittäisten hemiselluloosien osuuksien suhteen. Havupuissa on tyypillisesti enemmän mannoosia ja galaktoosia ja vähemmän ksyloosia ja (asetyloituja) hydroksyyliiryhmiä lehtipuihin verrattuna. Havupuiden hemiselluloosat ovat ensisijaisesti glukomannaani(t) (galaktoglukomannani(t) (15–20 % puun kuiva-aineesta) ja ksylaani (arabinoglukuronoksyylaani), 5–10 %). Lehtikuusella esiintyy sydänpuussa runsaasti (10–20 %) vesiliukoista arabinogalaktaania, jonka pitoisuus muissa puulajeissa on vähäinen, alle 1 %. Lehtipuun hemiselluloosan pääasialliset komponentit ovat ksylaani (glukuronoksyylaani(t) (20–30 %) ja glukomannaani (2–5 %) (Alén 2011a,b).

Puu sisältää edellä käsiteltyjen polysakkaridien lisäksi muita polysakkarideja, kuten tiettyjä glukaaneja ja galaktaaneja sekä pektiinejä. Pekiiniaines on primaarisen soluseinän pääkomponentti, esiintyen erityisesti solujen välilamellisissa. Kasvisolujen soluseinästä on eristetty myös mm. homogalakturnaania, ramnogalakturnaania ja ramnogalakturnaania (Alén 2011a,b).



## Ligniini

Ligniini on amorfinen polymeeri, jonka rakennekomponentteina/prekursoreina toimivat fenyylipropaaniyksiköt (C<sub>6</sub>C<sub>3</sub>-yksiköt). Polymerisaatioaste on havupuilla 75–100 (15 000 – 20 000 Da) ja lehtipuilla hieman matalampi. Muusta suurimolekyylisestä aineksesta poiketen ligniinien rakennekomponentit eivät ole systemaattisesti sitoutuneina toisiinsa. Luonnolliset ligniinit (native lignins) on yleisesti jaettu kolmeen ryhmään: havupuu-, lehtipuu- ja ruoholigniiniin. Ligniini sitoo puun kuidut toisiinsa ja lisää puun mekaanista lujuutta. Biosynteettisesti ligniinityypit syntyvät prekursoreista, joita ovat trans-koniferyylialkoholi, trans-sinapyylialkoholi ja trans-p-kumaryylialkoholi. Havupuissa esiintyvän guajasyyliligniinin prekursoreina ovat trans-koniferyylialkoholi (yli 90 %) ja trans-p-kumaryylialkoholi (alle 10 %). Syringyyliligniinin prekursorina on trans-sinapyylialkoholi. Lehtipuun ligniini sisältää yhtä paljon guajasyyli- (50 %) ja syringyylityypin (50%) ligniiniä, jolloin lehtipuiden ligniiniä kutsutaan guajasyyli-syringyyliligniiniksi (Sjöström 1993, Alén 2000).

Ligniini- ja hiilihydraattikomponenttien välillä on läheinen fysikaalis-kemiallinen yhteys. Tiedot ligniinin ja hiilihydraattien välisestä yhteydestä puun soluseinässä ovat teknisesti erittäin tärkeitä erityisesti, kun ligniini erotetaan puun polysakkarideista. Ligniinin ja hiilihydraattien välisten erilaisten sidosten luonne on erittäin monimutkainen, eikä sitä täysin ymmärretä. Nykyisen käsityksen mukaan ligniini on kemiallisesti sitoutunut ainakin osaan puun hemiselluloosamolekyyleistä. Ligniini-hiilihydraattikompleksin yhteydessä on käytetty termejä ”ligniini-polysakkaridikompleksi” (LPC) tai ”ligniini-hiilihydraattikompleksi” (LCC), joita käytetään kuvaamaan ligniinin ja hemiselluloosien kovalenttisesti sitoutuneita aggregaatteja. Kemiallisia sidoksia on ligniinin ja käytännössä kaikkien hemiselluloosa-ainesosien välillä ja ligniini on kovalenttisesti sitoutunut hemisellulooseihin bentsyyliesteri-, bentsyylietteri- tai fenyyliglykosididoksella (Alén 2011b).





## 6

## Puun uuteaineet

Uuteaineet muodostavat heterogeenisen, hyvin runsaslukuisen yksittäisiä aineita sisältävän ryhmän. Uuteaineet ovat pääasiassa pienimolekyylisiä solunulkoisia komponentteja, jotka voidaan erottaa puusta neutraaleilla, polaarilla tai ei-polaarisilla liuottimilla (Taylor 2002, Nascimento ym. 2013, Nisula 2018). Uuteaineet voidaan jakaa tai luokitella monella tavalla, paitsi niiden synteessin, rakenteen tai toiminnan mukaan, myös sen mukaisesti missä ne puuaineksessa esiintyvät.

Puun uuteaineiden kasvimorfologinen sijainti ja niiden pääasiallinen funktio on esitetty taulukossa 3 (Holmbom 1999). Useat uuteaineet ovat ns. sekundäärimet-

*Lappeenrannan rotaryklubilaisia joulukuusten upotustalkoissa Pien-Saimaalla Lappeenrannassa kesällä 2021.*

boliitteja, jotka toimivat puun normaaleissa fysiologisissa funktioissa (mm. solujen kasvussa, energian lähteenä, ravinnon varastoinnissa). Pihka-aineiden osalta voidaan tällöin puhua fysiologisesta pihkasta, parenkymisolujen tuottamista aineista (vahat, rasvat ja rasvahapot). Toisaalta monet uuteainekomponentit suojaavat puuta mikrobiologisilta vaurioilta tai toimivat hyönteisten torjunnassa sekä fysikaalisesti (esim. tahmeus) että kemiallisesti (Alén 2000, Routa ym. 2017).

Uuteaineet liukenevat joko neutraaleihin orgaanisiin liuottimiin (esim. dietyyli-etteri, metyyli-tert-butyylietteri, petrolietteri, dikloorimetaani, aseton, etanoli, metanoli, heksaani, tolueni tai tetrahydrofuraani) tai veteen. Siten uuteaineet voivat olla sekä lipofiilisiä (hydrofobisia) että hydrofiilisiä ja ne ovat yleisesti puun ei-rakenteisia ainesosia (Alén 2011b). Periaate ”samankaltainen liukenee samankaltaiseen” tarkoittaa, että selektiiviset, ei-polaariset liuottimet, kuten heksaani, dikloorimetaani (DCM) ja metyyli-tert-butyylietteri (MTBE) liuottavat lipofiilisiä yhdisteitä, kuten hartsi- ja rasvahappoja sekä steroleita. Polarisemmat liuottimet, kuten etanoli ja vesi uuttavat puolestaan hydrofiilisiä aineita eli yksinkertaisia sokereita, fenolisia yhdisteitä ja epäorgaanisia suoloja. Asetoniuutteet sisältävät sekä lipofiilisiä että hydrofiilisiä yhdisteitä (Fengel ja Wegener 1989, Alén 2011b, Nisula 2018).

**Taulukko 3.** Puun uuteaineiden morfologinen sijainti sekä niiden pääasiallinen funktio (Holmbom 1999).

Sijainti puussa	Yhdisteluokka	Pääasiallinen funktio
<b>Pihkatiehyet</b>	hartsihapot, monoterpenoidit, muut terpenoidit	puun suojaus
<b>Parenkymisolut</b>	rasvat, rasvahapot, steryyliesterit, sterolit	fysiologinen ravintovarasto, solukalvojen rakennekomponentit
<b>Sydänpuu</b>	fenoliset yhdisteet	puun suojaus
<b>Jälsi (kasvukerros)</b>	glykosidit, sokerit, tärkkelys	biosyntesi, ravintovarasto
<b>Mahla</b>	epäorgaaniset aineet	fotosynteesi, biosynteesi

Orgaanisten uuteaineiden kemiallinen luokittelu on esitetty taulukossa 4, jossa pääryhminä ovat alifaattiset ja alisykliset yhdisteet, fenoliyhdisteet sekä muut yhdisteet. Huomattava on, että monet yhdisteet ovat verrattain haihtuvia ja kemiallisesti epästabiileja. Monien yhdisteiden määrä laskee heti puiden kaatamisen jälkeen ja hajoaminen jatkuu puun varastoinnin aikana. Näin uuteainepohjaisen jakeen kemiallinen koostumus muuttuu ajan funktiona (Ekman ja Holmbom 2000, Alén 2000, Lappi ym. 2014, Lappi ja Nurmi 2014a,b).

**Taulukko 4.** Uuttuvien orgaanisten yhdisteiden luokittelu (Alén 2011b).

Alifaattiset ja alisykliset yhdisteet	Fenoliset yhdisteet	Muut yhdisteet
terpeenit ja terpenoidit (mm. hartsihapot, sterolit) rasvahappoesterit (rasvat, vahat) rasvahapot alkaanit	yksinkertaiset fenolit stilbeenit lignaanit isoflavonit flavonoidit kondensoituneet tanniinit hydroksyloituvat tanniinit	sokerit sykklitolit tropoleenit aminohapot alkaloidit kumariinit kinonit



Puun uuteaineet kattavat olennaisesti kaikki puun ei-rakenteelliset (non-structural components, NSC) yhdisteet. Taulukossa 5 (Alén 2011b) on esitetty puun ei-rakenteellisia uuteaineita, jossa uuteaineiden pääluokat ovat terpenoidit, rasva-aineet, polyfenolit, hiilihydraatit ja epäorgaaniset aineet. Lisäksi taulukossa on yhdisteiden pääasiallinen funktio, esiintyminen puuaineksessa ja eri puulajeissa sekä liukoisuus.

**Taulukko 5.** Puiden sisältämien ei-rakenteellisten yhdisteiden (non-structural components, NSC) luokittelu, funktio, esiintyminen puuaineksessa sekä aineiden liukoisuus (Alén 2011b).

Pääryhmä	Terpenoidit	Rasva-aineet	Polyfenolit	Hiilihydraatit	Epäorgaaniset aineet
<b>Alaryhmä</b>	monoterpenoidit hartsihapot muut terpenoidit	triglyseridit steryyliesterit rasvahapot sterolit	lignaanit flavonoidit stillbeenit tanniinit	sokerit tärkkelys kumit pektiinit glykosidit	erilaiset suolat
<b>Pääasiallisen funktion puussa</b>	suojaus	fysiologinen	suojaus	biosynteesi ravintoaineyden varastointi suojaus	fotosynteesi biosynteesi
<b>Esiintymisen puuaineksessa</b>	pihkatiehyet sydänpuu sisäoksat kuori	parenkyymsolut	sydänpuu sisäoksat kuori (erit. kondensoituneet tanniinit) lehvästö (erit. hydrolysoituvat tanniinit)	pintapuujälsi sydänpuu	pintapuussa nouseva vesi mahla
<b>Puulajit</b>	havupuut	kaikki lajit	kaikki lajit	kaikki lajit	kaikki lajit
<b>Liukoisuus</b>	ei-polaariset liuottimet	ei-polaariset liuottimet	polaariset liuottimet (rajoitetusti)	vesi	vesi

Uuteaineiden koostumus vaihtelee suuresti puulajista toiseen ja niiden kokonaismäärään tietyssä lajissa vaikuttaa myös kasvuolosuhteet ja vuodenaika. Lisäksi eri solukoiden välillä, kuten rungon, kuoren, oksakohtien, lehvästön ja juurien välillä erot saattavat olla suuria. Myös puuaineksen ja ei-puumaisen kasvimateriaalin välillä on eroja. Esimerkiksi männyn tyypillinen uuteainepitoisuus on 2,5 % – 4,5 %, kuusen 1,0 % – 2,0 % ja koivun 1,0 % – 3,5 % puun kuiva-aineesta. Hartsihappojen pitoisuus havupuilla on yleensä korkeampi lehtipuihin verrattuna ja rasvahappojen koostumus vaihtelee näiden ryhmien välillä. Sydänpuu, sisäoksat ja kuori sisältää uuteaineita yleensä huomattavasti enemmän kuin muu puuaineksen (Sjöström 1993, Holmbom 1999, Alén 2011a,b, Routa ym. 2017, Nisula 2018). Lauhkean vyöhykkeen puulajit sisältävät tyypillisesti 1–10 % uuteaineita, kun taas joidenkin trooppisten lajien pitoisuudet voivat olla jopa 40 % (Ekman ja Holmbom 2000, Umezawa 2001).

### Puun pihka-aineet

Pineaceae on ainoa havupuuheimo, jonka puissa on säännöllisiä pihkatiehyitä (resin canals), suvuissa Pinus, Picea, Larix, Pseudotsuga ja Keteleeria. Suvuissa Abies,

Tsuga, Cedrus ja Pseudolaria on vain ns. traumaattisia pihkatiehyitä. Kyseiset tiehyet muodostuvat vain vastineena puun kohtaamalle stressille sekä mikro-organismien että hyönteisten aiheuttamaa uhkaa vastaan, mutta myös kuivumisen estämiseksi. Vertikaaliset ja horisontaaliset pihkatiehyet sisältävät pihkaa (oleoresin), jota tuottaa tiehyitä ympäröivät epiteelisolut. Pihka-aineiden kiinteää muotoa nimitetään hartiksiksi (rosin) (Back 2000).

Pihka-aines muodostuu pääasiassa hartsihapoista (60–80 %), monoterpeeneistä sekä seskvi- ja diterpenoidialkoholeista (yhdessä 30–40 %). Hartsihapoista yleisimpinä esiintyvät pimaari-, sandrakopimaari-, isopimaarihappo (pimaarityypiset hartsihapot) sekä abietiini, levopimaari-, palustriini-, neoabietiini- ja dehydroabietiinihappo (abietiinityypiset hartsihapot). Tervaa saadaan tislamalla (pyrolyysi) puuaineksesta, erityisesti mäntypuista (Pinus). Tervan pääasialliset komponentit ovat diterpenoidi hartsihapot (dehydroabietiini-, abietiini-, tetrahydroabietiinihappo) ja niiden pilkkoutumistuotteet sekä haihtuvien terpeenioljyjen jäämät mono- ja seskviterpeeneistä (Reunanen ym. 1996). Tärpättiä saadaan pihka-aineksen sisältämistä, osittain haihtuvista monoterpeeneistä. Kiinteää hartsia (colophony, rosin, resin) muodostuu juoksevasta pihka-aineksesta. Hartsia tuotetaan myös teollisessa mittakaavassa erilaisiin teollisiin sovellutuksiin kumi- (gum rosin) ja puuhartseina (wood rosin). Edellisessä pihka valutetaan elävästä puusta ja jälkimmäisessä voidaan käyttää mm. kantomateriaalia (Nisula 2018, Alén 2011b).

Selluloosan valmistuksessa (Kraft-prosessi) havupuuta käsitellään vahvasti emäksisessä sulfaattiliuoksessa. Hartsi- ja rasvahapot muunnetaan tällöin natriumsaippuiksi ja ne otetaan talteen keittämisen jälkeen sulfaattisaippuana keiton pinnalta (mustalipeä). Sulfaattisaippua voidaan jalostaa raakamäntyöljyksi (crude tall oil, CTO) mustalipeästä rikkihapolla. Tämän jälkeen raakamäntyöljy tislataan, jossa se fraktioidaan päätuotteiksi, mäntyöljyhartsiksi (tall oil rosin, TOR), mäntyöljyrasvahapoiksi (tall oil fatty acids, TOFA) ja tislatuksi mäntyöljyksi (distilled tall oil, DTO). Tökötti, koivu- eli tuohiterva (lat. *pyroleum betulae*) on koivun kuoresta ja tuohesta kuivattamalla tehtyä jäykähköä, tummanruskeaa massaa (Alén 2011b).

## Rasvahapot ja vahat

Kaikki puut sisältävät rasvahappoja, pääosin triglyserideinä (asyylyglyserolit) ja steryyliestereinä. Mänty ja kuusi sisältää tyypillisesti 0,5–1 % rasvahappoja. Eräät lehtipuut, kuten haapa ja koivu ovat rasvaa varastoivia puita, joissa rasvahappopitoisuus on 1–2 % (Alén 2011b). Kuusesta on tunnistettu yli 50 tyydyttyynyttä ja tyydyttymätöntä rasvahappoa (Ekman ja Pensar 1973, Ekman 1980). Suoraketjuiset, 16–24 hiiliatomia sisältävät rasvahapot ovat yleisiä, mutta tyydyttymättömät rasvahapot, 1–3 kaksoisidokselliset cis-konfiguraatioissa olevat rasvahapot ovat hallitsevia. Havupuiden tärkeimmät rasvahapot ovat linolihappo (9,12–18:2) ja oleiinihappo (9–18:1), joskin pinoleenihiappoa (5,9,12–18:3) ja palmitiinihiappoa (16:0) ovat myös verraten runsaasti (Ekman ym. 1979). Pintapuun parenkymihartsissa olevat rasvahapot ovat pääasiassa esteröityneinä. Esteröityneitä glyseroleja (mono-, di- tai triasylyglyserolit) kutsutaan rasvoiksi, kun taas estereitä, joissa on pitkäketjuisia alkoholeja, ovat vahoja. Vahat



eivät kuitenkaan ole yleisiä havupuissa (eniten neulasissa ja kuoressa), kun taas lehtipuissa niitä esiintyy enemmän (Saranpää ja Nyberg 1987, Nisula 2018).

Puun varastoimaa ravintoa on elävissä tylppy- eli parenkymisoluisia. Kyseistä vararavintoa kutsutaan fysiologiseksi pihkaksi, mikä koostuu rasvoista, vahoista sekä rasvahapoista. Parenkymisolut sisältävät myös steroleita. Erotuksena fysiologiseen pihkaan, sydänpuun, kuoren ja pihkatiehyiden uuteaineita kutsutaan patologiseksi pihkaksi, mikä suojelee puuta mikrobien ja hyönteisteisten aiheuttamilta vaurioilta. Patologinen pihka sisältää enimmäkseen fenolisia yhdisteitä ja terpenoideja. Sydänpuun muodostumisen yhteydessä parenkymisolujen toiminta pysähtyy ja samanaikaisesti tärkkelyksen tuotanto keskeytyy. Tällöin solut tuottavat sydänpuupihkaa, joka poikkeaa muista pihkalaaduista, tarkoituksena suojella puun ydintä (Sjöström 1989, Jääskeläinen ja Sundqvist 2007).

### **Sterolit ja triterpenoidit**

Kasveista (osin myös muista eliöistä) on löydetty yli 260 erilaista fytosterolia (Akihisa ym. 1991). Niitä esiintyy sekä koppi- että paljassiemenisissä kasveissa, mutta myös muissa kasviryhmissä, myös sienissä ja bakteereissa. Kasveissa niitä esiintyy useissa kasvinosissa: juurissa, varressa, kuoressa, lehdissä, kukissa, siitepölyssä, hedelmissä ja siemenissä (Grunwald 2003). Puut, sekä havu- että lehtipuut sisältävät huomattavia määriä steroleja, joita esiintyy puun parenkymisoluisia rasvahappoesteroidien muodossa. Useat lehtipuut sisältävät steroleiden lisäksi myös ei-steroidisia triterpenynyylialkoholeja, kuten lupenoli, betulinoli ja metyylibetulinaatti, jossakin määrin myös betubrenolia. Sitosteroli on runsain steroliyhdiste lauhkean vyöhykkeen puulajeissa. Lisäksi ne sisältävät vaihtelevan määrän sitosterolin tyydytynyttä analogia, sitostanolia sekä kampesterolia, kampestanolia sekä muita steroleja (Alén 2011b).

### **Fenoliset yhdisteet**

Fenoliyhdisteiden ryhmään kuuluvat yhdisteet edustavat erilaisia kemiallisia rakenteita, joissa kuitenkin perusrakenteena on bentseenirengas. Renkaaseen/renkasiin on kiinnittynyt yksi tai useampi hydroksyyli-ryhmä, joko vapaana tai substituotuna erilaisiin funktioihin liittyen (alkyyli-ryhmät eettereissä ja estereissä tai mono-/disakkaridit fenoliglykosideissa) (Royer ym. 2012, Routa ym. 2017). Puiden fenoliyhdisteet voidaan ryhmitellä useisiin alaryhmiin, joista tärkeimmät ovat stilbeenit, lignaanit, flavonoidit sekä kondensoituneet ja hydroksyloituvat tanniinit. Puissa on myös monomeerisiä fenoleita ja fenolihappoja, tavallisesti glykosideina. Fenoliyhdisteiden ensisijainen rooli puissa on toimia kemiallisina suoja-aineina erilaisia taudinaiheuttajia vastaan (virukset, bakteerit, sienet), mutta myös hyönteisiä ja kasveja syöviä eläimiä vastaan (Alén 2011b, Alén 2000). Kaikki kasvit, puut mukaan lukien, tuottavat kyseisiä sekundaarisia metaboliitteja, jotka ovat välttämättömiä kasvien fysiologisille toiminnoille ja selviytymiselle jatkuvasti muuttuvassa ympäristössä. Puun luonnolliseen kestävyteen ja toksisuuteen liittyvien komponenttien välillä on usein selvä yhteys (Nascimento ym. 2013).



*UPM:n Kaukaan tehdasintegraatti Lappeenrannassa tuottaa paperin ja sellun ohella myös biokemikaaleja.*

Sekundaarimetaboliittien laajakirjoisuus selittää niiden monet fysikaalis-kemialliset ja biologiset vaikutukset. Useilla fenoliyhdisteillä on voimakas antioksidanttinen potentiaali, mikä johtuu pääasiassa niiden redox-ominaisuuksista, niiden toimiessa pelkistäjinä, vedyn luovuttajina ja happiradikaalien sammuttajina (Kähkönen ym. 1999). Lisäksi ne voivat toimia metallien kelaattoreina. Fenoliset yhdisteet toimivat myös vuorovaikutuksessa proteiinien kanssa, mm. entsyymien aktivaattoreina tai inhibiittoreina (Royer ym. 2012). Fenolisilla yhdisteillä on myös useita antimikrobiaalisia (antiviraaliset ja -bakteeriset sekä fungisidiset ominaisuudet), pestisidisiä ominaisuuksia sekä kasveja syövien eläinten haittojen estämiseen liittyviä ominaisuuksia (Routa ym. 2017). Useita kyseisistä sekundaarimetaboliiteista tuotetaan aktiivisesti, ei pelkästään vasteena haitallisille hyökkäyksille, vaan myös sydänpuun muodostumisprosessin aikana. Sydänpuun muodostuminen, tärkeä kehitysprosessi sekundaarisen ksyleemin vanhenemisessa, on kuitenkin toistaiseksi vaillinaisesti ymmärretty (Paasela 2017). Kemotaksonomia (kemosystematiikka, molekyyliaksonomia) on keino luokitella organismeja niiden kemiallisten ainesosien mukaan. Polyfenolikoostumus on geneettisesti kontrolloitu, joten koostumus on lajispesifinen, mikä on merkittävää myös kemotaksonomian kannalta (Nisula 2018, Alén 2011b).

Havupuiden sydänpuu, kuori ja sisäoksat sisältävät laajan kirjon pienimolekyylisiä fenoliyhdisteitä, joita pintapuussa on huomattavasti vähemmän. Korkeita fenoliyhdisteiden pitoisuuksia on havaittu erityisesti kuusen sisäöksissä, joissa lignaanipitoisuuden on mitattu olevan 6–24 paino-%. Kuusen sisäoksan lignaanipitoisuus on ollut jopa 500-kertainen rungon pitoisuuteen verrattuna (Willför ym. 2003a,b, Holmbom 2011).

## Stilbeenit

Havupuut sisältävät suhteellisen suuria määriä stilbeenyhdisteitä (Mannila ja Talvitie 1992). Kuudessa ne ovat pääasiassa glykosideinä puun kuoressa. Isorapontigeniinin, pikeatannolin, resveratrolin ja näiden glykosidien kuiva-ainepitoisuus on 1–6 %. Kuusesta poiketen männyssä stilbenoidit ovat pääosin sydänpuussa (Latva-Mäenpää 2017). Muita yleisimpiä stilbeenejä havupuissa ovat pinosylviini, pinosylviini monometyylieetteri, pinosylviini dimetyylieetteri, dihydropinosylviini ja dihydropinosylviini monometyylieetteri. Stilbeenit toimivat puussa yleisesti fungisideinä tai insektisideinä. Männyssä hartsihappojen lisäksi stilbeenit ovat tärkeitä sydänpuun lahonkestävyyden ja aktiivisten puolustusreaktioiden kannalta (Fisher ym. 2001, Paasela 2017).

Stilbeenien ja stilbenoidien biologiseen aktiivisuuteen liittyen niiden on osoitettu toimivan potentiaalisina tulehdusta hillitsevinä, syöpää estävinä, ikääntymistä hidastavina ja antioksidanttisina kemoprotektiivaineina (Mulat ym. 2014). Bioaktiivisia stilbeenejä ovat mm. pikeatannoli, resveratroli, pinosylviini, pinosylviini monometyylieetteri, pinosylviini dimetyylieetteri, dihydropinosylviini, astringiini, isorapontiini, isorapontigeniini ja pikeidi (polydatiini) (Routa ym. 2017).

## Lignaanit

Lignaanit ja neolignaanit ovat laajasti kasvukunnassa esiintyviä, sikimihapon (shikimic acid) biosynteesireitistä peräisin olevia fenolihdisteitä. Yhdisteet ovat dimeerirakenteita, jotka muodostuvat yleisesti  $\beta,\beta'$ -sidoksesta (C8–C8') kahden fenyylipropaniyyksikön välillä. Eräissä lignaaneissa on tetrahydrofuraanirengas. Sivuketjujen hapettumisaste ja aromaattisten osien substituutio voi vaihdella (Teponno ym. 2016, Nisula 2018).

Kasvien eri osista on analysoitu yli 200 lignaaniyhdistettä, mukaan lukien myös juuret, lehdet, kukat, hedelmät ja siemenet (Nisula 2018). Ne esiintyvät usein glykosidikonjugaatteina ja voivat liittyä kuitukomponentteihin, mikä vaikeuttaa myös lignaanien eristystä (Saarinen ym. 2000). Kaikkiaan puun lignaaneja on tutkittu laajasti (esim. Holmbom ym. 2003, Eklund ym. 2004, Smeds ym. 2011). Havupuut sisältävät lignaaneja myös konjugoimattomassa muodossa (Lewis ym. 1998, Nisula 2018). Erityisen paljon lignaaneja on kuusen sisäoksissa. Kuudessa lignaani, 7-hydroksimatairesinoli, on vallitseva polyfenolihdiste (Alén 2011b). Havupuissa yleisimmät lignaanit ovat hydroksimatairesinolin lisäksi nortrakelogeniini, sekoisolarikiresinoli (Seco) ja larikiresinoli (Lari) (Nisula 2018). Lignaanit ovat herättäneet suurta kiinnostusta niiden laajan biologisen aktiivisuuden vuoksi (Eklund ym. 2004, Routa ym. 2017).

## Flavonoidit

Flavoniyhdisteet muodostavat suuren ja monimuotoisen ryhmän, jolle tyypillisenä rakenteena on C6C3C6–hiilirunko (Sjöström 1993). Flavoniyhdisteet jaetaan yleisesti kolmeen pääryhmään: flavonoidit, isoflavonoidit ja neoflavonoidit. Em. ryhmät on jaettu useisiin alaryhmiin ja niiden biologiset ja kemialliset ominaisuudet voivat olla hyvinkin erilaisia, johtuen mm. niiden erilaisista funktionaalisista ryhmistä (Eklund

ym. 2004). Kumar ja Pandey (2013) ovat käyttäneet seuraavaa alaluokitusta (suluissa esimerkkilyhdisteitä): *flavanolit* (katekiini, epikatekiini), *flavonit* (krysiini, apigeniini, rutiini, luteoliini, luteoliiniglukosidi), *flavanolit* (kemferoli, kversetiini, myrisetiini, tamariksetiini), *flavanonit* (naringiini, naringeniini, taksifoliini, hespridiini), *isoflavanit* (genisteiini, daitseiini) ja *antosyanidit* (apigeniini, syanidiini). Huomioitava on, että luokitukset voivat poiketa toisistaan kirjallisuudessa.

Kasveissa flavonoidit esiintyvät pääasiassa glykosideina ja vastaavasti aglykoneja esiintyy harvemmin. Flavonoidilyhdisteitä on analysoitu erityisesti lehti- ja havupuiden lehdistä ja kuoresta, mutta myös havupuiden juurikuoresta (Rauha 2001, Pan ja Lundgren 1995, Nisula 2018). Flavonoidien toiminta antioksidantteina ja happiradikaalien sieppaajina sekä niiden anti-mutageeniset ja -karsinogeeniset ominaisuudet ovat herättäneet laajaa kiinnostusta ja niihin on kohdistunut laajasti tutkimusta (Rauha 2001). Näin flavonoidit saattavat toimia syöpien ja verenkiertoelimistön sairauksien ennaltaehkäisyssä (Kähkönen ym. 1999).

## Tanniinit

Tanniinit ovat polyfenolisia oligomeerejä ja ne jaetaan yleisesti kahteen ryhmään, hydrolysoituviin ja kondensoituneisiin tanniineihin. Hydrolysoituvat tanniinit koostuvat kahdesta fenolilyksiköstä, joko galli- (gallus-) tai ellagiinihaposta ja niitä kutsutaan sen mukaisesti ”gallotanniineiksi” tai ”ellagitanniineiksi”. Hydroksyloituvat tanniinit ovat esteröityneenä sokeriosaan, pääasiassa glukoosiin. Ne eivät ole luonteeltaan polymeerisiä, mutta voivat muodostaa suuria, monimutkaisia rakenteita. Kondensoituneet tanniinit (proantosyanidiinit) ovat flavonoidilyksiköiden oligomeerejä, jotka liittyvät toisiinsa hiili-hiilidoksin. Havu- ja lehtipuulajeissa ne ovat suurelta osin prosyanidiineja, joiden 3-flavonolyksiköiden, katekiinin ja epikatekiinin suhteet ja niiden polymeroitumisasteet vaihtelevat (Alén 2011b, Kemppainen 2014). Tanniinit ovat havupuu-uutteiden eräistä pääkomponenteista. Puunkuoren tanniinit ovat pääasiassa kondensoituneita ja puiden lehdet ja neulaset sisältävät yleensä hydrolysoituvia tanniineja. Kasveissa tanniinit osallistuvat puolustukseen mikrobipatogenejä, hyönteisiä ja kasveja syöviä eläimiä vastaan, mutta tanniineilla on myös fysiologisia funktioita (Alén 2011a, Routa ym. 2017).

Tanniineilla on useita tunnettuja bioaktiivisia ominaisuuksia, mukaan lukien antioksidanttiset ominaisuudet. Ne ovat myös antimikrobiaalisia, sitoutumalla mm. bakteerien solukalvon proteiineihin ja niitä käytetään bakteeriperäisten suolistoinfektioiden hoitamiseen. Samoin niillä on antiviraalisia vaikutuksia. Tanniinien kasvaimia ja syöpää ehkäiseviä ominaisuuksia on myös tutkimuksin osoitettu (Rauha 2001, Holmbom 2011, Routa ym. 2017). Männystä ja kuusesta eristettyjä, biologisesti aktiivisia tanniineja ovat mm. epigallokatekiini 3-gallaatti, gallushappo ja tanniinihappo (Routa 2017).





Kuva: Kari-Matti Vuori

*Taipalsaaren Paarmalassa asennettiin helmikuussa 2021 puupuhdistamoja jään päälle rakennettuihin jalaskehikoihin.*

7

## Puun rakenteen hajoaminen vedessä

### Hajoamiseen vaikuttavat tekijät

Puun hajoaminen voidaan katsoa tapahtuvan eri prosessien seurauksena. Kyseiset prosessit ovat: 1) kemiallinen liukeneminen vesiliukoisten aineiden liuetessa puusta 2) fyysiset prosessit (ulkoiset tekijät), jotka aiheuttavat aineiden huuhtoutumista



(leaching) tai puun sirpaloitumista (fragmentation) (veden kulutus, tuuliolosuhteet, lämpötila, talven vaikutukset) 3) mikrobiologinen katabolia (virukset, bakteerit, sienet) sekä selkärangattomien aiheuttama hajottaminen (Cornwell ym. 2009, Tank ym. 2010, Jones ym. 2019). Näin puuaineksen hajoaminen kattaa sekä abioottisia ja bioottisia prosesseja. Edellä mainittujen prosessien lisäksi on muita tekijöitä, jotka vaikuttavat hajoamiseen. Puuaineksen ominaisuudet itsessään ovat merkittäviä aineksen hajoamisessa. Puulajit erilaisine tiheyksineen, muine rakenteellisine ja biologisine ominaisuuksineen (esim. rakenne- ja uuteaineet, pihka-aineet) vaikuttavat hajoamiseen, samoin puuaineksen koko. Lisäksi veden ja ympäristön ominaisuudet, mukaan lukien pH, happipitoisuus, ravinteisuus tai liuennut orgaaninen ja partikkeliaines vaikuttavat myös puuaineksen hajottajiin, bakteereihin, sieniin ja hyönteisiin (Dai ym. 2021, Bärlocher ja Boddy 2016). On huomionarvoista, että maalla tapahtuvassa puun hajoamisessa prosessit ovat samankaltaisia, mutta niiden suhteet voivat vaihdella. Esimerkkinä edellä mainituista eroista on vaikkapa mikrobiologinen hajoaminen, joka vedessä on yleensä selvästi hitaampi prosessi. Ligniinillä on keskeinen rooli koko hiilen kierrossa; sen heterogeeninen rakenne antaa kasveille rakenteellista jäykkyyttä ja se myös suojaa selluloosaa ja hemiselluloosaa hajoamiselta. Eri metsäisiltä alueilta kerätyn meta-aineiston (36 tutkimusta) mukaan havupuut hajoavat säännöllisesti hitaammin lehtipuihin verrattuna samoissa olosuhteissa, mikä korreloi näihin kahteen ryhmään kuuluvien lajien selvien ominaisuuserojen kanssa (Weedon ym. 2009).

### **Mikrobiologinen hajoaminen**

Kasviaineksen hajottamisessa keskeisiä mikro-organismiryhmiä ovat bakteerit ja sienet. Bakteri- ja sienisaprotofeilla on hajottaessaan samanlaisia toimintoja ja ominaisuuksia, huolimatta siitä, että muilta osin ne ovat hyvin erilaisia eliöitä (vrt. prokaryootit vs. eukaryootit). Samoin niiden vaatimukset ja keinot lisääntymiseen ja kasvuun ovat hyvin erilaisia. Bakteerit suspendoituvat tai kiinnittyvät substraattiin, kun taas sienisaprotofit, usein rihmamaisina tunkeutuvat substraattiin rihmojensa avulla. Vesien makrofytytien hajottamiseen osallistuva sienibiomassa ylittää yleensä huomattavasti bakteerien biomassan, muodostaen tyypillisesti yli 90 % mikrobien kokonaisbiomassasta (Newell ym. 1989, Kominkova ym. 2000, Findlay ym. 2002) ja todennäköisesti ne suorittavat suurimman osan hajottamisesta (Kuehn ym. 2000, Gulis ja Suberkropp 2003). Myös bakteerien on todettu vaikuttavan merkittävästi hajottamiseen ja niiden oleellisesti lyhyemmän elinkaaren vuoksi bakteerien osuus hajottamistoiminnasta voi olla huomattavasti suurempi niiden biomassaan verrattuna (Findlay ja Arsuffi 1989, Baldy ja Gessner 1997, Baldy ym. 2002, Hieber ja Gessner 2002).

Kasvien hajottamiseksi saprotrofiset organismit tuottavat solunulkoisia entsyymejä, joista oleellisimpia ovat kasvipolymeerejä hajottavat entsyymit: sellulaasit, hemisellulaasit, pektinaasit, fenoloksidaasit, kitinaasit sekä mikrobien typen ja fosforin hankinnassa tärkeät peptidaasit, ureaasit ja fosfataasit (Sinsabaugh ym. 2002). Sienillä on yleisesti hajottamiseen suurempi entsyymaattinen kapasiteetti kuin bakteereilla (Kirk ja Farrell 1987). Useilla maalla elävillä sienillä, erityisesti eräillä kantasienillä

(basidiomykeetti) on merkittäviä entsyymaattisia ominaisuuksia, mukaan lukien kyky hajottaa ligniiniä (Kirk ja Farrell 1987). Useat yleisesti maalla elävistä sienilajeista esiintyvät myös vesistöissä. Myös vedessä esiintyvillä sienillä on osoitettu olevan lukuisia hajottavia entsyymejä (Zemek ym. 1985, Shearer 1992, Abdel-Rahiim ja Shearer 2002, Abdel-Raheem ja Ali 2004), joiden joukossa on ligniiniä hajottavia entsyymejä (Fisher ym. 1983, Bucher ym. 2004a,b). Vedenalaisilla puupinnoilla erityisesti ns. akvaattiset hypomykeetit ovat tärkeä osa biofilmiä, mutta niiden puuta hajottavaa toimintaa rajoittavat monet tekijät. Hypomykeetit ottavatkin kasvuunsa tarvitsemansa ravinteet ja hiilen ympäröivästä biofilmistä ja vedestä.

Sellulolyttisten ja ksyulanolyttisten (hemisellulolyttisten) entsyymien tuotannon on kuitenkin raportoitu tapahtuvan myös bakteereissa (Robb ym. 1979, Tanaka 1993, Sala ja Gude 2004). Myös bakteerien on osoitettu myötävaikuttavan ligniinin hajoamiseen joko primäärisinä hajottajina (Benner ym. 1984) tai sienitoiminnan kautta vapautuvien välituotteiden mineralisoitumisen kautta (Rüttimann ym. 1993). Yleisesti ligniinien hajottaminen tapahtuu ligniiniä muokkaavien entsyymien (Lignin-modifying enzymes, LMEs), kolmen peroksidaasin (ligniini-, Mn- ja versatiiliperoksidaasi) sekä polyfenolioksidaasin (lakkaasi) toimesta (Martinez 2002). On huomioitava, että kantasieniin kuuluvat valkolahosienet ovat ainoita organismeja, jotka hajottavat tehokkaasti puun kaikkia komponentteja, mukaan lukien ligniini. Kotelosieniin (Ascomycota) ja piiskasiimasieniin (Chytridiomycota) kuuluvat lajit ovat vesiympäristön vallitsevia lajeja. Näistä 300 lajia kuuluu rihmamaisiin kotelosieniin. Kantasienet ovat selvästi harvinaisempia vesiympäristössä (Bärlocher ja Boddy 2016). Ravintoaineiden rajallisuus voi hidastaa lahoamista puussa, koska mm. typpä ja fosforia esiintyy puussa pieninä pitoisuuksina, joita kuitenkin sienet ja bakteerit tarvitsevat fysiologiaansa, mukaan lukien hajottavien entsyymien muodostaminen (Sinsabaugh ym. 1994). Maalla puuta kolonisoivat sienet voivat käyttää rihmastoa rajoittavien ravinteiden saamiseksi, mutta vedessä sienirihmaston muodostuminen on vaikeampaa, mikä rajoittaa ravinteiden saantia (Gessner ym. 2010). Vedenalaisille vakaille puupinnoille muodostuu runsas päällyskasvusto, jolla elää sienirihmaston lisäksi leviä ja bakteereita sokeripitoisessa eritteessä. Tämä ns. biofilmi rajoittaa hapen kulkeutumista, jolloin myös hajotusprosessit päällyskasvuston ja puun rajapinnoilla hidastuvat (Golloday ja Sinsabaugh 1991).

### **Vedenalaisen puuaineksen hajoaminen ja aineiden liukeneminen – tutkimusesimerkkejä**

Veden alle kokeellisesti sijoitettujen männyn (*P. sylvestris*) oksien massan vähenemistä, sienikolonisaatiota ja kemiallisia muutoksia seurattiin 60 viikkoa ravinnepitoisessa joessa (Spänhoff ja Gessner 2003). Oksista analysoitiin vesiliukoisten aineiden huuhtoutumisesta (leaching) aiheutuvaa massahäviötä. Männyn oksien hajoaminen havaittiin hyvin hitaaksi, massahäviön ollessa keskimäärin 8,3 % 13 kk:n aikana ja hajoamiskerroin (k) oli 0,074 vuosi<sup>-1</sup>. Vesiliukoisten ainesosien pitoisuudet laskivat 2,8 %:sta 1,7 %:iin viidessä viikossa ja kuudessa 5,6 %:sta 3,8 %:iin kahdessa viikossa.



Muita häviöitä ei havaittu. Sienien biomassa kuoressa lisääntyi ensimmäisen viiden viikon aikana (14–69 µg ergosterolia·g<sup>-1</sup> kuivamassaa), mutta puuaineksessa sienimassa jäi vähäiseksi. Tulokset osoittavat, että ehjän kuorellisen männyn oksapuun hajoaminen virtavedessä eteni hyvin hitaasti. Sienten kolonisoituminen oli vähäistä ja puun rakenteessa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia yli vuoden aikana, huolimatta runsasravinteisesta vedestä.

Puun hajoamista verrattiin joen valuma-alueella kolmessa eri tutkimuspisteessä (Iberian niemimaa), jotka erosivat toisistaan luonnonolosuhteiden osalta. Tammen (*Quercus robur*), tervalepän (*Alnus glutinosa*), Montereynmännyn (*Pinus radiata*) ja eukalyptuksen (*Eucalyptus globulus*) oksia (halkaisija 3 cm, pituus 10 cm) sekä tervalepän sydänpuuta (2,5 cm x 2,5 cm x 10 cm) sijoitettiin verkkopusseissa (silmäkkö 1 cm) joenuomiin. Puiden massahäviö määritettiin 4,5 vuoden ajalta ja ravinteet, ligniinipitoisuus sekä sienimassa (ergosteroli) määritettiin kolmen vuoden ajalta. Hajoamisnopeus vaihteli välillä 0,0159–0,2706 vuosi<sup>-1</sup>. Nopeimmin hajoaminen tapahtui tervalepän sydänpuussa ja hitaimmin männyn oksissa. Tammen, eukalyptuksen ja tervalepän oksien hajoaminen oli samansuuruisia. 54 kuukauden kuluttua jäljellä oleva massa oli pienin lepän sydänpuulla (eri näytepisteissä 60,6 %, 58 % ja 24,8 %) ja korkein männällä (90 % kahdessa näytepisteessä ja 71,7 % yhdessä pisteessä) (Diez ym. 2002).

Puun kastelu vedellä (sprinkling) on yleinen keino suojata puutavaraa varastoinnin aikana, minkä on todettu aiheuttavan merkittäviä valumahaittoja. Puun kuorimisen vaikutuksia tutkittiin kuusella (*P. abies*), männällä (*P. sylvestris*) ja hieskoivulla (*B. pubescens*) laboratoriotutkimuksessa, jossa puunäytteet upotettiin veteen kuoren kanssa ja ilman kuorta kuuden viikon ajaksi, jonka jälkeen veden orgaaninen hiili (TOC), fosfori (P), typpi (N), väri, pH ja veteen uuttuvat fenoliyhdisteet analysoitiin (Johnson 2012). Kuoriminen oli suoritettu kahdella eri tavalla (”varovainen ja huolellinen kuoriminen”), joissa eroina oli sisäkuoren ja ulkokuoren määrä puuaineksessa. Lisäksi analysoitiin pelkän kuoriaineksen vaikutus. Tulokset osoittivat, että ”huolellisesti” kuoritun puun (vähiten ulkokuoriainesta) huuhtoutuminen on vähäisempää kuin sekä ”varovasti” kuoritulla että ehjällä puulla. Johtopäätöksenä oli, että ”huolellisesti” kuoritun puuaineksen varastointi on varteenotettava tapa vähentää haitallisia epäpuhtauksia puuaineksen varastointialueen valumissa.

### **Puuainesten liukeneminen ja hajoaminen – yhteenveto**

Puun suotovesillä ja vedenalaisen puun liukenemisella/hajoamisella saattaa olla vastaanottavissa vesissä (ojat, purot, joet, järvet) useita haittavaikutuksia, varsinaisen yhdisteisiin liittyvän toksisuuden lisäksi. Vedestä mitatuista yleisistä fysikaalis-kemiallisista parametreista keskeisimpiä ovat: pH, liuennut happi, biologinen ja kemiallinen hapenkulutus (BOD ja COD), liukoinen orgaaninen hiili (DOC), orgaaninen kokonaishiili (TOC), fosfori, typpi, sähkönjohtavuus ja väri. Em. parametrien muutokset saattavat olla yksistään merkittäviä haittavaikutusten selittäjiä (Taylor 1995, Hedmark ja Scholz 2008, Kritzberg ym. 2014). Kuten aiemmin on todettu, useat puun fenoliset sekundäärimetaboliitit ovat vesiliukoisia, jotka erityisesti puun kuoriosasta

liukenevat verraten nopeasti. Samalla ne kuitenkin toimivat mikrobi- ja fungisidisiinä aineina hidastaen puun hajoamista. Puun rakennekomponenttien ja ei-vesiliukoisten yhdisteiden hajoaminen ja uuttuminen vedessä on hidas prosessi, jolloin kyseisten komponenttien toksikologinen vaikutus on todennäköisesti verraten alhainen nyt arvioitavassa puusovelluksessa ”puupuhdistamona”. Tätä puoltaa myös se, että puumäärä kyseisissä puhdistamoissa on vähäinen verrattuna muihin puun aiheuttamiin vesistövaikutuksiin (puun varastointi vedessä tai maalla, puun uitto, sahateollisuus, sellu- ja paperiteollisuus).



## Kirjallisuus

- Abdel-Raheem A & Shearer CA. 2002. Extracellular enzyme production by freshwater ascomycetes. *Fungal Divers*, 11: 1–19. [https://www.fungaldiversity.org/fdp/sfdp/FD\\_11\\_1-19.pdf](https://www.fungaldiversity.org/fdp/sfdp/FD_11_1-19.pdf).
- Abdel-Raheem A & Ali E. 2004. Lignocellulolytic Enzyme Production by Aquatic Hyphomycetes Species Isolated from the Nile's Delta Region. *Mycopathologia* 157, 277–286. <https://link.springer.com/article/10.1023/B:MYCO.0000024178.62244.7c>.
- Akihisa T, Kokke WCMC & Tamura T. 1991. Naturally occurring sterols and related compounds from plants. In: Patterson G. W. & Nes W. D. (Eds.) *Physiology and Biochemistry of Sterols*. Champaign, Ill.: American Oil Chemists' Society, pp. 172–228.
- Alakangas E. 2000. Properties of fuel used in Finland. Research notes 2045. Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland. 172 s. (in Finnish).
- Alén R. 2000. Structure and chemical composition of wood. Kirjassa: Stenius P (toim.). *Forest Products Chemistry: 11–57*. Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland.
- Alén R. 2011a. Structure and chemical composition of biomass feedstocks. Kirjassa: Alén R (toim.). *Biorefining of Forest Resources*. Paper Engineers Association. Book 20. Helsinki, Finland, sivut 17–54.
- Alén R. 2011b. Extraction and utilization of non-structural wood and bark components. Kirjassa: Alén R (toim.). *Biorefining of Forest Resources*. Paper Engineers Association. Book 20. Helsinki, Finland, sivut 176–224.
- Back EL. 2000. The location and morphology of resin components in the wood. Kirjassa: Back EL & Allen LH (Toim.). *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta, GA: Tappi Press, pp. 1–35.
- Baldy V & Gessner MO. 1997. Towards a budget of leaf litter decomposition in a first-order woodland stream. *Décomposition des litières dans une petite rivière forestière: essai de bilan*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series III Sciences de la Vie*. 320:747–758.
- Baldy V, Chauvet E, Charcosset JY & Gessner MO. 2002. Microbial dynamics associated with leaves decomposing in a mainstem and floodplain pond of a large river. *Aquatic Microbial Ecology* 28(1):25–36. [https://www.researchgate.net/publication/250219610\\_Microbial\\_dynamics\\_associated\\_with\\_leaves\\_decomposing\\_in\\_a\\_mainstem\\_and\\_floodplain\\_pond\\_of\\_a\\_large\\_river](https://www.researchgate.net/publication/250219610_Microbial_dynamics_associated_with_leaves_decomposing_in_a_mainstem_and_floodplain_pond_of_a_large_river)
- Benner R, Newell SY, Maccubbin AE & Hodson RE. 1984. Relative contributions of bacteria and fungi to rates of degradation of lignocellulosic detritus in salt-marsh sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 48: 36–40. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC240297/pdf/aem00152-0044.pdf>.
- Bucher VVC, Pointing SB, Hyde KD & Reddy CA. 2004a. Production of wood decay enzymes, loss of mass, and lignin solubilization in wood by diverse tropical freshwater fungi. *Microb. Ecol.* 48: 331–337. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00248-003-0132-x>.
- Bucher VVC, Hyde KD, Pointing SB & Reddy CA. 2004b. Production of wood decay enzymes, mass loss and lignin solubilization in wood by marine ascomycetes and their anamorphs. *Fungal Diversity* 15: 1–14. <https://www.researchgate.net/publication/228746370>.
- Bärlocher F & Boddy L. 2016. Aquatic fungal ecology - How does it differ from terrestrial? *Fungal Ecol* 2016;19:5–13. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1754504815001142>.
- Cornwell WK, Cornelissen JHC, Allison SD, Bauhus J, Eggleton P, Preston CM, Scarff F, Weedon JT, Wirth C & Zanne AE. 2009. Plant traits and wood fates across the globe: rotted, burned, or consumed? *Glob Chang Biol* 2009;15:2431–49. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2486.2009.01916.x>.
- Dai Z, Trettin C, Burton A, Jurgensen M, Page-Dumroese D, Forschler B, Schilling J, & Lindner D. 2021. Coarse woody debris decomposition assessment tool: Model development and sensitivity analysis. *PLoS ONE*, 16(6 June). <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0251893>.



- Diez J, Eloisegi A, Chauvet E & Pozo J 2002. Breakdown of wood in the Aguera stream. *Freshwater Biology* 47, 2205–2215.  
[https://www.academia.edu/12237497/Breakdown\\_of\\_wood\\_in\\_the\\_Aguera\\_stream](https://www.academia.edu/12237497/Breakdown_of_wood_in_the_Aguera_stream).
- Ekman R & Pensar G. 1973. Studies on components in wood 6. Isolation and mass spectrometric identification of monoenoic fatty acids in Norway spruce (*Picea abies*). *Fin Kemistsamf Medd*, 82(3): 48–59.
- Ekman R. 1979a. Analysis of the nonvolatile extractives in Norway spruce sapwood and heartwood. *Acta Acad Abo, Ser B*, 39(4): 1–20.
- Ekman R. 1980. New polyenoic fatty acids in Norway spruce wood. *Phytochemistry*, 19(1): 147–148.
- Ekman R & Holmbom B. 2000. The chemistry of wood resin. Kirjassa: Back EL & Allen LH (Toim.). *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta, GA: Tappi Press, pp. 37–76.
- Eklund PC, Willför SM, Smeds AI, Sundell FJ, Sjöholm RE & Holmbom BR. 2004. A new lariciresinol-type butyrolactone lignan derived from hydroxymatairesinol and its identification in spruce wood. *J Nat Prod*, 67(6): 927–931. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/np0340706>.
- Fengel D. 1970. Ultrastructural changes during aging of wood cells. *Wood Sci Technol*, 4: 176–188.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00571852>.
- Fengel D & Wegener G. 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin: de Gruyter.
- Findlay SEG & Arsuffi TL. 1989. Microbial growth and deffitus fansformations during decomposition of leaf litter in a stream. *Freshwat. Biol.* 21: 261–269.
- Findlay SEG, Dye S & Kuehn KA. 2002. Microbial growth and nitrogen retention in litter of *Phragmites australis* compared to *Typha angustifolia*. *Wetlands* 22: 616–625.
- Fisher PJ, Davey RA & Webster J. 1983. Degradation of lignin by aquatic and aero-aquatic hyphomycetes. *Trans. Br. Mycol. Soc.* 80: 166–168.
- Fisher TH, Jin Y & Schultz TP. 2001. Fungicidal Activity of 3'-Substituted-3-Stilbenols, vol. 55, no. 6, 2001, pp. 568–572. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/HF.2001.092/html>.
- Gessner MO, Swan CM, Dang CK, McKie BG, Bard RD, Wall DH & Hättenschwiler S. 2010. Diversity meets decomposition. *Trends Ecol Evol* 2010;25:372–80. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2010.01.010>.
- Golloday SW & Sinsabaugh RL. 1991. Biofilm development on leaf and wood surfaces in a boreal river. *Freshwater Biology* 25: 437–450.
- Grunwald C. 2003. Plant Sterols. *Annual Review of Plant Physiology* 26(1):209–236.  
[https://www.researchgate.net/publication/234836675\\_Plant\\_Sterols-](https://www.researchgate.net/publication/234836675_Plant_Sterols-)
- Gulis V & Suberkropp K. 2003. Interactions between stream fungi and bacteria associated with decomposing leaf litter at differe4t levels of nutrient availability. *Aquat. Miub. Ecol.* 30: 149–157. [https://www.srs.fs.usda.gov/pubs/ja/ja\\_gulis003.pdf](https://www.srs.fs.usda.gov/pubs/ja/ja_gulis003.pdf).
- Hakkila P. 1989. *Utilization of Residual Forest Biomass*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1989, 568 s.
- Hedmark A & Scholz 2008. Review of environmental effects and treatment of runoff from storage and handling of wood. *Bioresource Technology*, 99, 5997–6009.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407010668>.
- Hieber M & Gessner MA. 2002. Contribution of stream detrivores, fungi, and bacteria to leaf breakdown based on biomass estimates. *Ecology* 83/4: 1026–1039. [https://www.dora.lib4ri.ch/eawag/islandora/object/eawag%3A4350/datastream/PDF/Hieber-2002-Contribution\\_of\\_stream\\_detrivores%2C\\_fungi%2C-%28published\\_version%29.pdf](https://www.dora.lib4ri.ch/eawag/islandora/object/eawag%3A4350/datastream/PDF/Hieber-2002-Contribution_of_stream_detrivores%2C_fungi%2C-%28published_version%29.pdf).
- Holmbom B, Eckerman C, Eklund P, Hemming J, Nisula L, Reunanen M, Sjöholm R, Sundberg A, Sundberg K & Willför S. 2003. Knots in trees - a new rich source of lignans. *Phytochem Rev*, 2(3): 331–340. <https://www.researchgate.net/publication/227045346>.
- Holmbom B. 2011. Extraction and utilization of non-structural wood and bark components. In: Alén R, ed. *Biorefining of forest resources*. Helsinki, Finland: Paperi ja Puu Oy, p. 178–224.

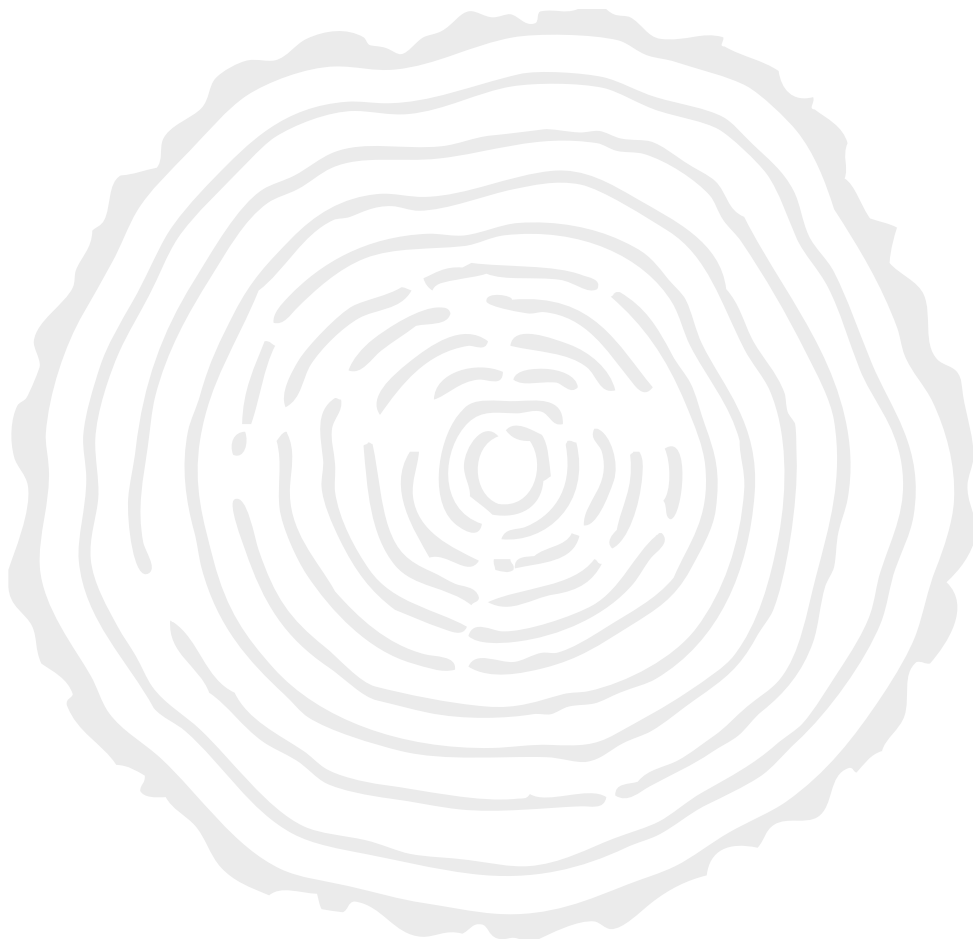
- Holmbom, B. 1999. Extractives. Kirjassa: Sjöström E, Alen R (Toim.), Analytical methods in wood chemistry pulping and papermaking. Springer-Verlag, Germany p. 125–148.
- Jones JM, Heath KD, Ferrer A, Brown SP, Canam T & Dalling JW. 2019. Wood decomposition in aquatic and terrestrial ecosystems in the tropics: contrasting biotic and abiotic processes, FEMS Microbiology Ecology, Volume 95, Issue 1, January 2019, fiy223, <https://academic.oup.com/femsec/article/95/1/fiy223/5184448?login=false>.
- Jonsson M. 2011. The importance of debarking in mitigating the leaching of pollutants from common Swedish tree species submerged in water. J Wood Sci 58, 251–258 (2012). <https://jwoodscience.springeropen.com/track/pdf/10.1007/s10086-011-1241-7.pdf>.
- Jääskeläinen A & Sundqvist H. 2003. Puun rakenne ja kemia, Otatieto Oy, Helsinki, ss. 96–111.
- Kampe A & Magel E. 2013. New insights into heartwood and heartwood formation. Kirjassa: Fromm J (Toim.). Cellular Aspects of Wood Formation. Heidelberg: Springer, pp. 71–95.
- Kempainen K, Siika-Aho M, Pattathil S, Giovando S & Kruus K. 2014. Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars. Industrial Crops and Products. 52:158–168. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092666901300561X?via%3Dihub>.
- Kirk TK & Farrell RL. 1987. Enzymatic “Combustion”: The Microbial Degradation of Lignin. Annual Review of Microbiology 1987 41:1, 465–501.
- Kominkovq D, Kuehn K, Busing N, Steiner D & Gessner MO. 2000. Microbial biomass, growth, and respiration associated with submerged litter of *Phragmites australis* decomposing in a littoral reed stand of a large lake. Aquat. Microb. Ecol. 22: 271–282. [https://www.researchgate.net/publication/240809762\\_Microbial\\_biomass\\_growth\\_and\\_respiration\\_associated\\_with\\_submerged\\_litter\\_of\\_Phragmites\\_australis\\_decomposing\\_in\\_a\\_littoral\\_reed\\_stand\\_of\\_a\\_large\\_lake](https://www.researchgate.net/publication/240809762_Microbial_biomass_growth_and_respiration_associated_with_submerged_litter_of_Phragmites_australis_decomposing_in_a_littoral_reed_stand_of_a_large_lake).
- Krahmer RL & Côté WA Jr. 1963. Changes in coniferous wood cells associated with heartwood formation. Tappi, 46(1):42–49.
- Kritzberg ES, Graneli W, Björk J, Brönmark C, Hallgren P, Nicolle A, Persson A ja Hansson LA. 2014. Warming and browning of lakes: consequences for pelagic 36 carbon metabolism and sediment delivery. Freshwater Biology, 59,325–336. <https://doi.org/10.1111/fwb.12267>.
- Kuehn KA, Lemke MJ, Suberkropp K & Wetzel RG. 2000. Microbial biomass and production associated with decaying leaf litter of the emergent macrophyte *Juncus effusus*. Limnol. Oceanogr. 45: 862–870. <https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.4.0862>.
- Kumar S & Pandey AK. 2013. Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview. Hindawi Publishing Corporation. The ScientificWorld Journal. Volume 2013, Article ID 162750.
- Kähkönen M, Hopia A, Vuorela H, Rauha JP, Pihlaja K, Kujala T & Heinonen M. 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. J. Agric. Food Chem. 47:3954–3962. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf990146l>.
- Lappi H, Nurmi J & Läspä O. 2014. Decrease in extractives of tree bark during storage. Forest Refine info sheet. 4 p. [https://biofuelregion.se/wp-content/uploads/2017/01/3\\_11\\_IS\\_2014-08-11\\_Decrease\\_in\\_Extractives\\_Lappi\\_Nurmi\\_Laspa.pdf](https://biofuelregion.se/wp-content/uploads/2017/01/3_11_IS_2014-08-11_Decrease_in_Extractives_Lappi_Nurmi_Laspa.pdf).
- Lappi H & Nurmi J. 2014a. Decrease in extractives of stumps. Forest Refine info sheet.3 p. [https://biofuelregion.se/wp-content/uploads/2017/01/3\\_12\\_IS\\_2014-08-12\\_Decrease\\_in\\_Extractives\\_of\\_Stumps\\_Lappi\\_Nurmi.pdf](https://biofuelregion.se/wp-content/uploads/2017/01/3_12_IS_2014-08-12_Decrease_in_Extractives_of_Stumps_Lappi_Nurmi.pdf).
- Lappi H & Nurmi J. 2014b. Decrease in extractives of chain-flail residue. Forest Refine info sheet.3 p. [https://biofuelregion.se/wp-content/uploads/2017/01/3\\_13\\_IS\\_2014-08-12\\_Decrease\\_in\\_Extractives\\_of\\_CFResid\\_Lappi\\_Nurmi.pdf](https://biofuelregion.se/wp-content/uploads/2017/01/3_13_IS_2014-08-12_Decrease_in_Extractives_of_CFResid_Lappi_Nurmi.pdf).
- Lewis N, Davin LB & Sarkanen S. 1998. Lignin and lignan biosynthesis: distinction and reconciliation. In: Lewis N. & Sarkanen S. (Eds.) Lignin and Lignan Biosynthesis. Washington, DC: American Chemical Society, pp. 1–28. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1998-0697.ch001>.

- Latva-Mäenpää H. 2017. Bioactive and protective polyphenolics from roots and stumps of conifer trees (Norway spruce and Scots pine). Academic Dissertation. Chemistry Faculty of Science University of Helsinki Finland, p.74.
- Mannila, E & Talvitie A. 1992. Stilbenes from *Picea abies* bark. *Phytochemistry* 31:3288–3289. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/003194229283500X>.
- Martínez AT. 2002. Molecular biology and structure-function of lignin-degrading heme peroxidases. *Enzyme Microb. Technol.* 30:425–444. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014102290100521X>.
- Mulat DG, Latva-Mäenpää H, Koskela H, Saranpää P & Wähälä K. 2014. Rapid Chemical Characterisation of Stilbenes in the Root Bark of Norway Spruce by Off-line HPLC/DAD-NMR. *Phytochemical Analysis*, 25: 529–536. <https://doi.org/10.1002/pca.2523>.
- Nascimento MS, Santana AL, Maranhao CA, Oliveira LS & Bieber L. 2013. Phenolic extractives and natural resistance of wood. – In *Biodegradation – Life of Science* (Toim. Chamy R ja Rosenkranz F. In Tech, 378 p. <https://api.intechopen.com/chapter/pdf-download/45104/Y>.
- Newell SY, Fallorq RD & Miller JD. 1989. Decomposition and microbial dynamics for standing, naturally positioned leaves of the salt-marsh grass *Spartina alterniflora*. *Mar. Biol.* 101:471–482.
- Nisula L. 2018. Wood Extractives in Conifers. A Study of Stemwood and Knots of Industrially Important Species. Åbo Akademi förlag / Åbo Akademi University Press. Åbo, Finland. [https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/149340/nisula\\_linda.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/149340/nisula_linda.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- Paasela T. 2017. The stilbene biosynthetic pathway and its regulation in Scots pine. University of Helsinki.
- Pan H & Lundgren L. 1996. Phenolics from inner bark of *Pinus sylvestris*. *Phytochemistry* 42: 1185–1189. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0031942296001227>.
- Phillips MA & Croteau RB. 1999. Resin-based defenses in conifers. *Trends in plant science*, 4(5), 184–190. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1360138599014016>.
- Rauha JP. 2001. The search for biological activity in Finnish plant extracts containing phenolic compounds. Academic Dissertation. University of Helsinki, Faculty of Science, Department of Pharmacy, p. 72. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.407.7457&rep=rep1&type=pdf>.
- Reunanen M, Ekman R & Hafizogly H. 1996. Composition of tars from softwoods and birch. *Holzforschung*, 50, 118–120.
- Robb F, Davies BR, Cross R, Kenyon C & Howard-Williams C. 1979. Cellulolytic bacteria as primary colonizers of *Potamogeton pectinatus* L. (sago pond weed) from a brackish south-temperate coastal lake. *Microb. Ecol.* 5: 162–177. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02013524>.
- Routa J, Brännström H, Anttila P, Mäkinen M, Jänis J & Asikainen A. 2017. Natural resources and bioeconomy studies 73/2017. Wood extractives of Finnish pine, spruce and birch – availability and optimal sources of compounds. A literature review. Natural Resources Institute Finland, Helsinki 2017. [https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/540829/luke-luobio\\_73\\_2017.pdf.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/540829/luke-luobio_73_2017.pdf.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- Royer M, Houde R, Viano Y & Stevanovic T. 2012. Non-wood forest products based on extractives-A new opportunity for the Canadian forest industry part I: Hardwood forest species. *Journal of Food Research*. 1(3) <https://www.ccsenet.org/journal/index.php/jfr/article/view/17546>.
- Rüttimann C, Vicuña R, Mozuch MD & Kirk TK. 1991. Limited bacterial mineralization of fungal degradation intermediates from synthetic lignin. *Appl Environ Microbiol.* 1991;57(12):3652–3655. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC184029/pdf/aem00065-0262.pdf>.
- Saarinen NM, Wärrä A, Mäkelä SI, Eckerman C, Reunanen M, Ahotupa M, Salmi SM, Franke AA, Kangas L & Santti R. 2000. Hydroxymatairesinol, a novel enterolactone precursor with antitumor properties from a coniferous tree (*Picea abies*). *Nutr Cancer*, 36(2): 207–214. [https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1207/S15327914NC3602\\_10](https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1207/S15327914NC3602_10).



- Sala MM & Gude H. 2004. Ectoenzymatic activities and heterotrophic bacteria decomposing detritus. *Archiv fur Hydrobiologie*, 160(3): 289–303.  
[https://www.researchgate.net/publication/233521611\\_Ectoenzymatic\\_activities\\_and\\_heterotrophic\\_bacteria\\_decomposing\\_detritus](https://www.researchgate.net/publication/233521611_Ectoenzymatic_activities_and_heterotrophic_bacteria_decomposing_detritus).
- Salmelin J, Hämäläinen H, Vuori K-M & Nieminen M. 2020. Puuaineksen lisäyksen mahdollisuudet ravinteiden pidättäjänä ja eliöstön monipuolistajana kuormitetuissa vesistöissä: kirjallisuuskatsaus. Suomen ympäristökeskus. <https://www.syke.fi/download/noname/%7BD906E9FB-8CA7-4462-8644-DE7CID709B8F%7D/160975>
- Saranpää P & Nyberg H. 1987. Lipids and sterols of *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood. *Trees*, 1: 82–87. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00203575>.
- Saranpää P. 1997. Puun rakenne, ominaisuudet ja kasvu. Metsätieteen aikakauskirja 1/1997, 86–89. <https://www.metsatieteenaikakauskirja.fi/pdf/article6360.pdf>.
- Shearer CA. 1992. The role of woody debris. Kirjassa: Bärlocher F (toim.) *The Ecology of Aquatic Hyphomycetes*. Springer-Verlag, Berlin, p-77-98.
- Sinsabaugh RL, Antibus RK, Linkins AE, McLaugherty CA, Rayburn L, Repert D & Weiland T. 1993. Wood decomposition: Nitrogen and phosphorus dynamics in relation to extracellular enzyme activity. *Ecology* 1993;74:1586–93.
- Sjöström E. 1989. Puukemia teoreettiset perusteet ja sovellukset, 4. painos, Otakustantamo, Helsinki, 1989, ss. 88–96.
- Sjöström E. 1993. *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*, 2. painos, Academic press, San Diego, USA, 1993, 293 s.
- Smeds AI, Češková I, Eklund PC & Willför SM. 2012. Identification of new lignans in Norway spruce knotwood extracts. *Holzforchung*, 66(5): 553–567. <https://doi.org/10.1515/hf-2011-0218>.
- Spänhoff B & Gessner MO. 2004. Slow initial decomposition and fungal colonization of pine branches in a nutrient-rich lowland stream. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 61: 2007–2013. <https://cdnsiencepub.com/doi/10.1139/f04-145>.
- Tanaka Y. 1993. Activities and properties of cellulase and xylanase associated with *Phragmites* leaf litter in a seawater lake. *Hydrobiologia* 262: 65–75.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00007507>.
- Tank JL, Rosi-Marshall EJ, Griffiths NA, Entekin SA & Stephen ML. 2010. A review of allochthonous organic matter dynamics and metabolism in streams. *J N Am Benthol Soc* 2010;29:118–46. <https://www.journals.uchicago.edu/doi/pdf/10.1899/08-170.1>.
- Taylor AM, Gartner BL & Morrell JJ. 2002. Heartwood formation and natural durability-a review. *Wood Fiber Sci* 34:587–611. <https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/539/539>.
- Taylor BR, Goudey JS & Carmichael NB. 1995. Toxicity of aspen wood leachate to aquatic life: laboratory studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 15 (2): 150–159.  
<https://core.ac.uk/download/pdf/19670591.pdf>.
- Teponno RB, Kusari S & Spiteller M. 2016. Recent advances in research on lignans and neolignans. *Nat. Prod. Rep.*, 2016, 33, 1044–1092.  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2016/np/c6np00021e>.
- Umezawa T. 2001. Chemistry of extractives. In: Hon DN-S & Shiraishi N (Eds.), *Wood and Cellulosic Chemistry*. New York, NY: Marcel Dekker Inc., pp. 213–241.
- Vuori K-M, Leppänen M, Koljonen S, Jämsén J, Vaso A, Keskinen E, Hämäläinen H, Nieminen M, Huotari E & Soimasuo J. 2021. Puupohjaisilla uusilla materiaaleilla tehoa metsätalouden vesiensuojeluun ja vesistökuunnostuksiin PuuMaVesi-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskus. <https://www.syke.fi/download/noname/%7B4D2E4C08-E611-47D7-8444-4C984F32EB57%7D/165953>.
- Weedon JT, Cornwell WK, Cornelissen JHC, Zanne AE, Wirth C & Coomes DA. 2009. Global meta-analysis of wood decomposition rates: A role for trait variation among tree species? *Ecology Letters* 12: 45–56. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2008.01259.x>.

- Wiedenhoeft A. 2010. Structure and Function of Wood. Chapter 3. Kirjassa: Forest Products Laboratory. 2010. Wood handbook—Wood as an engineering material. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. [https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fpl\\_gtr190.pdf](https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fpl_gtr190.pdf).
- Willför S, Hemming J, Reunanen M, Eckerman C & Holmbom B. 2003a. Lignans and lipophilic extractives in Norway spruce knots and stemwood. *Holzforschung* 57:27–36. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/HF.2003.005/html>.
- Willför S, Hemming J, Reunanen M & Holmbom B. 2003b. Phenolic and lipophilic extractives in Scots pine knots and stemwood. *Holzforschung* 57(4):359–372. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/HF.2003.054/html>.
- Zemek J, Marvanová L, Kuniak L & Kadlečiková B. 1985. Hydrolytic enzymes in aquatic Hyphomycetes. *Folia Microbiol* 30, 363–372 (1985). <https://doi.org/10.1007/BF02927592>.





## **OSA II**

# **Vedenalainen puuaines**

Puukomponenttien  
vesistövaikutukset





Kuva: Kari-Matti Vuori

*Puupuhdistamon asennusta Parkanon Kovesjärven metsäojalla.*



## Taustaa

Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) hankkeen ”Puupohjaisilla uusilla materiaaleilla tehoa metsätalouden vesiensuojeluun ja vesistökunnostuksiin (PuuMaVesi)” tarkoituksena oli kehittää uuden, puuainesta hyödyntävän vesistönsuojelumenetelmän käyttöä. Vuosina 2018–2020 aikana toteutetussa hankkeessa tutkittiin menetelmää metsätalouden valumavesien puhdistuksessa. Menetelmässä hakkuutähteitä ja pienpuuta asetettiin metsäojiin, laskeutusaltaisiin ja puroihin, tarkoituksena vähentää eroosiota, puhdistaa vettä, lisätä vesiluonnon monimuotoisuutta ja parantaa kalakantojen tilaa (Salmelin ym. 2020, Vuori ym. 2021). Toisaalta puuaineksesta





tiedetään liukenevan veteen sen laatua mahdollisesti heikentäviä, happea kuluttavia, happamuutta tai ekotoksisuutta lisääviä yhdisteitä, mukaan lukien puun polymeeriset ainekset, selluloosa, hemiselluloosa, ligniini sekä uuteaineet, kuten fenoliset aineet, hartsihapot ja terpeenit (Vuori ym. 2021). On huomioitava, että luonnon virtavesissä ja seisovissa vesissä on maalta veteen joutunutta puuainesta, joka kuuluu vesiin luonnollisena elementtinä (Vuori ym. 2021), jolloin pienehkön puumäärän lisääminen ”puupuhdistamon” muodossa tulee suhteuttaa myös luonnonolosuhteisiin.

Mahdollisten haittavaikutusten tunnistamiseksi nyt laadittu kirjallisuuskatsaus on jaettu kahteen osioon: 1) Vedenalainen puuaines – Puuaineksen komponentit ja aineksen hajoaminen vedessä ja 2) Vedenalainen puuaines – Puukomponenttien vesistövaikutukset. Jälkimmäisessä osassa käsitellään myös puuaineksen uuttumista ja liukenemista vedessä, mutta em. ilmiöt on pyritty yhdistämään tiettyihin biovaikutuksiin. Kuten osion I osalta, tämänkin osion tavoitteena on palvella em. ”PuuMaVesi”-hankkeen jatkajan, ”Puupuhdistamojen valuma-alueen pilotointi maa- ja metsätalouden vesienhallinnassa (PuuValuVesi)” -hankkeen tarpeita ([https://www.syke.fi/fi-fi/tutkimus\\_\\_kehittaminen/tutkimus\\_ja\\_kehittamishankkeet/hankkeet/PuuValuVesihanke](https://www.syke.fi/fi-fi/tutkimus__kehittaminen/tutkimus_ja_kehittamishankkeet/hankkeet/PuuValuVesihanke)).



Kuva: Kari-Matti Vuori

Puupuhdistamotalkoot  
Rautjärven Hiitolanjoella.

## 2

# Puu metsässä ja vedessä

Valtakunnan metsien 13. inventoinnin tuloksiin (2019–2020) perustuva puuston tilavuus metsä- ja kitumailla oli yhteensä 2 506 milj. m<sup>3</sup> (mänty 1 248 m<sup>3</sup>, kuusi 575 m<sup>3</sup>, lehtipuut 501 m<sup>3</sup>) (Luonnonvarakeskus: <https://statdb.luke.fi/PXWeb/pxweb/fi/LUKE/>).

Tämän raportin aihepiiriin liittyen sekä virtavesissä että seisovissa vesissä on maalta veteen joutunutta puuainesta, joka kuuluu vesiin luonnollisena elementtinä (Vuori ym. 2021). Tällöin tarkoitetaan yleensä karkeaan (coarse wood debris) tai suurikokoiseen, yli 10 cm halkaisijaltaan olevaan puuainekseen (large wood debris). Laaja-aineistoisessa artikkelissaan (Wohl ym. 2017) analysoi puuaineksen määrää luonnontilaisten metsien läpi kulkevilla joki-/puroalueilla (438 aluetta) ja vastaavasti hoidettujen alueiden läpi kulkevilla jokialueilta (250 aluetta). Puuaineksen määrän vaihteluväli oli hyvin suuri, mutta luonnontilaisten metsäalueiden puroissa ja joissa uoman pinta-alaa kohti puuainesta oli keskimäärin 214 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> ja vastaavasti hoide-tumpien metsäalueiden virtavesissä määrä oli 73 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. Koitajoen valuma-alueella tehdyssä tutkimuksessa vastaavat puumäärät ovat olleet 332 m<sup>3</sup> (luonnontilainen alue Venäjän puolella) ja 17 m<sup>3</sup> voimakkaasti hakatulla alueella (Liljaniemi ym. 2002).



### 3

## Puun käyttö

Metsäteollisuusyritysten käyttämän raakapuun määrä oli kaikkiaan 72 milj. m<sup>3</sup> vuonna 2021. Puolet raakapuusta käytettiin aiempien vuosien tapaan sellun valmistukseen, mutta erityisesti sahateollisuuden jalostama puumäärä ja sen osuus kokonaiskäytöstä on kasvanut. Kotimaista raakapuuta metsäteollisuuden tuotantoon kului 62,4 milj. m<sup>3</sup> ja tuontipuuta 9,8 milj. m<sup>3</sup>. Lämpö- ja voimalaitoksissa käytettiin kiinteitä puupolttoaineita vuonna 2021 kaikkiaan 23,5 milj. m<sup>3</sup> ja yhdessä pientaloissa käytetyn polttopuun kanssa kiinteiden puupolttoaineiden kokonaiskäyttö oli 30,4 milj. m<sup>3</sup>. Metsähaketta poltettiin kaikkiaan 9,4 milj. m<sup>3</sup> ja maahan haketta tuotiin v. 2021 4,4 milj. m<sup>3</sup> (Luonnonvarakeskus: <https://www.luke.fi/fi/tilastot/metsateollisuuden-puunkaytto/metsateollisuuden-puunkaytto-2021>).

Puuta luonnollisena raaka-aineena ei yleensä pidetä ympäristöriskinä. Teollisessa mittakaavassa olevan puumateriaalin käsittelystä on kuitenkin osoitettu aiheutuvan kielteisiä vaikutuksia vesistöihin. Kyseisessä mittakaavassa olevien laitosten osalta teollisuuden käsittely- tai prosessijätevedet tai valumavedet kuitenkin nykyisellään käsitellään biologiseen, aktiivilietemenetelmään perustuvissa vedenpuhdistuslaitoksissa ennen vastaanottavaan vesistöön laskemista - nykyaikainen biologinen vedenpuhdistus on käytössä jokaisessa ko. teollisuuslaitoksessa Suomessa. Useimmat puupohjaisen teollisuuden aiheuttamaan vesien saastumiseen liittyvät tutkimukset ovat keskittyneet suuriin teollisuuskohteisiin, kuten sellu- ja paperitehtaisiin, joiden jätevesien tutkimus on ollut hyvin intensiivistä. Puuaineksen liukenemiseen liittyen, massapuuta säilytetään usein ulkovarastopaikoilla, joissa puusta sateen ja/tai kastelun vaikutuksesta liukenee puukomponentteja. Yleisesti kuitenkin myös kyseiset suoto-vedet johdetaan tehtaan vedenpuhdistuslaitokseen ennen vastaanottavaa vesistöä. Runko- ja massapuun lisäksi suotovesiä voi tuottaa kuoriaines, hake ja/tai puruaines. Myös energian tuottaminen kasvi-/puuaineksella (turve, puuhake, puru) varastointipaikkoineen saattaa tuottaa suotovesiä, jotka osin voivat päätyä alueen vesiin. Lisäksi Suomessa uitetaan puutavaraa (Vuoksen vesistöalueella v. 2012–14 n. 700 000 m<sup>3</sup> ja v. 2017 n. 300 000 m<sup>3</sup>, Järvi-Suomen uittoyhdistys, [http://www.uittoyhdistys.fi/perkaus\\_tilastot.php](http://www.uittoyhdistys.fi/perkaus_tilastot.php)). Puuta voidaan myös varastoida määräjän vedessä, jolloin puuainesta jossakin määrin liukenee veteen.





Kuva: Elina Nystedt, KVVY



## 4

# Puuperäiset suoto-, hule- ja jätevedet sekä niiden mahdolliset biovaikutukset

## Puun suotovedet teollisuusalueilla, luonnossa sekä laboratorio-olosuhteissa

Osa puun suotovesitutkimuksista koskee verraten suurten puumäärien varastointia sekä niiden kastelua teollisuuslaitosten lähialueilla. Liukenemisessa ja suotautumisessa on havaittu puulajien välisiä eroja, mutta yleisenä piirteenä on korkea orgaanisen aineksen pitoisuus (tavallisimmin ilmaistuna joko orgaanisena kokonaishiilenä, total organic carbon, TOC tai liunneena orgaanisena hiilenä, dissolved organic carbon, DOC) sekä korkea kemiallinen hapenkulutus (chemical oxygen demand, COD) ja biologinen hapenkulutus (biological oxygen demand, BOD), mikä suotovesiä vastaanottavissa vesiympäristöissä aiheuttaa happitason alenemisen (Orban ym. 2002, Hedmark ja Scholz 2008). Hakkuiden jälkeistä puuaineksen varastointia tapahtuu myös itse hakkuualueilla tai kuljetusteiden varsilla, joissa on havaittu merkittäviä vesiin ja myös maaperään liittyviä haittavaikutuksia (Taylor ja Carmichael 2003, Rex ym. 2016).

Eri testiorganismeja on käytetty puun suotoveden myrkyllisyyden arvioimiseen, mukaan lukien mm. kirjolohi (*Oncorhynchus mykiss*) (Taylor ym. 1996, Bailey ym. 1999, Tao ym. 2005), äyriäiset, mm. vesikirppu (*Daphnia magna*) (Taylor ym. 1996) ja suolavesikatkarapu (*Artemia franciscana*) (Libralato ym. 2007) tai mikrobi mm. *Vibrio fischeri* (Zenaitis ja Duff, 2002, Borga ym. 1996). Lisäksi testauksessa on käytetty mikroleviä, kuten piilevää (*Phaeodactylum tricorutum*) (Libralato ym. 2011) ja viherlevää (*Scenedesmus subspicatus*) (Kaczala ym. 2011).

Kaadetuista amerikanhaavoista (*Populus tremuloides*) muodostetun pinon (18 m<sup>3</sup>) suotoveden ominaisuuksia ja toksisuutta seurattiin kaksivuotisessa kenttätutkimuksessa Kanadassa (Dawson Creek, British Columbia) (Taylor ja Carmichael 2003). Tutkimuksen aikana suotovesiä kerättiin useita kertoja (=250). Suotovesille oli tunnusomaista tumma väri, happamoituminen (pH 5,0–6,5), kohonnut sähkönjohtavuus (200–500 µS cm<sup>-1</sup>), korkea biokemiallinen hapenkulutus (BOD) (500 – 5 000 mg l<sup>-1</sup>) ja orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC) (500 – 2 000 mg l<sup>-1</sup>), vaihtelevat fenoliyhdisteiden pitoisuudet (2–27 mg l<sup>-1</sup>) ja alhainen liunneen hapen määrä (<2 mg l<sup>-1</sup>). Kala- (*O. mykiss*), vesikirppu- (*D. magna*) ja bakteeribioluminesenssi (Microtox™) -testeissä suotovedet vaihtelivat toksisesta (mediaani LD<sub>50</sub> > 10 %) hyvin toksiseen (mediaani LD<sub>50</sub> < 1 %).



Tao ym. (2005) seurasivat Kanadassa setripuun (Pinaceae, lajia ei määritelty tarkemmin, kirjoittajan huomautus) hakkuutähteen ja sahanpurun suotovesien ominaisuuksia ja toksisuutta koealueilla viiden vuoden ajan. Tutkimuksen alkupuolella (1–2 v.) muodostuneet suotovedet havaittiin voimakkaasti kylläntyneiksi värjäytyneiksi, happamoituneiksi (pH 3,4–3,7) ja suodokset olivat verraten ravinneköyhiä (epäorg. N 1,4–3,2 mg l<sup>-1</sup>, ortofosfaatti 3,3–4,3 mg l<sup>-1</sup>). Kemiallinen hapenkulutus (COD) oli erittäin korkea 12 559–14 254 mg l<sup>-1</sup>, samoin kuin tanniini- ja ligniinipitoisuus (3 066–5 150 mg l<sup>-1</sup> tanniinihappona mitattuna), haihtuvien rasvahappojen pitoisuuden vaihdellessa välillä 1 564–2 132 mg l<sup>-1</sup>. Lisäksi suotovesi oli erittäin myrkyllistä kirjolohelle (96-h mediaani LD<sub>50</sub> 0,74 %).

Puun ja puujätteen lajittelu-, käsittely- ja varastointialueen suotovesien ominaisuuksia ja sen puhdistusta (Aerobic trickling filter) selvitettiin kanadalaisessa tutkimuksessa (Woodhouse ja Duff 2004). Yhdeksältä alueelta kerättyjen näytteiden biologinen hapenkulutus (BOD) vaihteli välillä 25–745 mg l<sup>-1</sup>, kemiallinen hapenkulutus (COD) 125–4 610 mg l<sup>-1</sup>, tanniini- ja ligniinipitoisuus (T+L) 10–1 505 mg l<sup>-1</sup> sekä suspendoitunut kiintoaineksi (Total Suspended Solids, TSS) 65–2 205 mg l<sup>-1</sup>. Suoritetussa laboratorioskaalan jätevedenpuhdistuksessa (mikrobireaktori, 24 h, 34°C) saatiin 86–100 % pitoisuuksien alenema em. parametrien osalta.

Puubiomassan tienvarsikäsitteystä syntyneen puuhakkeen ja -tähteen aiheuttamien suotovesien ominaisuuksia tutkittiin maasto- ja laboratorio-olosuhteissa (Rex ym. 2016), joissa puuaineksi oli peräisin amerikanhaavasta (*Populus tremuloides*), kontortamännystä (*Pinus contorta*), hybridivalkokuusesta (*Picea engelmannii* x *glauca* Parry) ja mustakuusesta (*Picea mariana*). Lisäksi näytteitä otettiin kahdelta sekalaiselta puutähdeltä sisältävältä alueelta. Tutkittavat näytteet saatiin sekä maastokokeesta hakkuualueella (548 vrk.) että sadeveisesimuloinnista ja staattisesta laboratoriosimuloinnista (28 vrk.). Näytteistä määritettiin TOC, COD, väri, fenoli- ja ammoniakkipitoisuus, pH sekä hartsihapot (isopimaari ja dehydroabietiinihappo). Lisäksi näytteiden toksisuus arvioitiin *V. fischeri* – bakteerin bioluminesenssi-testillä (Microtox™). Haapatähteen ja -hakkeen (simulaatio) suotoveden pH oli alhaisempi ja TOC, fenolipitoisuus ja ammoniakkipitoisuus oli korkeampi havupuu- ja sekanäytteisiin verrattuna. Erilaiset kuusinäytteet muistuttivat toisiaan, mutta poikkesivat mänty- ja haapanäytteistä. Kaikki näytteet olivat vaihtelevasti toksisia, joista toksisimpien näytteiden EC<sub>50</sub> (Microtox™) oli noin 10 % (suotovesi-%).

Laboratoriokokeen (28 vrk.) perusteella puiden järjestys mitattujen parametrien osalta oli seuraava (Rex ym. 2016):

- TOC – amerikanhaapa > mustakuusi > hybridivalkokuusi > kontortamänty
- COD – amerikanhaapa > hybridivalkokuusi > mustakuusi > kontortamänty
- Väri – amerikanhaapa > hybridivalkokuusi > mustakuusi > kontortamänty
- Fenolit – amerikanhaapa > mustakuusi > kontortamänty > hybridivalkokuusi
- Ammoniakki – amerikanhaapa > hybridivalkokuusi > mustakuusi > kontortamänty
- pH – hybridivalkokuusi > mustakuusi > kontortamänty > amerikanhaapa.

Puuteollisuuden hulevedet ovat saaneet entistä enemmän huomiota ympäristöviranomaisilta mm. Kanadassa, jossa on myös pyritty kehittämään hoitomenetelmiä puunkorjuu- ja puiden varastointipaikkojen haitallisten valumiin aiheuttamien ongelmien ratkaisemiseksi. Saha-alueiden hulevesien ominaisuuksia, toksisuutta ja hulevesien otsonikäsittelyn vaikutuksia selvitettiin kanadalaisessa kenttätutkimuksessa (Zenaitis ja Duff 2002), jossa näytteitä puunsäilytyspaikkojen valumista otettiin kahdelta sahalta (British Columbia, Canada). Tutkimuksessa analysoitujen parametrien arvojen vaihteluväleiksi saatiin: COD 2 400 – 8 700 mg l<sup>-1</sup>, tanniini ja ligniini 160 – 2 500 mg l<sup>-1</sup>, BOD 190–900 mg l<sup>-1</sup> ja akuutti toksisuus (Microtox™) EC<sub>50</sub> 2–27 % (v/v). Sentrifugoidut näytteet käsiteltiin otsonilla, n. 0,5 mg otsonia/mg COD-arvoa kohden laboratorioskaalan reaktorissa. Otsonoinnin havaittiin vähentävän merkittävästi myrkyllisyyttä (80–90 %), tanniinia ja ligniiniä (T+L) (90–95 %) ja dehydroabietiinihappoa (DHAA) (95–100 %). Kemiallinen ja biologinen hapenkulutus sen sijaan aleni vähemmän (COD 30–35 % ja BOD 15–25 %).

Useissa puun uuttotutkimuksissa sekä laboratorio- että kenttäolosuhteissa yleisinä havaintoina ovat olleet veden pH:n aleneminen, korkea hapenkulutus ja toksisuus vesielioille (Field ym. 1988, Peters ym. 1976, Taylor ym. 1996, Temmink ym. 1989, Bailey ym. 1999, Taylor ja Carmichael 2003, Woodhouse ja Duff 2004, Zenaitis ym. 2002). Suotovesien biologisten vaikutusten on hapenkulutusta lisäävien aineiden liukenemisen ja pH:n alenemisen lisäksi raportoitu johtuvan myös puun uuteaineista, kuten fenolisista yhdisteistä ja/tai hartsihapoista (mm. isopimariinihappo, IA ja dehydroabietiinihappo, DHAA) (Hedmark ja Scholz 2008). Puun uutto- tai suotoveden kemiallinen koostumus vaihtelee puulajin, puukomponentin (kuori, sydänpuu, pintapuuta tai lehdet), mahdollisen tiivistymisen, liuotusajan ja uutto-/suotoveden ominaisuuksien mukaan (Tao ym. 2005).

Haapalastuilla tehdyllä laboratoriotutkimuksella selvitettiin haavan suotoveden kemiallista koostumusta sekä toksisuuden luonnetta, voimakkuutta ja pysyvyyttä (Taylor ym. 1996). Aineiden huuhtoutuminen oli nopeaa, massahäviön ollessa 24 tunnin aikana noin 1 % ja loput liukenevasta puuaineksesta (yhteensä 3 %) uuttui kahden viikon aikana. Uutosvesi (35 päivää) oli kyllänsä hapanta (pH 4,0) sekä korkea BOD-arvoltaan (>2 600 mg l<sup>-1</sup>) ja sähkönjohtavuudeltaan (1 140 µS cm<sup>-1</sup>). Suotovesi sisälsi lisäksi runsaasti fenoleja (30 mg l<sup>-1</sup>), orgaanista hiiltä (2 480 mg l<sup>-1</sup>) ja orgaanista tyyppiä (13 mg l<sup>-1</sup>). Suotoveden akuutin toksisuuden LC<sub>50</sub> -arvot (mediaani) olivat 1–2 % taimen- ja *D. magna* -testissä ja bakteeritoksisuus (EC<sub>50</sub> luminesenssi) alkoi 0,3 % suotovesipitoisuudella. Suotovesi oli vähemmän myrkyllistä levätestissä, jossa EC<sub>50</sub> oli 12–16 %. Haavan suotoveden toksisuus säilyi yli kahden kuukauden ajan samalla tasolla, mutta toksisuus väheni äkillisesti, kun labiilien puuainesten liukeneminen vähentyi, lisääntyen uudelleen mikrobin metabolian vuoksi.

## Sellu- ja paperiteollisuuden jätevedet

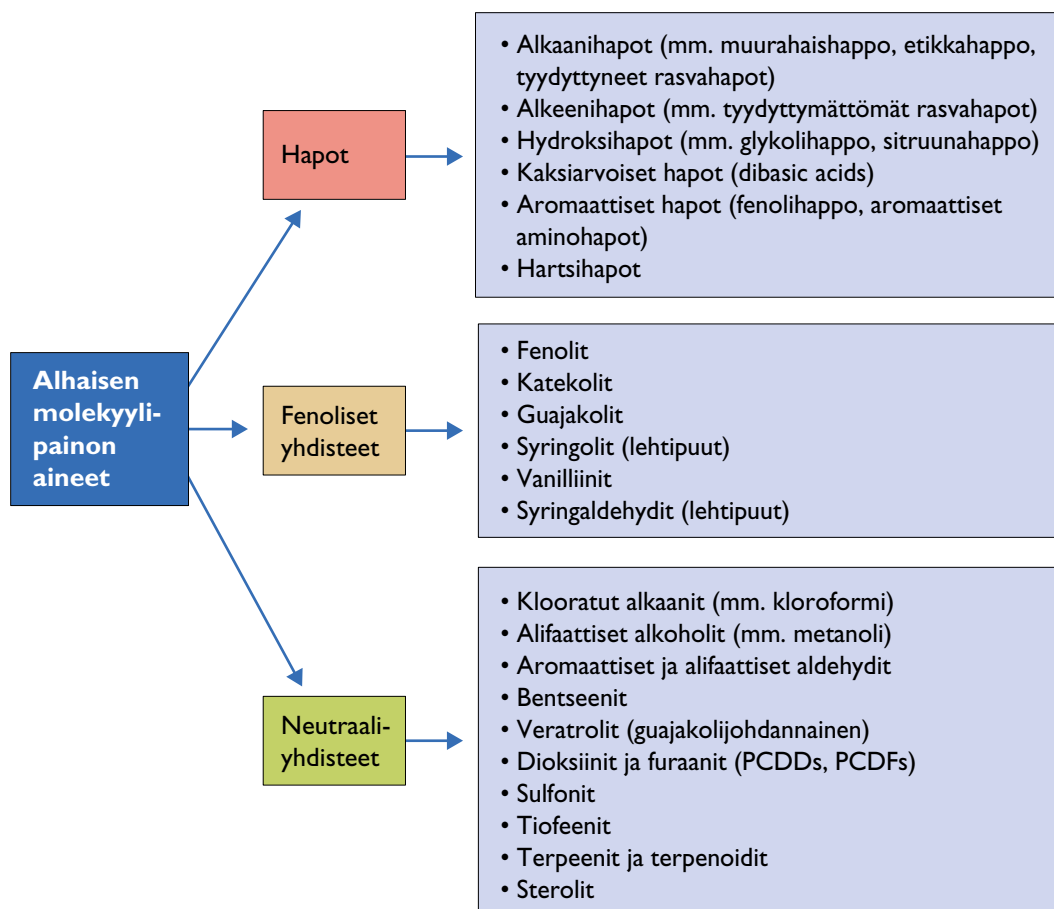
Sellu- ja paperiteollisuudesta peräisin olevien jätevesien pienimolekyyliset komponentit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään eli happoihin, fenolisiin yhdisteisiin ja neutraaliyhdisteisiin. Fenoliset yhdisteet ovat joko puussa olevia yksittäisiä uuttuvia

yhdistetä tai ligniinin pilkkoutumis- ja hapettumistuotteita. Harts- ja rasvahapot, terpeenit ja sterolit ovat fenolien lisäksi puun uuteaineita (Dahlman ja Mörck 1993). Kaaviossa I on esitetty valkaistua sellua valmistavan tehtaan jätevesien sisältämät tyypilliset pienimolekyyliset yhdisteet. Huomioitava on, että osa analysoiduista aineista muodostuu sellun keittoprosessin tai valkaisun aikana tai ovat niistä peräisin olevia kemikaalijäämiä. Näin kaikki kaaviossa olevat ainesosat eivät esiinny luonnonvesissä (mm. dioksiinit ja furaanit). Samoin osa kloorautuneista aineista muodostuu kloorivalkaisun (nykyisin klooridioksidi) aikana. Kuitenkin samantyyppisiä kloorautuneita, suurimolekyylisiä fenoliyhdisteitä, joita on analysoitu sellutehtaan jätevesien jätevesistä löytyy myös luonnossa esiintyvissä puhtaissa pinta- ja pohjavesissä (Dahlman ym. 1993). Näin sekä jätevesissä että luonnonvesissä esiintyvät suurimolekyyliset ainesosat tuottavat samankaltaisia monomeerisiä hajoamistuotteita, myös kloorautuneina (Asplund ja Grimvall 1991). Kloorautuneiden yhdisteiden analysoinnissa summaparametrina käytetään AOX-arvoa (Adsorbable Organically bound Halogens), joka kuitenkin huomioi kloorautuneiden yhdisteiden lisäksi muitakin halogenoidut yhdisteet. Veteen tai maahan muodostuvan puun suotoveden kemiallisia ominaisuuksia voidaan jossakin määrin rinnastaa sellu- ja paperiteollisuuden jätevesiin. Lähimpänä suotovesiä ovat erityisesti aiemmin käytössä olleen mekaanisen massanvalmistuksen jätevedet, kuitenkin sillä erotuksella, että uutossa käytetään lämmitettyä vettä (Liu ym. 1996). Nykyaikaisten tehtaiden jätevesien aktiiviliete-käsittelyllä voidaan kuitenkin poistaa suurin osa puun uuteaineista, uuteaineiden puhdistumisen ollessa n. 97 % (Kostamo ja Kukkonen 2003).

Monet tutkimukset ovat osoittaneet hartsihapot ja tyydyttymättömät rasvahapot myrkyllisiksi vesieliöille, ja myrkyllisyyden testaamiseen on käytetty erilaisia menetelmiä (mm. Easty ym. 1978, Oikari ym. 1983, Werker ja Hall 1999). Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien vaikutustutkimuksissa on keskitytty enenevässä määrin puiden uuteaineisiin. Näistä mm. kasvisteroleiden on havaittu häiritsevän eräiden vesieliöiden hormonitoimintaa, steroleiden rakenteen muistuttaessa steroidihormonien rakennetta (McMaster ym. 1996, Stahlschmidt-Allner 1997). Pienilläkin steroleiden, hartsihappojen ja tyydyttymättömien rasvahappojen pitoisuuksilla voi olla pitkäaikaisia vaikutuksia. Esimerkiksi fytosterolipitoisuudella 10 µg l<sup>-1</sup> kalan varhaisvaiheiden kasvu häiriintyi (Mattson ym. 2001) ja hartsihappojen sekä tyydyttymättömien rasvahappojen kroonisia toksisia vaikutuksia ilmenee jo 20 µg l<sup>-1</sup>-pitoisuudella (Oikari ym. 1983).

Sellutehtaan jätevesien ekotoksikologisten tutkimusten mukaan isopimaarihappo (isopimaric acid, IA) on akuutisti eräs toksisimmista hartsihapoista (Wilson ym. 1996, Peng ja Roberts 2000), mutta sen pitoisuus jätevesissä on yleensä alhainen. Dehydroabietiinihapon (dehydroabietic acid, DHAA) on puolestaan todettu selluteollisuuden jätevesissä olevan yleisin ja pitoisuudeltaan korkein hartsihapoista, samalla se on liukoisin hartsihappo (Leppänen ja Oikari, 1999a, Liss ym. 1997, Lahdelma ja Oikari 2005). DHAA voi muuntua trisykliseksi polyaromaattiseksi hiilivedyksi (PAH), reteeniksi (retene), sedimentin mikrobitoiminnan seurauksena (Lahdelma ja Oikari 2005, Leppänen ja Oikari 1999b). Reteeni PAH-yhdisteenä aiheuttaa mm. kalojen





**Kaavio 1.** Valkaistua sellua valmistavan tehtaan tyypilliset jäteveden sisältämät pienimolekyyliset aineet (Dahlman ja Mörck 1993).

maksan ns. EROD-entsyymiaktiivisuuden (CYPIA -entsyymi) nousun, jota voidaan käyttää myös biomarkkerina selluteollisuuden jätevesialtistumiselle (Ratia ym. 2014, Makris ja Banerjee 2005).

Karels ym. (2001) mittasivat Etelä-Saimaalla kahden paperiteollisuuslaitoksen lähtevän jäteveden hartsihappopitoisuudeksi 46,7  $\mu\text{g l}^{-1}$  (pulp and paper mill, elemental chlorine free, ECF, Kraft pulp) ja 11,7  $\mu\text{g l}^{-1}$  (pulp mill, EFC) sekä vastaavasti sitosterolin pitoisuudeksi 68,9  $\mu\text{g l}^{-1}$  ja 486  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Alhaisempia pitoisuuksia analysoitiin samoilta paikoilta Etelä-Saimaalla, jossa kolmen tehtaan puhdistettujen lähtevien jätevesien hartsihappojen kokonaispitoisuudet vaihtelivat välillä 2–29  $\mu\text{g l}^{-1}$  ja steroleiden välillä 11–45  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Kostamo ja Kukkonen 2003). Puhdistettujen sellu- ja paperiteollisuuden jätevesin hartsihappopitoisuuden on havaittu yleisesti olevan välillä 40 – 2 500  $\mu\text{g l}^{-1}$  ja vastaanottavissa vesiympäristöissä välillä 4–14  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Gravato ja Santos 2002).

Kahden ECF ja yhden TCF (Total chlorine free) -valkaisua käyttävän tehtaan puhdistettujen jätevesien rasvahappojen, hartsihappojen ja steroleiden pitoisuudet olivat 200–700  $\mu\text{g l}^{-1}$ , <100–200 ja 200–400  $\mu\text{g l}^{-1}$ , tässä järjestyksessä. TCF-valkaisua

käyttävän tehtaan jätevesien vastaavat pitoisuudet olivat 100–200 µg l<sup>-1</sup> (rasvahapot), <100 µg l<sup>-1</sup> (hartsihapot) ja <100 µg l<sup>-1</sup> (sterolit). Tehtaat tuottivat sekä lehtipuu- että havupuusellua (Verta ym. 1996).

Etelä-Saimaalla ECF- tai TCF-valkaistun lehti- ja havupuusellun käsittelemättömien jätevesien bakteeritoksisuuden EC<sub>50</sub>-arvoiksi saatiin 5–45 % (Punta ja Suppola 1995). Toisessa suomalaisessa ECF-valkaistua lehti- ja havupuusellua tuottavassa tehtaassa käsittelemättömän jäteveden bakteeritoksisuuden EC<sub>50</sub>-arvot olivat 2–15 % (Verta ym. 1996). Vastaavanlaisia tuloksia samalla alueella ovat saaneet myös mm. Kostamo ja Kukkonen 2003, Kostamo ym. 2004). Ruotsissa ECF-valkaistun havupuusellun jätevesien vastaava EC<sub>50</sub>-arvo oli puolestaan 31 % (Tarkpea ym. 1999). Jäteveden myrkyllisyys ja erityisesti hartsihappojen myrkyllisyys on riippuvainen pH:sta (Kovacs ja Voss 1992, Werker ja Hall 1999). Myös kuorintajätevesien on raportoitu olevan myrkyllisiä bakteereille (Ahtiainen ym. 1996). Stuthridge ja Tavendale (1995) havaitsivat, että 60–90 % jäteveden myrkyllisyydestä on peräisin hartsihapoista. Lisäksi on raportoitu, että puulajit vaikuttavat jäteveden myrkyllisyyteen (Ruonala ja Lammi 1996, Leach ja Thakore 1992, O'Connor ym. 1992) ja havupuujätevesien on todettu olevan kaloille myrkyllisempiä lehtipuu-jätevesiin verrattuna (Ruonala ja Lammi 1996).

### Fenoliset yhdisteet

Useat fenoliyhdisteet ovat olleet pitkään niiden yhdisteiden joukossa, joihin on kiinnitetty erityistä huomioita ihmiseen kohdistuvien haittavaikutusten vuoksi, mutta kyseisten aineiden ympäristövaikutukset ovat myös laajasti tiedostettu pysyvyytensä, kerääntyvyytensä ja toksisuutensa vuoksi (Anku ym. 2017). Eräät fenoliset yhdisteet ovat yleisiä luonnossa, mutta fenoliyhdisteillä on laajaa käyttöä myös kemiateollisuuden sovellutuksissa. Fenoliyhdisteet on sisällytetty myös ensisijaisesti huolta aiheuttaviksi haitta-aineiksi sekä Pohjois-Amerikassa (USEPA) että EU:ssa. Huomionarvoista on kuitenkin, että useisiin luonnon polyfenolisiin yhdisteisiin on kiinnitetty runsaasti huomioita liittyen niiden monipuolisiin biologisiin vaikutuksiin, mukaan lukien terveysvaikutukset ihmiseen (mm. Rauha 2001).

Fenoliyhdisteiden pääsy vesiympäristöön tapahtuu luonnollisista lähteistä (puut ja muut kasvit), teollisesta tuotannosta sekä kotitalous- ja maataloustoiminnasta, joten niiden läsnäolo voi johtua luonnollisen orgaanisen aineksen hajoamisesta tai teollisuus- ja kotitalousjätteen sekä joutuessaan taipumus muuntua tai yhdistyä toisiin komponentteihin, jotka voivat olla vieläpä haitallisempia kuin alkuperäiset yhdisteet. Muuntuminen johtuu tavallisesti niiden vuorovaikutuksesta fysikaalisten, kemiallisten, biologisten tai mikrobiallisten tekijöiden kanssa (Kulkarni ja Kaware 2013). Fenoliyhdisteet luokitellaan eri ryhmiin erilaisten tekijöiden perusteella, luokittelukriteerinä mm. hiiliketju, fenolirunko tai fenolilyksiköiden lukumäärä molekyyllisissä, jakautuminen luonnossa tai sijainti kasveissa. Taulukossa I fenolien luokittelu on tehty hiiliketjun perusteella eli hiiliatomien kokonaismäärä, joka on sitoutunut suoraan tai epäsuorasti aromaattiseen renkaaseen.

**Taulukko 1.** Fenolien luokittelu hiiliketjun perusteella.

Hiiliketju	Fenoliyksiöiden määrä	Luokka	Esimerkkiyhdiste
C6	1	yksinkertaiset fenolit	katekoli
C6	1	bentsokinonit	hydroksikinoni
C6-C1	1	fenolihapo	gallihappo
C6-C2	1	asetofenonit	3-asetyyli-6-metoksibentsoaldehydi
C6-C2	1	fenyylitikkahapot	p-hydroksifenyylitikkahappo
C6-C3	1	hydroksisinnamaattihapot	kofeiinihapo
C6-C3	1	fenyylipropeenit	eugenoli
C6-C3	1	kumariinit/isokumariinit	umbelliferoni
C6-C3	1	kromonit	kromoliini
C6-C4	1	naftokinonit	juglooni, plumbagiini
C6-C1-C6	2	ksantonit	magniferiini
C6-C2-C6	2	stilbeenit	resveratroli
C6-C3-C6	2	flavonoidit	amentoflavoni
(C6-C3)2	2	lignaanit ja neolignaanit	pinoresinoli, eusideriini
(C6-C3)n	>12	ligniinit	tanniinihapo

Fenoliyhdisteet ovat kasvikunnassa laajasti levinneitä, ja yhdisteiden levinneisyys tai esiintyminen luonnossa on eräs kriteereistä ko. yhdisteryhmän luokittelussa. Luokkina voidaan tällöin pitää vähän levinneitä/esiintyviä, laajasti levinneitä (esiintyy lähes kaikissa kasveissa ja joilla on suuri merkitys kasveille, mm. flavonoidit ja niiden johdannaiset, kumariinit, fenolihapot ml. bentsoehappo ja kanelihappo) sekä polymeerisiä fenoliyhdisteitä (mm. ligniini ja tanniini). Vähemmän esiintyviä ovat yksinkertaiset fenolit, kuten pyrokatekoli, hydrokinoni ja resorsinoli (Bravo 1998). Fenoliyhdisteet voivat olla kasvisoluissa sekä vapaana, liukoisena tai soluseinässä liukenemattomassa muodossa. Fenolit ovat yleisesti myös liittyneenä polysakkariideihin tai proteiineihin (Sánchez-Moreno 2002). Fenoliyhdisteiden synteesi kasveissa tapahtuu osittain tiettyjen ulkoisten ärsykkeiden tai tekijöiden vaikutuksesta, mukaan lukien UV-säteily, kemialliset stressitekijät (kationit, kemialliset kontaminantit) ja/tai mikrobi-infektiot. Aminohappo, fenyylialaniini, on fenoliyhdisteiden synteesin esiaste kasveissa (Daniel ym. 1999).

Laaja-alainen ”maatalousteollisuus” (agro industry), kuten oliiviöljyn jalostus, kahvintuotanto, korkkiteollisuus, viinitilat, nahkateollisuus (parkitseminen), tekstiiliteollisuus, paperiteollisuus sekä elintarviketuotanto tuottaa suuren määrän tanniineja sisältävää jättevettä. Tanniinit ovat laajakirjoinen, monimutkaisia rakenteita sisältäviä aineita, lisäten veden orgaanisen aineksen pitoisuutta. Tanniinit myös hajoavat vain vähän jätevesien biologisessa käsittelyssä. Toisaalta tanniinit voivat toimia jätevesikäsittelyssä antioksidanteina, toisaalta niiden pilkkoutumistuotteet voivat reagoida puhdistuksessa hapettavien aineiden kanssa, jolloin lopullista tanniinien ympäristökohtaloa on vaikea arvioida puhdistusprosessissa (Lofrano ym. 2008).





Pohjaelännäytteet metsäojitusalueen puukäsittelystä (vasen purkki) ja käsittelemättömästä (oikea) laskeutusaltaasta.

Useissa tutkimuksissa on arvioitu tanniinien myrkyllisyyttä mikro-organismeille, erityisesti anaeroobeille (Ali ja Sreekrishnan 2001, Chen ym. 2008, Temmink ym. 1989). Field ja Lettinga 1987) osoittivat, että gallotanniini (happo) on voimakas metanogeenin estäjä ja toksisuus säilyi gallotanniinin nopeasta hajoamisesta huolimatta.

Kondensotuneiden tanniinien (condensed tannins, CT) ja hyrdolysoituvien tanniinien (hydrolysable tannins, HT) toksisuuden vertailussa hydrolysoituvien tanniinien on havaittu olevan toksisempia kondensoituneisiin verrattuna (Liao ym. 2003). Hydrolysoituvat tanniinit hajoavat gallushapoksi, jolla voi olla haitallisia vaikutuksia (Liu ym. 2010). Lofrano ym. (2008) tutkivat synteettisten tanniinien toksisuutta (*D. magna*, *A. salina*, *S. capricornutum* ja *L. sativum*), jossa yhteydessä havaittiin organismien erilainen herkkyys tanniineille, vesikirpun (*D. magna*) ja viherlevän (*S. capricornutum*) osoittautuessa selvästi muita herkemiksi. *A. salina* ei korkeimmillakaan pitoisuuksilla osoittanut toksisuuden merkkejä. Ligniinin ja tanniinien toksisuutta tutkittiin piilevällä (*P. tricornutum*) laboratorioskokeessa (puhdasaineet tanniinihappo, gallotanniini ja alkaliligniini) (Libralato ym. 2011). Kyseisessä kasvun estotestissä  $ErC_{50}$  oli ligniinillä 113,84 mg l<sup>-1</sup> (100,90–128,45) ja tanniinilla 26,04 mg l<sup>-1</sup> (20,10–33,95). Korkeammilla pitoisuuksilla (75–185 mgL<sup>-1</sup>) tanniinin havaittiin aiheuttavan levälle myös morfologisia muutoksia ja suuremmat tanniinipitoisuudet estivät täysin levien kasvun, mahdollisesti myös veden happamoitumisen seurauksena.

Flavonoidit ja rakenteellisesti samankaltaiset yhdisteet ovat laaja ja monipuolinen ryhmä bioaktiivisia fytoyhdisteitä, joita on runsaasti kasvien eri osissa (Kumar ja Pandey 2013). Rakenteellisista samankaltaisuuksista huolimatta flavonoidien ominaisuudet vaihtelevat suuresti ja niillä voi olla merkittäviä eroja toksikokinetikassa ja rakenteen ja aktiivisuuden välisissä suhteissa (structure-activity relationship, SAR)

(Spencer ym. 2004). Flavonoideihin liittyviä tunnettuja biologisia ominaisuuksia ovat antioksidanttiset ja anti-inflammatoriset vaikutukset, mahdolliset syöpää estävät vaikutukset sekä niiden toimiminen hormoninkaltaisina aineina sekä neuroreseptoreiden moduloijina. Bugel ym. 2016 tutkivat flavonoidien ja niiden kaltaisten yhdisteiden mahdollisia kehitystoksisia vaikutuksia biotestillä, jossa käytettiin seeprakalan embryoita ja muita kalan varhaisvaiheita. Tulokset osoittivat useiden flavonoidien aiheuttavan häiriöitä kalan varhaisvaiheiden kehityksessä. Tutkituista 24 flavonoidista 15 oli kalan kehitykseen vaikuttavia bioaktiivisia aineita, aiheuttaen sekä morfologisia että käyttäytymismuutoksia ja käyttäytymishäiriöitä ilmeni myös normaalin fenotyypin omaavilla. Koska fenolisten aineiden yhdistekirjo on hyvin laaja, joista useat ovat lisäksi biologisesti aktiivisia, niiden ympäristövaikutusten arviointi on erittäin vaikeata. Osoituksena em. kirjosta on, että myös akvaattiset kasvit itsessään tuottavat flavonoideja. Näiden vaikutuksia (solujen kasvu, fotosynteettinen aktiivisuus, solumorfologia ja solukalvon eheys) tutkittiin syanobakteerilla (*Microcystis aeruginosa*) (Huang ym. 2015). Kolmen flavonoidin, 5,4'-dihydroksiflavonin (DHF), apigeniinin ja luteoliinin havaittiin merkittävästi ehkäisevän syanobakteerin kasvua. Luteoliini vähensi merkittävästi myös yhteyttämiseen liittyvää tehollista kvanttisaantoa, fotosynteettistä tehokkuutta ja elektronien siirtonopeutta (70 %, 59 % ja 44 %). Lisäksi 5,4'-DHF ja apigeniini heikensivät solukalvon eheyttä muuttamalla kalvon depolarisaatiota ja läpäisevyyttä.

Havupuiden kuori on puunjalostusteollisuuden tärkeä orgaaninen sivuvirta. Kuorta syntyy, kun puita kuoritaan ennen sahatavaran tuotantoa tai sellun valmistusta. Suomessa metsäteollisuuden raakapuun kulutus vuonna 2019 oli 71,1 miljoonaa kuutiometriä, josta kuoren määrä on noin 10 % puun tilavuudesta. Suomen metsäteollisuus tuottaa näin n. 7 milj. m<sup>3</sup> kuorta vuodessa, jota käytetään pääasiassa lämmön ja energian tuottamiseen (LUKE 2020). Kuusen (*P. abies*) kuori sisältää runsaasti polyfenoliyhdisteitä, mukaan lukien kondensoituneita tanniineja (CT), stilbeenejä (pääasiassa stilbeeniglykosideja ja niiden aglykoneja), lignaaneja ja flavonoideja. Näillä fytoyhdisteillä on useita biologisia vaikutuksia, jotka kaikki ovat myös puiden selviämiseksi elintärkeitä (Franceschi ym. 2005, Krokene 2015, Gabaston ym. 2017, Jyske ym. 2020).

## 5

# Puuaineksen akvaattinen biotestaus ja riskinarviointi

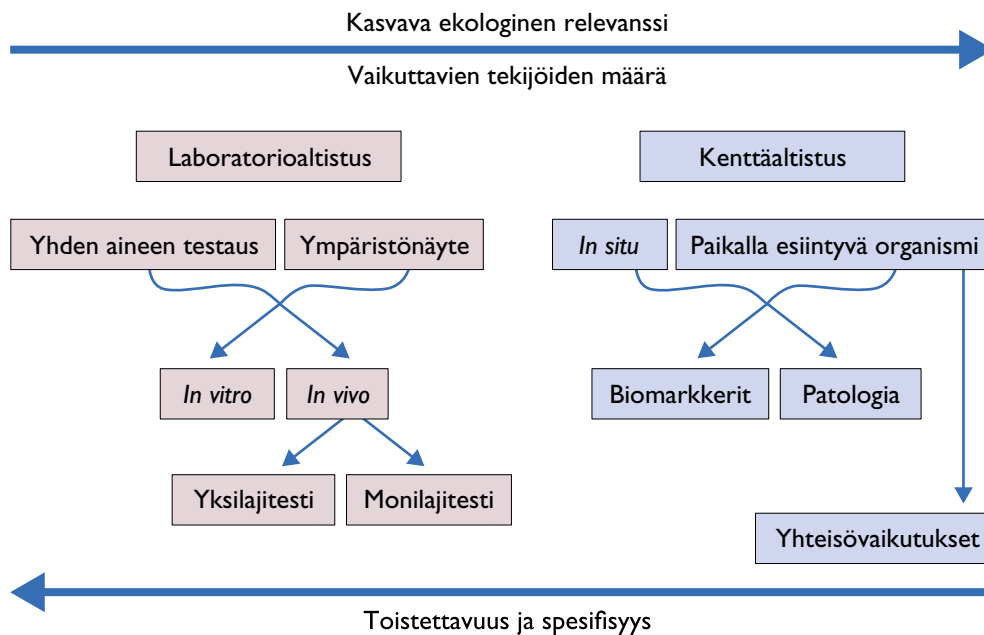
Ekotoksikologia keskittyy usein antropogeenisten kemikaalien ja haitta-aineiden vaikutuksiin eri biologisten organisaatioiden tasoilla - molekyyli- ja solutasolta kokonaisuuteen ekosysteemeihin. Ekotoksikologisia menetelmiä sovelletaan myös luonnossa esiintyvien aineiden tai vaikkapa ympäristömuutosten (metsänhakkuut, soiden kuivatukset, maatalouden päästöt, kaivosalueet) vaikutusten selvittämiseksi. Yleisesti aineiden vaikutukset vesieliöstöön riippuvat aineiden pitoisuudesta, myrkyllisyydestä, liukoisuudesta, biosaatuudesta, altistuksen kestosta ja toistosta sekä altistuneiden organismien herkkyydestä. Lisäksi epäsuorat vaikutukset, esimerkiksi ravinnon puute, saattaa huomattavasti vaikuttaa aineiden haittavaikutuksiin (mm. Connon ym. 2012).

Yksittäisten kemikaalien osalta ympäristöriskien arviointi tehdään tyypillisesti yhdistämällä vaaran (hazard) ja altistumisen (exposure) arviointi (EC 2001). Vaaran arvioinnilla tarkoitetaan aineen toksikologisia vaikutuksia (effect) eliöstöön eri altistuspitoisuuksilla. Altistumisen arvioinnilla tarkoitetaan altistumisen suuruuden, esiintymistiheyden ja keston määrittämistä tai arviointia. Kaaviossa 2 on esitetty vesiympäristön haitta-aineiden toksisuuden mittaamiseen ja vaikutusten arviointiin käytettäviä biologisia lähestymistapoja (Connon ym. 2012).

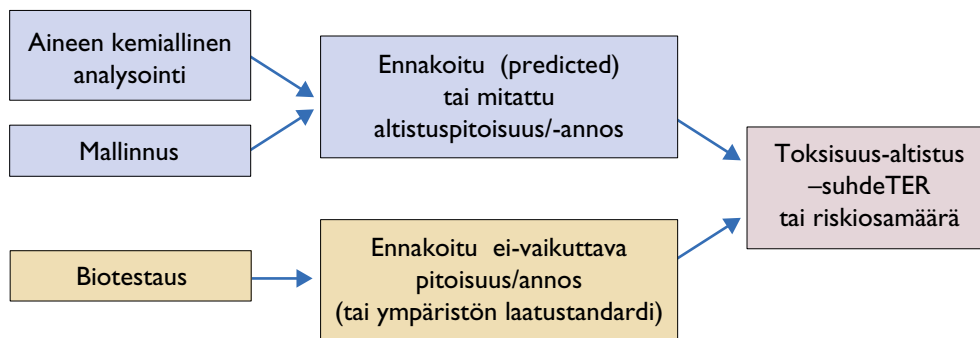
Vaaran ja altistumisen suhde eli ns. toksisuus-altistumis-suhde (toxicity-exposure ratio, TER) (tai riskiosamäärä) määritetään sekä lyhyt- että pitkäkestoiselle altistumiselle. Kyseisten arvojen ei tulisi ylittää tiettyjä kynnyks- tai raja-arvoja (trigger values) (Kaavio 3).

Kemikaalien ja aineiden riskinarviointiin käytettäviä biotestejä tehdään erilaisiin biologisiin organisaatiotasoihin kuuluvilla eliöillä, yksisoluisista organismeista (*in vitro*) monisoluisiin kasveihin ja eläimiin (*in vivo*). Testausta tehdään yleensä laboratorioissa standardoiduissa olosuhteissa, mutta ekotoksikologisessa tutkimuksessa voidaan käyttää myös yksinkertaistettuja eliöyhteisöjä (esim. mikro- ja mesokosmokset). Ekologisen relevanssin lisäämiseksi tutkimusta voidaan tehdä myös kentällä *in situ* (esim. kalojen tai simpukoiden sumpputukset). Ekotoksikologiassa on yleistynyt lähestymistapa, jossa eliöyksilöistä mitattavat ns. biomarkkerit, kuten molekulaariset, biokemialliset, solutasoiset, fysiologiset ja histopatologiset markkerit osoittavat





**Kaavio 2.** Vesiympäristön haitta-aineiden toksisuuden mittaamiseen ja vaikutusten arviointiin käytettäviä biologisia lähestymistapoja. Kuvassa on esitetty myös ekologisen merkityksen ja vaikuttavien tekijöiden kasvun suunta. Vastaavasti on merkitty toistettavuuden ja spesifisyyden suunta, joka on päinvastainen edellisen kanssa.



**Kaavio 3.** Toksisuus-altistumissuhteen (TER) (tai riskiosamäärän) määrittäminen yhdistämällä tiedot altistumisskenaarioista, joihin liittyy odotettavissa olevia biologisia vaikutuksia (ja/tai ympäristöstandardeissa määritettyjä arvoja). (Kaavio mukailen Connon ym. 2012).

eliön terveyttä, kuntoa tai tilaa. Biomarkkereita voidaan käyttää myös altistumisen osoittamiseen. Edellä mainitut varhaiset yksilövasteet (early warning indicators) voivat myös ennakoita ja varoittaa laajemmista ympäristövaikutuksista. Markkereina voidaan käyttää myös eliöyhteisön indeksejä (van der Oost ym. 2003). Geneettiset ”omics” -tutkimustekniikat mm. transkriptomiikka (Connon ym. 2008), proteomiikka (Campos ym. 2012, metabolomiikka (Lin ym. 2006) ja epigenetiikka (Legler ym. 2010, Head ym. 2012) ovat käytössä myös ympäristötutkimuksessa.

Kemikaalitestauksen lisäksi, ympäristö- ja ekotoksikologisessa tutkimuksessa ja testauksessa on yleisesti käytössä vakioidut OECD:n kemikaalitestiohjeistot (OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, Effects on Biotic Systems). Taulukoon 2 on koottu kyseisen ohjeiston vesi/vesi-sedimentti -ympäristöihin laaditut testiohjeistot. Taulukossa ei kuitenkaan ole fyysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien testaukseen tarkoitettuja menetelmiä (OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, Physical-Chemical properties), eikä aineiden ympäristökohtaloon tai -käyttäytymiseen liittyviä testejä (OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, Environmental Fate and Behaviour).

**Taulukko 2.** Veteen tai vesi-sedimenttiin kohdistuvat OECD:n biotestiohjeistot (OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, Effects on Biotic Systems). Tilanne 8/2022. ([https://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems\\_20745761?page=3](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-2-effects-on-biotic-systems_20745761?page=3)).

Numero	Otsikko
201	Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test
202	Daphnia sp. Acute Immobilisation Test
203	Fish, Acute Toxicity Test
204	Fish, Prolonged Toxicity Test: 14-Day Study
210	Fish, Early-life Stage Toxicity Test
211	Daphnia magna Reproduction Test
212	Fish, Short-term Toxicity Test on Embryo and Sac-Fry Stages
215	Fish, Juvenile Growth Test
218	Sediment-Water Chironomid Toxicity Using Spiked Sediment
219	Sediment-Water Chironomid Toxicity Using Spiked Water
221	Lemna sp. Growth Inhibition Test
225	Sediment-Water Lumbriculus Toxicity Test Using Spiked Sediment
229	Fish Short Term Reproduction Assay
230	21-day Fish Assay
231	Amphibian Metamorphosis Assay
233	Sediment-Water Chironomid Life-Cycle Toxicity Test Using Spiked Water or Spiked Sediment
234	Fish Sexual Development Test
235	Chironomus sp., Acute Immobilisation Test
236	Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test
238	Sediment-Free Myriophyllum Spicatum Toxicity Test
239	Water-Sediment Myriophyllum Spicatum Toxicity Test
240	Medaka Extended One Generation Reproduction Test (MEOGRT)
241	The Larval Amphibian Growth and Development Assay (LAGDA)
242	Potamopyrgus antipodarum Reproduction Test
243	Lymnaea stagnalis Reproduction Test
249	Fish Cell Line Acute Toxicity: The RTgill-W1 cell line assay

## Yhteenveto

- kahden hankkeen, ”Puupohjaisilla uusilla materiaaleilla tehoa metsätalouden vesiensuojeluun ja vesistökuunnostuksiin (PuuMaVesi)” ja sen jatkajan ”Puupuhdistamojen valuma-alueen pilotointi maa- ja metsätalouden vesienhallinnassa (PuuValuVesi)” -hankkeen, tarkoituksena on ollut kehittää menetelmää, jossa hakkuutähteitä ja pienpuuta asetetaan metsäojiiin, laskeutusaltaisiin ja puroihin tarkoituksena vähentää eroosiota, puhdistaa vettä, lisätä vesiluonnon monimuotoisuutta ja parantaa kalakantojen tilaa (Salmelin ym. 2020, Vuori ym. 2021)
- nyt valmistellun raportin tarkoituksena on selventää ja tarkentaa puuaineksessa olevia komponentteja, puun hajoamista vesiympäristössä ja komponenttien mahdollisia biovaikutuksia
- puuaineksen lisäämisen veteen ja siihen liittyvien mahdollisten biologisten vaikutusten riskinarviointia vaikeuttaa jossakin määrin vertailukohteiden puute. Mahdollisia vertailukohteita ovat mm. luonnontila, puuaineksen suotovesien vaikutukset tai sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien aiheuttamat vaikutukset. Tässä raportissa vertailua on tehty puuaineksen suotovesien ja puunjalostusteollisuuden jätevesien koostumukseen ja vaikutuksiin
- kyseisten puurakenteiden ”puupuhdistamot” vesiin aiheuttamat pitkäaikaiset ja vakavat ympäristövaikutukset vaikuttavat epätodennäköisiltä. Perusteluna voidaan pitää mm. vähäistä puuaineksen määrää verrattuna vesivolyyymiin. Toiseksi puun hajoaminen hidastuu selkeästi vedessä, jolloin mahdollisten komponenttien pitoisuus vedessä aikayksikköä kohti on vähäinen. Lyhytaikaisista vaikutuksista yleisimpiä ovat orgaanisen aineksen lisääntyminen, mikä lisää samalla myös hapenkulutusta (COD, BOD). Alkuvaiheessa lisääntyy myös helpoimmin liukenevien (vesiliukoiset komponentit) aineiden, kuten fenolien pitoisuus vedessä. Myös osa hemiselluloosasta on vesiliukoista. Kaikilla edellä mainituilla saattaa olla haittavaikutuksia myös lähialueen vesieliöstöön lyhyellä aikavälillä (hyötyhaittasuhde tulee kuitenkin ottaa huomioon).
- vaikutusten arvioinnissa vedestä tehdyt kemialliset analyysit sekä ylä- että alavirrasta puurakennelmaan nähden saattaisivat hyödyntää riskinarviointia. Lisäksi valittujen biotestien ja tutkimusmenetelmien tulisi antaa mahdollisimman realistinen kuva tilanteesta. Esimerkiksi pienissä vesivolyyymeissa tehtyjen laboratoriotestien ongelmana on, että niissä mitataan usein enemmän fysikaalisten tekijöiden vaikutusta (mm. happikato, epärealistinen korkea orgaanisen aineksen pitoisuus, pH), kuin komponentti-/ainekohtaista toksisuutta.



## Kirjallisuus

- Ahtiainen J, Ruoppa M, Nakari T & Verta M. 1996. Toxicity screening of novel pulping influents and effluents in Finnish pulp mills. In: Servos MR, Munkittrick KR, Carey JH, Van Der Kraak G, editors. Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents. Delray Beach, FL: St. Lucie Press.
- Ali M & Sreekrishnan TR. 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill a review, *Advances in Environmental Research*, 5, 175–196.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1093019100000551>.
- Anku WW, Mamo MA & Govender PP. 2017. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. Chapter 17. Kirjassa: Soto-Hernandez, Palma-Tenango & Palma-Tenango (toim.). Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications. InTech. <https://doi.org/10.5772/66927>.
- Asplund G & Grimvall A. 1991. Organohalogenes in nature: More widespread than previously assumed. - *Environ. Sci. Technol.* 25: 346–350.
- Bailey HC, Elphick JR, Potter A, Chao E, Konacewich D & Zak JB. 1999. Causes of toxicity in stormwater runoff from sawmills. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 1485–1491.
- Borga P, Elowson T & Liukko K. 1996. Environmental loads from water-sprinkled softwood timber. 2. Influence of tree species and water characteristics on wastewater discharges. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 1445–1454.
- Bravo L. 1998. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews* 56, pp. 317–333.
- Bugel, SM, Bonventre JA & Tanguay RL. 2016. Comparative Developmental Toxicity of Flavonoids Using an Integrative Zebrafish System. *Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology*, 154(1), 55–68. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfw139>.
- Chen SC & Chung KT. 2008. Mutagenicity and antimutagenicity studies of tannic acid and its related compounds, *Food Chemistry Toxicology*, 38, 1–5.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0278691599001143?via%3Dihub>.
- Campos A, Tedesco S, Vasconcelos V & Cristobal S. 2012. Proteomic research in bivalves: Towards the identification of molecular markers of aquatic pollution. *J. Proteomics* 2012, 75, 4346–4359.  
[https://www.researchgate.net/publication/224948906\\_Proteomic\\_research\\_in\\_bivalves](https://www.researchgate.net/publication/224948906_Proteomic_research_in_bivalves).
- Connon R, Hooper HL, Sibly RM, Lim FL, Heckmann LH, Moore DJ, Watanabe H, Soetaert A, Cook K, Maund SJ, Hutchinson TH, Moggs J, De Coen W, Iguchi T & Callaghan A. 2008. Linking molecular and population stress responses in *Daphnia magna* exposed to cadmium. *Environmental science & technology*, 42(6), 2181–2188. <https://doi.org/10.1021/es702469b>.
- Connon RE, Geist J & Werner I. 2012. Effect-based tools for monitoring and predicting the ecotoxicological effects of chemicals in the aquatic environment. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 12(9), 12741–12771. <https://doi.org/10.3390/s120912741>.
- Dahlman O & Mörck R. 1993. Chemical composition of the organic material in bleached kraft mill effluents. - In: Sodergren, A. (ed). Bleached pulp mill effluents. Composition, fate and effects in the Baltic Sea. Final report from Environmental/Cellulose II. Swedish Environmental Protection Agency, Report 4047.
- Dahlman O, Mörck R, Ljungquist P, Johansson C, Reimann A, Boren H & Grimvall A. 1993. Chlorinated structural elements in high molecular weight organic matter from unpolluted waters and bleached-kraft mill effluents. *Environ. Sci. Technol.* 27(8): 1616–1620.  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00045a018>.
- Daniel O, Meier MS, Schlatter J & Frischknecht P. 1999. Selected phenolic compounds in cultivated plants: ecologic functions, health implications, and modulation by pesticides. *Environmental Health Perspectives* 107, p. 109

- Easty DB, Borchardt LG, Wabers BA. 1978. Wood derived toxic compounds: removal from mill effluents by waste treatment processes. *Tappi* 1978;61:57–60.
- European Commission. 2001. Working Document, Guidance Document on Aquatic Ecotoxicology in the context of the Directive 91/414/EEC (Sanco/3268/2001 rev.4 (final). [https://www.hse.gov.uk/pesticides/resources/A/Aquatic\\_Ecotox\\_3268\\_rev4\\_final.pdf](https://www.hse.gov.uk/pesticides/resources/A/Aquatic_Ecotox_3268_rev4_final.pdf).
- Field J & Lettinga G. 1987. The methanogenic toxicity and anaerobic degradability of a hydrolysable tannin, *Water Research*, 21, 367–374.
- Field JA, Leyendeckers MJH, Alvarez RS, Lettinga G & Habets LHA. 1988. The methanogenic toxicity of bark tannins and the anaerobic biodegradability of water-soluble bark matter. *Water Sci. Technol.* 20:219–240.
- Franceschi VR, Krokene P, Christiansen E & Krekling T. 2005. Anatomical and chemical defenses of conifer bark against bark beetles and other pests. *New Phytol.* 2005, 167, 353–376. <https://nph.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1469-8137.2005.01436.x>.
- Gabaston J, Richard T, Biais B, Waffo-Teguo P, Pedrot E, Jourdes M, Corio-Costet M-F & Mérillon J-M. 2017. Stilbenes from common spruce (*Picea abies*) bark as natural antifungal agent against downy mildew (*Plasmopara viticola*). *Ind. Crops Prod.* 2017, 103, 267–273. [https://scite.ai/reports/stilbenes-from-common-spruce-r6nj9MV?page=1&utm\\_campaign=badge&utm\\_medium=badge&utm\\_source=www.cabdirect.org](https://scite.ai/reports/stilbenes-from-common-spruce-r6nj9MV?page=1&utm_campaign=badge&utm_medium=badge&utm_source=www.cabdirect.org).
- Gravato C & Santos MA. 2002. Juvenile sea bass liver biotransformation induction and erythrocytic genotoxic responses to resin acids. *Ecotoxicol Environ Saf* 52: 238–247. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651302921962>.
- Head JA, Dolinoy DC & Basu N. 2012. Epigenetics for ecotoxicologists. *Environ. Toxicol. Chem.* 2012, 31, 221–227. <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/etc.1707>.
- Hedmark Å & Scholz M. 2008. Review of environmental effects and treatment of runoff from storage and handling of wood. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 5997–6009. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407010666>.
- Huang H, Xiao X, Ghadouani A, Wu J, Nie Z, Peng C, Xu X & Shi J. 2015. Effects of natural flavonoids on photosynthetic activity and cell integrity in *Microcystis aeruginosa*. *Toxins*, 7(1), 66–80. <https://doi.org/10.3390/toxins7010066>.
- Jyske T, Brännström H, Sarjala T, Hellström J, Halmemies E, Raitanen JE, Kaseva J, Lagerquist L, Eklund P & Nurmi J. 2020. Fate of Antioxidative Compounds within Bark during Storage: A Case of Norway Spruce Logs. *Molecules* (Basel, Switzerland), 25(18), 4228. <https://doi.org/10.3390/molecules25184228>.
- Kaczala F, Salomon PS, Marques M, Granéli E & Hogland W. 2011. Effects from log-yard stormwater runoff on the microalgae *Scenedesmus subspicatus*: intra-storm magnitude and variability. *J Hazard Mater.* 185:732–739. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389410012410>.
- Karels A, Markkula E & Oikari A. 2001. Reproductive, biochemical, physiological, and population responses in perch (*Perca fluviatilis* L.) and roach (*Rutilus rutilus* L.) downstream of two elemental chlorine-free pulp and paper mills. *Environ Toxicol Chem* 2001;20:1517–27. <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/etc.5620200715>.
- Kostamo A & Kukkonen J. 2003. Removal of resin acids and sterols from pulp mill effluents by activated sludge treatment. *Water Res* 37: 2813–2820. [https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/37/186084/186084\\_doc.pdf](https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/37/186084/186084_doc.pdf).
- Kostamo A, Holmbom B & Kukkonen JVK. 2004. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants atkraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Research* 38 (2004) 972–982. [https://www.academia.edu/66873036/Fate\\_of\\_wood\\_extractives\\_in\\_wastewater\\_treatment\\_plants\\_at\\_kraft\\_pulp\\_mills\\_and\\_mechanical\\_pulp\\_mills](https://www.academia.edu/66873036/Fate_of_wood_extractives_in_wastewater_treatment_plants_at_kraft_pulp_mills_and_mechanical_pulp_mills).
- Kovacs TG & Voss RH. 1992. Biological and chemical characterization of newsprint/specialty mill effluents. *Water Res* 1992;26:771–80.

- Krokene P. 2015. Conifer defense and resistance to bark beetles. In *Biology and Ecology of Native and Invasive Species*; Vega, F.E., Hofstetter, R.W., Eds.; Elsevier Academic Press: San Diego, CA, USA, 2015; pp. 177–207.
- Kulkarni SJ & Kaware DJP. 2013. Review on research for removal of phenol from waste water. *International Journal of Scientific and Research Publications* 3, pp. 1–4, 2013. <https://www.ijsrp.org/research-paper-0413/ijsrp-p16116.pdf>.
- Kumar S & Pandey AK. 2013. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. *Scientific World J.* 2013, 162750. <https://downloads.hindawi.com/journals/tswj/2013/162750.pdf>.
- Lahdelma I & Oikari A. 2005. Resin acids and retene in sediments adjacent to pulp and paper industries. *J. Soil. Sediment.* 2005, 5, 74–81.
- Leach JM & Thakore AN. 1976. Toxic constituents in mechanical pulping effluents. *Tappi* 1976;59:129–32.
- Legler J. 2010. Epigenetics: An emerging field in environmental toxicology. *Integrated Environ. Assess. Manag.* 2010, 6, 314–315.
- Leppänen H & Oikari A 1999a. Occurrence of retene and resin acids in sediments and fish bile from a lake receiving pulp and paper mill effluents. *Environmental toxicology and chemistry* 18: 1498–1505. <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.5620180723>.
- Leppänen H. & Oikari A. 1999b. The occurrence and bioavailability of retene and resin acids in sediments of a lake receiving BKME (bleached kraft mill effluent). *Water science and technology* 40: 131–138. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00710-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00710-6).
- Liao X, Lu Z & Shi B. 2003. Selective adsorption of tannins onto hide collagen fibres, *Science in China Series B-Chemistry*, 46, 495–504. <https://link.springer.com/article/10.1360/02yb0206>.
- Libralato G, Losso C & Ghirardini AV. 2007. Toxicity of untreated wood leachates towards two saltwater organisms (*Crassostrea gigas* and *Artemia franciscana*). *Journal of Hazardous Materials*, 144, 590–593. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.082>.
- Libralato G, Avezzi F & Volpi Ghirardini A. 2011. Lignin and tannin toxicity to *Phaeodactylum tricornutum* (Bohlin). *Journal of hazardous materials*, 194, 435–439. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.103>.
- Liljaniemi P, Vuori K-M, Ilyashuk B & Luotonen H. 2002. Habitat characteristics and macroinvertebrate assemblages in boreal forest streams: relations to catchment silvicultural activities. *Hydrobiologia* 474: 239–251. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1016552308537>.
- Liss SN, Bicho PA & Saddler JN. 1997. Microbiology and biodegradation of resin acids in pulp mill effluents: A minireview. *Can. J. Microbiol.* 1997, 43, 599–611.
- Liu S, Nassichuk M & Samis S. 1996. Guidelines on Storage, Use and Disposal of Wood Residue for the Protection of Fish and Fish habitat in British Columbia. DOEIDFO FRAP Report 95–I 8. Environment Canada and Fisheries and Oceans. 28 pp.
- Liu S, Nassichuk M & Samis S. 1996. Guidelines on Storage, Use and Disposal of Wood Residue for the Protection of Fish and Fish habitat in British Columbia. DOEIDFO FRAP Report 95–I 8. Environment Canada and Fisheries and Oceans. 28 pp.
- Lin CY, Viant MR & Tjeerdema RS. 2006. Metabolomics: Methodologies and applications in the environmental sciences. *J. Pestic. Sci.* 2006, 31, 245–251. <https://doi.org/10.1584/jpestics.31.245>.
- Lofrano G, Aydin E, Russo F, Guida M, Belgiorno V & Meric S. 2008. Characterization, fluxes and toxicity of leather tanning bath chemicals in a large tanning district area (IT), *Water Air Soil Pollution Focus*, 8, 529–542. <https://www.researchgate.net/publication/225635282>.
- Luonnonvarakeskus (LUKE). 2021. Puun kokonaiskäyttö 2020. <https://www.luke.fi/fi/tilastot/puun-kokonaiskaytto/puun-kokonaiskaytto-2020>.



- Makris SP & Banerjee S. 2002. Fate of resin acids in pulp mill secondary treatment systems. *Water Res.* 2002, 36, 2878–2882.  
[https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/35/179716/179716\\_doc.pdf](https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/35/179716/179716_doc.pdf).
- Mattson K, Lehtinen K-J, Tana J, Härdig J, Kukkonen J, Nakari T & Engström C. 2001. Effects of pulp mill effluents and restricted diet on growth and physiology of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Ecotoxicol Environ Saf* 2001; 49:144–54.  
<https://doi.org/10.1006/eesa.2001.2049>.
- McMaster ME, Munkittrick KR, Van Der Kraak GJ, Flett PA & Servos MR. 1996. Detection of steroid hormone disruptions associated with pulp mill effluent using artificial exposure of goldfish. – Kirjassa: Servos M, Munkittrick KR, Carey JH, Van Der Kraak GJ. (Toim.), *Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents: 425–437*. St. Lucie Press.FL.
- O'Connor BI, Kovacs TG & Voss RH. 1992. The effect of wood species composition on the toxicity of simulated mechanical pulping effluents. *Environ Toxicol Chem* 1992;11: 1259–70.  
<https://doi.org/10.1002/etc.5620110906>.
- Oikari A, Lönn B-E, Castren M, Nakari T, Snickars-Nikinmaa B, Bister H & Virtanen E. 1983. Toxicological effects of dehydroabietic acid (DHAA) on the trout, *Salmo gairdneri* Richardson, in fresh water. *Water Res* 1983;17: 81–9.
- Orban JL, Kozak RA, Sidle RC & Duff SJ. 2002. Assessment of relative environmental risk from logyard run-off in British Columbia. *For. Chron.* 2002, 78, 146–151.  
<https://pubs.cif-ific.org/doi/10.5558/tfc78146-1>.
- Peng G & Roberts JC. 2000. Solubility and toxicity of resin acids. *Water Res.* 2000, 34, 2779–2785.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135499004066>.
- Peters GB, Dawson HJ, Hrutfiord BF, Whitney RR. 1976. Aqueous leachate from western red cedar: effects on some aquatic organisms. *J. Fish. Res. Board Canada* 33:2703–2709.
- Punta E & Suppola J. 1995. Toxicity reduction of a modern Finnish bleached kraft pulp mill by effluent treatment plant. Atlanta: TAPPI Environmental, 1995.
- Ratia HT, Vehniäinen E-R, Rusanen AT & Oikari AOJ. 2014. Recovery of Historically Contaminated Watercourse Polluted by the Chemical Wood Industry: EROD Activity in Fish as Biomarker. *Soil and Sediment Contamination*, 23:211–225, 2014.  
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15320383.2014.812613>.
- Rauha J-P. 2001. The search for biological activity in Finnish plant extracts containing phenolic compounds. Dissertation. Helsingin yliopisto, matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta, farmasian laitos. <http://urn.fi/URN:ISBN:952-10-0074-0>.
- Rej J, Dubé S, Krauskopf P & Berch S. 2016. Investigating Potential Toxicity of Leachate from Wood Chip Piles Generated by Roadside Biomass Operations. *Forests* 2016, 7, 40.  
<https://www.mdpi.com/1999-4907/7/2/40>.
- Ruonala S & Lammi R. 1996. Environmental impacts of pulp bleaching based on oxygen chemicals. Kirjassa: Servos MR, Munkittrick KR, Carey JH, Van Der Kraak G, editors. *Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents*. Delray Beach, FL: St. Lucie Press.
- Salmelin J, Hämäläinen H, Vuori K-M & Nieminen M. 2020. Puuaineksen lisäyksen mahdollisuudet ravinteiden pidättäjänä ja eliöstön monipuolistajana kuormitetuissa vesistöissä: kirjallisuuskatsaus. Suomen ympäristökeskus. <https://www.syke.fi/download/noname/%7BD906E9FB-8CA7-4462-8644-E7CID709B8F%7D/I60975>.
- Sánchez-Moreno C. 2002. Polyphenolic compounds: Structure and classification. Presence in food and consumption. *Bioavailability and metabolism*. Food 329, PP. 19–27.
- Spencer JPE, El Mohsen MMA & Rice-Evans C. 2004. Cellular uptake and metabolism of flavonoids and their metabolites: implications for their bioactivity. *Arch. Biochem. Biophys.* 423, 148–161.  
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2003.11.010>.
- Stahlschmidt-Allner P, Allner B, Rombke J & Knacker T. 1997. Endocrine disrupters in the aquatic environment. *Environ Sci Pollut Res* 1997;4:155–162.

- Stuthridge TR & Tavendale MH. 1995. Biotransformation and partitioning of resin acids within an aerated stabilization basin. TAPPI Proceedings, 1995.
- Svensson H. 2014. Characterization, toxicity and treatment of wood leachate generated outdoors by the wood-based industry Linnaeus University Dissertations No 172/2014, ISBN: 978-91-87427-86-2. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1089621/FULLTEXT01.pdf>.
- Tao W, Hall KJ, Masbough A, Frankowski K & Duff SJ. 2005. Characterization of leachate from a woodwaste pile. Water Qual. Res. J. Can. 2005, 40, 476–483. <https://www.cawq.ca/journal/temp/article/279.pdf>.
- Tarkpea M, Eklund B, Linde M & Bengtsson B-E. 1999. Toxicity of conventional, elemental chlorine-free, and totally chlorine-free kraft-pulp bleaching effluents assessed by short-term lethal and sublethal bioassays. Environ Toxicol Chem 1999;18:2487–96.
- Taylor BR, Goudey JS & Carmichael NB. 1996. Toxicity of aspen wood leachate to aquatic life: laboratory studies. Environmental Toxicology and Chemistry 15: 150–159. <https://core.ac.uk/download/pdf/19670591.pdf>.
- Taylor BR & Carmichael NB. 2003. Toxicity and chemistry of aspen wood leachate to aquatic life: Field study. Environmental Toxicology. Vol. 22, Issue 9, September 2003, 2048–2056. <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1897/02-183?sid=nlm%3Apubmed>.
- Temmink JHM, Field JA, van Haastrecht JC & Merkelbach RCM. 1989. Acute and sub-acute toxicity of bark tannins in carp (*Cyprinus carpio* L.). Water Res. 23:341–344. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135489901000>.
- van der Oost R, Beyer J & Vermeulen NPE. 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. Environmental Toxicology and Pharmacology, Volume 13, Issue 2, 2003, Pages 57-149. ISSN 1382-6689. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1382668902001266>.
- Verta M, Ahtainen J, Nakart T, Langi A & Talka E. 1996. The effect of waste constituents on the toxicity of TCF and ECF pulp bleaching effluents. In: Servos MR, Munkittrick KR, Carey JH, Van Der Kraak G, editors. Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents. Delray Beach, FL: St. Lucie Press, 1996.
- Vuori K-M, Leppänen M, Koljonen S., Jämsén J, Vaso A, Keskinen E, Hämäläinen H, Nieminen M, Huotari E & Soimasuo J. 2021. Puupohjaisilla uusilla materiaaleilla tehoa metsätalouden vesiensuojeluun ja vesistökuunnostuksiin PuuMaVesi-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskus. <https://www.syke.fi/download/noname/%7B4D2E4C08-E611-47D7-8444-4C984F32EB57%7D/165953>.
- Wallace J. 1996. Phenol. Kirjassa: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 4th Ed.: John Wiley and Sons, New York, pp. 592–602.
- Werker AG & Hall ER. 1999. The influence of pH on the growth-linked biodegradation kinetics of selected resin acids found in pulp mill effluent. TAPPI J 1999;82:169–77.
- Wilson AE, Moore ER & Mohn WW. 1996. Isolation and characterization of isopimaric acid-degrading bacteria from a sequencing batch reactor. Appl. Environ. Microbiol. 1996, 62, 3146–3151. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC168108/pdf/623146.pdf>.
- Wohl E, Lininger KB, Fox M, Baillie BR & Erskine WD. 2017. Instream large wood loads across bioclimatic regions. Forest Ecology and Management 404: 370–380. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378112717308095>.
- Woodhouse C & Duff SJB. 2004. Treatment of Log Yard Runoff in an Aerobic Trickling Filter. Water Qual. Res. J. Canada, 2004 • Volume 39, No. 3, 230–236. CAWQ 230. [https://kipdf.com/treatment-of-log-yard-runoff-in-an-aerobic-trickling-filter\\_5aad06b71723ddf3554a7612.html](https://kipdf.com/treatment-of-log-yard-runoff-in-an-aerobic-trickling-filter_5aad06b71723ddf3554a7612.html).
- Zenaitis MG & Duff SJB. 2002. Ozone for Removal of Acute Toxicity from Logyard Run-Off, Ozone: Science & Engineering, 24:2, 83–90. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510208901599>.





# PUU VALU VESI-hanke

Puupuhdistamojen

Valuma-alueen pilotointi  
maa- ja metsätalouden

Vesienhallinnassa

Hankkeen kesto:  
2021–2022

## Lisätietoa

[www.syke.fi/hankkeet/puuvaluvesi](http://www.syke.fi/hankkeet/puuvaluvesi)

### Johtava tutkija

Kari-Matti Vuori

Suomen ympäristökeskus SYKE

p. 0295 251 754

[kari-matti.vuori@syke.fi](mailto:kari-matti.vuori@syke.fi)