

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO LUT
LAPPEENRANTA-LAHTI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY LUT

LUT School of Engineering Science

Erotustekniikan osasto

Mikkelin alueyksikkö

LUT Scientific and Expertise Publications

Raportit ja selvitykset – Reports

126

Tommi Huhtanen, Iiris Pääkkönen, Ikenna Anugwom, Terhi Koivu-Tikkanen, Mari Kallioinen-Mänttari ja Tiina Rissanen

Suomalaisten lampaiden jäteviljan hukasta hyötykäyttöön: Kirjallisuuskatsaus

 LUT
University



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Etelä-Savon
maakuntaliitto



Suomalaisten lampaiden jäte villan hukasta hyötykäyttöön: Kirjallisuuskatsaus

Tommi Huhtanen¹, Iris Pääkkönen¹, Ikenna Anugwom¹, Terhi Koivu-Tikkanen¹,
Mari Kallioinen-Mänttari¹ ja Tiina Rissanen^{1*}

¹LUT-yliopisto, Erotustekniikan osasto, Sammonkatu 12, 50130 Mikkeli

*Vastaava kirjoittaja: tiina.rissanen@lut.fi

TIIVISTELMÄ

Lammastalouden villantuotannon ylijäämämateriaalia, likaista, huopunutta ja roskaista jäte villaa päätyy vuosittain merkittäviä määriä hävitettäväksi polttamalla tai hautaamalla. Koska kansallista tahtotilaa villan keräilyn tehostamiselle ja keskittämiseksi tai jatkojalostukselle ei ole ollut ennen parin viime vuoden aikana tapahtunutta ennätysellistä villan arvostuksen ja kysynnän nousua, hukkaan on valitettavasti päätynyt myös korkealaatuista villaa. Tässä katsauksessa kartoitetaan, miten villahukkaongelma voitaisiin ratkaista, millaisia haasteita ja kehitystyötä villaketjuun on liittynyt, mitä lammastiloilla voitaisiin tehdä ja millaisia jatkojalostusmahdollisuuksia jäte villalla tarjoaa. Lisäksi tutustutaan villan keräilyyn ja puhdistetun villarasvan eli lanoliinin nykyisiin ja potentiaalsiin käyttökohteisiin. Katsauksessa esitellään myös mahdollisia tekniikoita, joilla villan keräily ja lanoliini voidaan erottaa likaisesta jäte villasta.

Asiasanat: lammastalous, jäte villaa, resurssitehokkuus, kestävä biotalous, kiertotalous

ISBN 978-952-412-055-5

ISSN-L 2243-3384

ISSN 2243-3384

Johdanto

Kannattavuushaasteista ja pitkiin välimatkoihin liittyvistä rakenteellisista ongelmista kärsinyt Suomen lammastalous on kaivannut tuottavuutta parantavia innovatiivisia ratkaisuja ja investointeja, jotka voisivat mahdollistaa lammastilojen kehittymisen raaka-aineiden alkutuottajista monipuolisemmiksi korkeamman lisäarvon tuottajiksi. Lammastaloudella on mahdollisuus kehittää toimintaansa ja samalla vastata kestäväen maatalouden kehittämisen ja nykyajan resurssitehokkuuden vaatimuksiin esimerkiksi panostamalla heikkolaatuisemman, niin sanotun jätevillan, hyötykäytön lisäämiseen ja tuotteistamiseen.

Suomessa tuotetusta lampaanvillasta suuri osa päätyy tällä hetkellä hävitettäväksi jätteenä. Esimerkiksi vuonna 2018 Suomessa tuotettiin villaa lampaiden määrään perustuvan karkean arvion mukaan hieman alle 350 000 kg. Viime vuosina suomalaisesta villasta on päätynyt hyötykäyttöön arviolta kuitenkin enintään 100 000 kg vuodessa. Varovaistenkin arvioiden perusteella vähintään kolmannes tai jopa reilusti yli puolet Suomessa tuotetusta lampaanvillasta päätyy jätteenä joko polttoon tai kaatopaikoille. Hukkaan menevän villan todellista määrää on vaikea arvioida tarkasti, koska tietoa kerityn villan todellisista määristä tai kaikesta villan jatkokäytöstä ei ole saatavilla. (Lehto 2021, Torikka 2022, Kontkanen 2022)

Vaikka lampurit ovat halukkaita lisäämään villan hyötykäyttöä, nousee tämän esteeksi usein villaketjun hajanaisuus sekä villasta saatava hinta suhteessa työmäärään ja logistiikan kustannuksiin. Tilanne on kuitenkin parantunut hiljattain, sillä villasta on alettu maksaa sen verran, että tulot ovat alkaneet kattaa ainakin keritsijän palkkion (Torikka 2022). Tuottajahintojen ja villan arvostuksen nousun lisäksi uusien käyttökohteiden löytäminen jätevillalle voisi monipuolistaa ja vahvistaa sekä lammastalouden kannattavuutta että edelleen parantaa mielikuvia puhtaasta ja korkealuokkaisesta suomalaisesta maataloudesta. Samalla maaseutujen elinkeinoelämälle voisi syntyä uusia mahdollisuuksia kehittyä ja monipuolistua.

Monipuolisena luonnonmateriaalina villan ei pitäisi päätyä lainkaan hävitettäväksi poltettavana. Villan jalostusarvon parantamisen näkökulmasta huomionarvoisia ovat villan monipuoliset kuituominaisuudet. Suomenlampaan villakuidut ovat pehmeitä ja kiiltäviä, koska villakuidun pintasuomut kääntyvät sisäänpäin (Puntila 2010). Koska villakuitu on rakenteeltaan huokoista, se imee hyvin kosteutta ja eristää lämpöä. Villakuitu on lisäksi kestävää mutta ympäristöystävällistä ja proteiinipohjaisena luonnonkuituna rikki- ja typpirikasta sekä sopivissa olosuhteissa täysin biohajoavaa. Heikkolaatuisempikin villa soveltuu näin ollen pienellä jatkokäsittelyllä esimerkiksi eristemateriaaliksi, puutarhoihin katekäyttöön tai lannoitepellettien raaka-aineeksi.

Pesemätön suomenlampaanvilla sisältää myös arvokasta lanoliinia, jota käytetään lääke- ja kosmetiikkateollisuuden tuotteiden raaka-aineena. Lanoliini otetaan perinteisesti talteen villan pesun yhteydessä. Suomenlampaanvillan painosta häviää pesussa noin 30 % (Sikanen 2019), mutta painohäviö aiheutuu paitsi lanoliinin, myös kasviperäisen materiaalin, hien ja lian irtoamisesta. Pesuvedestä lanoliini erotetaan sentrifugien ja suodattimien avulla. Lanoliinin erottaminen voidaan tehdä myös vedettömästi ilman pesua erilaisten liuottimien avulla. Pääosa Suomessa tuotetusta villasta pesetetään ulkomailla, mikä tarkoittaa, että lanoliini ei tällä hetkellä ole suomalaisen

lammastalouden tuote. Suomalaisen villan hyötykäytön lisäämisen näkökulmasta olisikin tärkeää kehittää kustannustehokkaita prosesseja villan pesun ja villan sisältämän lanoliinin talteen ottamiseksi myös Suomessa. Villan kuljettamisesta ulkomaille aiheutuvilta kustannuksilta säästyttäisiin, jos villa saataisiin pesettyä keskitetysti Suomessa.

Lanoliinin tapaan myös villan toinen pääkomponentti eli villakuidun keratiini voi tarjota mielenkiintoisia hyödyntämismahdollisuuksia useilla eri aloilla kosmetiikka- ja lääketieteellisyydestä lannoitteisiin. Keratiini on yksi yleisempiä luonnossa esiintyviä polymeerejä ja villan lisäksi sitä esiintyy esimerkiksi kynsissä, ihossa, sorkissa ja lintujen höyhenissä. Keratiiniproteiinien sisäiset ja niiden välille muodostuvat rikkisidokset tekevät keratiinista erään luonnon kestävimmistä polymeerirakenteista. Toisaalta vahvat rikkisidokset aiheuttavat haasteita keratiinin hyödyntämiselle, koska ne on useimmiten pilkottava keratiinin erottamiseksi. Tällä hetkellä keratiinia käytetään pääasiassa kosmetiikkateollisuudessa erilaisissa hiusten- ja ihonhoitotuotteissa ja lääketieteessä haavanhoitoon ja -sidontaan. Linnun höyhenistä saatavaa keratiinia käytetään pääasiassa eläinrehuissa.

Ennen kuin jätevillalle voidaan kehittää uusia käyttökohteita, on tärkeää tietää, mitä haasteita lammastaloudella ja villaketjussa on kohdattu sekä miten villa-alaa on pyritty kehittämään. Villaan liittyvä tutkimus on ollut kohtalaisen vähäistä Suomessa johtuen alan pienuudesta. Maailmalla, etenkin suurissa lammastalousmaissa, villaa ja sen mahdollisia käyttökohteita on kuitenkin tutkittu paljon. Tässä kirjallisuuskatsauksessa käydään läpi suomalaisen lammastalouden kehitystä ja lupaavia tekniikoita villan keratiinin ja lanoliinin erottamiseen. Lisäksi katsauksessa esitellään keratiinin ja lanoliinin mahdollisia käyttökohteita. Katsauksessa esitellyt tekniikat voivat tarjota lammastaloudelle mahdollisuuksia kasvattaa kannatettavuutta ja vastata samalla kiertotalouden tavoitteisiin parantaa jätteeksi päätyvien materiaalien hyödyntämisastetta.

Suomen lammastalouden historia, nykytila ja tulevaisuus

Lampaat ja niiden kasvatus ovat aina olleet olennainen osa maaseutua, ja lampaita on ollut ennen lähes jokaisessa maatalossa. Lammas on verrattain vaatimaton eläin, sillä se tulee toimeen melko niukalla ravinnolla ja kykenee laiduntamaan alueita, joita ei voida viljellä, kuten jyrkkiä rinteitä ja kivikkoisia alueita. Toisaalta lampaita voidaan hyödyntää monipuolisesti. Niistä saadaan villaa, taljoja, lihaa ja maitoa. Villasta tehdyt vaatteet ovat olleet lähes elinehto kylmässä pohjolassa. Lampaiden pitäminen ja kasvatus on tuonut omavaraisuutta, työtä ja hyvinvointia maaseudulle.

Vaikka lampaita oli maaseudulla paljon, oli lammastalous Suomessa pitkään, aina 1950-luvulle asti, pääasiassa omavaraistaloutta. Kaupungistumisen myötä lampaiden määrä pieneni. Ihmiset alkoivat ostaa sukkansa kauposta, ulkomailta alettiin tuoda tuontivillaa ja maataloustyövoima kallistui. Kun vielä 1950-luvun alussa kolmella maatilalla neljästä oli lampaita, oli lampaita pitävien mautilojen määrä romahtanut vuonna 1982 alle 3 %:n (Vertainen 2018). Kaupungistumisen myötä elintaso alkoi nousta ja lampaanlihasta tuli lammastalouden päätuote. Villan tuotanto jatkui lihan tuotannon rinnalla, sillä Suomessa oli 1940-luvulla säädetyn villalain myötä valtion tukema

organisoitu villankeräilyjärjestelmä ja villasta saatava laatuun perustuva tuotantopalkkio piti villan myynnin jollain tapaa kannattavana. (Piesala 2020)

Euroopan Unioniin liittymisen myötä valtion tukema keskitetty villan keräily loppui, sillä EU ei pidä villaa maataloustuen alaisena tuotteena. (Piesala 2020) Toisaalta EU on tukenut kansallisten rotujen kasvattamista ja luomutuotantoa sekä luonut kehitysnäkymiä uudelle tuotannonhaaralle tukemalla arvokkaiden maisemakohteiden laiduntamista. Tämän takia lampaita kasvatetaan Suomessa pääasiassa lihantuotantoon ja maisemanhoidollisista syistä.

Kantar TNS Agri:n ”Maatalouden kehitysnäkymät 2020–2027”-raportin mukaan vuonna 2020 lammastiloista 79 % oli erikoistunut karitsanlihan tuotantoon, 51 % maiseman- ja perinnebiotooppien hoitoon ja 23 % villan ja taljojen tuotantoon. Lihantuotantoon erikoistuneiden tilojen osuus oli laskenut hieman ja maisemanhoitoon erikoistuneiden tilojen osuus vastaavasti noussut hieman vuoden 2018 tilanteeseen verrattuna, kun villan ja taljojen tuotantoon erikoistuneiden tilojen osuus oli pysynyt ennallaan. Vuonna 2020 suoramyyntiä harjoittavien tilojen osuus oli noussut 64 %:iin, ja lammastilat aikoivat lisätä suoramyyntiä lähiruokarenkaille ja suurtalouskeittiöille. (Liimatainen 2020)

Suoramyynti on yleistä lammastiloilla ja usein taloudellisesti kannattavin vaihtoehto pienillä ja keskiuurilla tiloilla, koska sen katetuotto on usein huomattavasti parempi kuin välikäsien kautta tehtävässä myynnissä. Tämä on lisännyt myös pienkehräämöjen harjoittamaa rahtikeruutoimintaa, jossa lampurit teettävät tuottamistaan villoista lankoja tai huovutuslevyjä tiloilla suoramyytäviksi. Pienien erien kehuuttaminen on lisääntynyt, koska lampurit saavat Mannisen (2018) esimerkkilaskelman perusteella villalankojen suoramyynnistä hyvän, jopa 30 % katetuoton, kun vastaavan raakavillan suoramyynnin katetuotoksi muodostuu 23 % ja villan kehräämön myynnin katetuotoksi 8 %.

Vaikka tila ei olisi erikoistunut villantuotantoon tai villatuotteiden myyntiin, on lampaat kerittävä eläinsuojelullisista syistä joka tapauksessa vähintään kerran vuodessa lampaiden suojelusta säädetyn asetuksen (587/2010) nojalla. Sekä lampaiden hyvinvoinnille että villan laadulle ja tuotannolle on eduksi, jos lampaat keritään kahdesti vuodessa. Finnsheep-yhdistyksen ilmoittamien kerintälukujen perusteella suomenlammassuuhet tuottavat villaa keskimäärin 3 kg kerintää kohden eli yhteensä jopa 6 kg vuodessa. Karitsoiden villatuotos on keskimäärin yhden kilon luokkaa. (Finnsheep r.y. 2023) Suomenlampaiden pehmeä, kiiltävä, puhdas, roskaton ja huopumaton villa täyttää yleensä ensimmäisen laatuluokan kriteerit soveltuen langantuotantoon. Liharotujen, kuten texelin, villa on yleensä karkeampaa ja lyhytkuituisempaa toisen laatuluokan villaa. Hyvälaatuista villaa saadaan tavallisesti kyljistä ja selästä. Lähellä maata oleva villa, kuten mahanalusvilla ja takajalkojen alaosa villa, ja pään alueen lyhyt villa, kuten niska- ja kaulavilla, lajitellaan yleensä jätevillaiksi. (Puntila 2010).

Ennakkotilastojen mukaan lammastiloja oli Suomessa toukokuussa 2022 1187 kappaletta. Lampaiden määrä oli 127 868, joista uuhia oli 63 618, karitsoineita uuhia 49 375 ja muita lampaita 64 250 kappaletta. Lampaiden määrä väheni edellisvuodesta 2 % ja lammastilojen määrä lähes 3 %. Lammastilojen määrä lähti hitaaseen laskuun jo vuoden 2016 jälkeen, jolloin tiloja oli vielä 1469. (Luke 2022) Trendi jatkuu samana, koska vuonna 2020 vain 59 % lampureista aikoo jatkaa toimissaan vuoteen 2027 saakka. Suomen kokonaisuuhimäärän arvellaan pienenevän reiluun

57 000 uuehen, vaikka tulevaisuudessa jatkavat tilat aikovat lisätä uuhimääräänsä keskimäärin reilulla neljänneksellä 73:sta 90 uuehen. Joka toinen jatkavista lammastiloista suunnittelee investointia tuotantorakennuksiin. Huomionarvoista on myös, että luomutuotannon osuuden ennustetaan kasvavan merkittävästi ja luomu-uuhien määrän lisääntyvän jopa yli puoleen Suomen uuhimäärästä. (Liimatainen 2020)

Tulevaisuudessa lammastiloilla pyritään paitsi tilakokojen kasvattamiseen myös tuotannon tehostamiseen ja laajentamiseen jalostamalla eläinainesta sekä kehittämällä toimintaa. Valtakunnallisen lammastalouden painopistealueita ovat uuden kysynnän luominen lammastalouden tuotteille ja menekien edistäminen tuottajaorganisaatioita, jakelukanavayhteistyötä, suoramyyntiä ja markkinointia kehittämällä. Keskeisiä tavoitteita ovat myös kannustus yritystoiminnan kehittämiseen sekä lammastalouden kustannusten hillitseminen panostuksilla yhteishankintoihin ja tilojen väliseen yhteistyöhön. Alan merkittävimpiä haasteita on ollut jo useamman vuoden ajan lammasektorin oman tuottajaorganisaation perustaminen, koska pieni ja rikkonainen ala tarvitsee järjestäytymistä. (Suomen Lammasyhdistys 2023) Suomen lammastalouden kestävyteen ja villantuotantoon liittyviä vahvuuksia ovat puolestaan lampaiden elinympäristön puhtaus sekä torjunta-aineiden ja loislääkkeiden vähäinen käyttö.

Suomen villaketjuun liittyvät haasteet ja kehitystyö

Suomen villaketjun merkittävimpiä haasteita ovat olleet jo vuosia 1) kotimaisen villan arvostuksen puute ja villasta saatava huono korvaus, joka ei ole kannustanut ketjun alkutuottajia villan vaalimiseen, 2) villan jatkojalostajien haluttomuus ostaa villaa suoraan alkutuottajilta, koska villan laadussa ja saatavuudessa on ollut liikaa heittelyä, 3) villan kuljetukseen liittyvät logistiikkaongelmat, 4) villan jatkojalostuksen keskittyminen vain korkeimpien laatuluokkien villan jalostamiseen ja 5) kehräämöpula sekä teollisten villapesuloiden puuttuminen Suomesta. Näistä syistä myös korkealaatuista villaa on päätynyt hävitettäväksi jätteenä.

Suomalaisen villan kilpailuvaltteja ovat sen eettisyys, ekologisuus ja puhtaus, jotka vastaavat suoraan yhteiskunnan kestävästä kehitystä suosivaan arvomuutokseen ja jo pitkään vallalla olleeseen ympäristötietoisuutta korostavaan kuluttajatrendiin (Kuluttajalle – Villa; Hiltunen 2017). Villan arvostusta ja hintaa ovat nostaneet viime vuosina myös käsityöharrastuksen ja muun itse tekemisen yleistyminen, neulojen kasvanut kiinnostus kotimaisesta villasta valmistettuja lankoja kohtaan ja näitä seuranneet villan kysynnän nousu ja villapula. Vielä muutama vuosi sitten villasta maksettiin vain 0,5–2,5 euroa kilolta, mutta villan hinta on sittemmin suunnilleen kaksinkertaistunut ja villan myynnistä saatava parempi tuotto on auttanut aiempaa paremmin kattamaan pakollisesta villan kerinnästä lammastiloille aiheutuvia kustannuksia. (Schildt 2022)

Tärkeimmiksi toimenpiteiksi, jolla lampuri voi parantaa villasta saamia tuloja, on nostettu villan lajittelu ja villan roskattomuudesta ja puhtaudesta huolehtiminen (Sikanen 2019). Villan laadunvaihteluun liittyvät ongelmat ovat kuitenkin nousseet esiin, kun on selvitetty, miten villa päätyy alkutuottajilta pienteollisuudelle ja miten tuotantoketju toimii. Kun lampureilta on puuttunut osaminen tai motivaatio villan laadusta huolehtimiseen, ja villaa jalostavat toimijat ovat kokeneet

villan oston tiloilta hankalaksi, koska tarpeet tasalaatuisuudesta ja jatkuvasta saatavuudesta eivät ole täyttyneet, villaketjuun on muodostunut noidankehä (Piesala 2020). Tätä ongelmaa on pyrkinyt ratkaisemaan valtakunnallinen maatalousalan kehittämisorganisaatio ProAgria, joka on kehittänyt lampureille Villaviuhkan villan lajittelun ja hyötykäytön tehostamiseksi (Työkalu lampureille villan arviointiin, 2018), pyrkinyt rakentamaan Länsi-Suomen alueella villantuottajien, kehräämöiden ja muiden villaa jatkojalostavien toimijoiden välistä yhteistyötä sekä järjestänyt lampureille villan lajitteluun ja korkealaatuisen villan tuottamiseen keskittyneitä koulutuksia (Suomalainen villa hyötykäyttöön, VILLA-hanke, 2021).

Villaketjuun liittyvät logistiikkaongelmat juontavat juurensa siitä, että tiloja sijaitsee suhteellisen harvassa ja etäisyys lähimpään villan ostajaan, yleensä kehräämööseen, voi olla niin pitkä, ettei villan kuljetus ole taloudellisesti kannattavaa. (Karjalainen 2008) Lampaiden keritsiminen on työlästä ja apuna käytetään usein ammattikeritsijää, jolle on maksettava korvaus työstä. Keritsemisen jälkeen tehtävä lajittelu on työvoimaintensiivistä ja tämä olisi hyvä tehdä heti kerinnän jälkeen, jotta villat pysyisivät puhtaina. Lisäksi villa pitäisi saada keritsemisen jälkeen kohtalaisen nopeasti eteenpäin, ellei tilalla ole sopivia säilytystiloja, koska sopimattomissa olosuhteissa säilytetty pesemätön villa voi alkaa syöpyä lanoliinin rasvahappojen ja hien suolojen vaikutuksesta ja houkutella tuholaisia. Näiden syiden takia monet lampurit kokevat, että villaa ei aina kannata ottaa talteen etenkään ennen teurastusta. (Hietanen, 2013)

Villan ostajat ovat pyrkineet ratkomaan logistiikkaongelmaa tekemällä yhteistyötä esimerkiksi organisoimalla yhteiskuljetuksia kehräämööseen. Koska logistiikkaketjun toimivuutta parantaa tiedonkulku ostajien tarpeista ja myyjien tarjonnasta, villan ostajien ja myyjien kohtauspaikaksi on kehitetty sivustoja, joissa ostajat ja myyjät voivat vaihtaa tietoja keskenään. Tekeillä on myös yhteinen villastandardi, jolloin myyjät osaavat kertoa ostajille, millaista villaa heillä on tarjolla ja ostajat voivat kertoa millaista villaa he tarvitsevat. (Suomalainen villa hyötykäyttöön, VILLA-hanke, 2021) Villan logistiikan hoitajaksi on myös ehdotettu ulkopuolista yrittäjää, joka voisi hoitaa samalla villan kerinnän, paalaamisen ja kuljettamisen pesulaan, jonka tuotteena olisi jatkojalostukseen kelpaava puhdas villa. Tämä vaatisi, että yrittäjä hankkisi luvat kaluston käyttöön eläinperäisiä sivutuotteita koskevan asetuksen säännösten mukaisesti. (Kontkanen 2022)

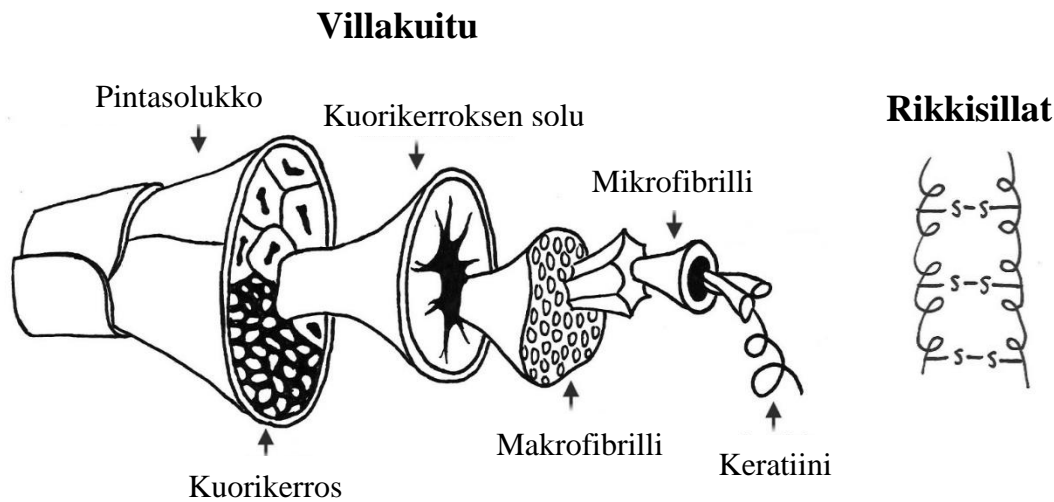
Kiertotalouden edistämisen näkökulmasta on olennaista luoda markkinoita paitsi ensimmäisen ja toisen laatuluokan kriteerit täyttävälle villalle, myös heikompileatuiselle villalle. Jätevillaa hyödynnetään jo esimerkiksi eristemateriaaleissa, maanparannuksessa, geotekstiileissä, akustiikkapaneeleissa ja pakkausmateriaalien raaka-aineena. (Kontkanen 2022) Jätevilla voisi soveltua sopivasti käsiteltynä myös tekstiiliteollisuuden raaka-aineeksi. Koska jätevillan takut estävät sen käytön langan valmistuksessa ja tekstiiliteollisuuden yleisesti käyttämässä neulahuovutuksessa, jätevillan muokkaus tekstiilituotteiksi vaatii vaihtoehtoisten menetelmien kehitystä. Suomessa on jo aiemmin selvitetty tekstiilipohjaisten kierrätysvillatuotteiden toimitusketjua ja liiketoimintamahdollisuuksia (Amgwerd ym. 2017) Tekstiilipohjaisen kierrätysvillan käyttö on jälleen ajankohtainen aihe tekstiilien erilliskeräyksen tullessa pakolliseksi EU-alueella vuodesta 2025 lähtien. Uutta nostetta saanut tekstiilien mekaanisen ja kemiallisen kierrätyksen sekä kuiduttamisen kehittäminen voivat avata mahdollisuuksia myös heikkolaatuisemman raakavillan jatkojalostukselle. Villakuitu soveltuu moniin käyttökohteisiin sellaisenaan, mutta myös villan kemiallinen kierrättäminen voi tarjota uusia kiinnostavia mahdollisuuksia hyödyntää jätteeksi päätyvää villaa nykyistä paremmin

Taulukko 1. Suomessa aiemmin toteutettuja villaketjuun liittyvät hankkeita ja opinnäytetöitä.

Hanke tai opinnäytetyö	Tavoite	Päätulokset tai tuotokset	Viite
Lampaanvillan hyödyntäminen hevosvarusteissa	Selvitys, miten lampaanvillaa voidaan hyödyntää hevosvarusteissa	Tietoa Suomessa tuotetuista villamääristä, villahävikistä, villan tuotannosta, jatkokäsittelystä ja ominaisuuksista sekä käyttömahdollisuuksista hevosvarusteissa.	Heinonen 2011
Jatkoaika: Kierrätys- ja jätemateriaalit pintasuunnittelun lähtökohdina	Jätevillan hyödyntäminen tekstiilituotteissa	Selvitys jätevillan muodostumisesta sekä jätevillan erilaisista hyödyntämismahdollisuuksista esimerkiksi raakavillahuovissa jakierrätystekstiileissä.	Hietanen 2013
Kiertovillasta kasvuun	Heikkolaatuisen villan jatkojalostuspotentiaalın kartoitus	Selvitys villan kierrätyksen toimitusketjuista ja liiketoimintamahdollisuuksista Suomessa ja tietoa tekstiilipohjaisen kierrätysvillan soveltuvuudesta lopputuotteisiin.	Amgwerden 2017
Villaviuhka – työkalu lampureille	Villan hyötykäytön tehostaminen	Villaviuhkan kehittäminen auttamaan villan käyttöluokan arvioimista ja villan lajittelua.	Työkalu lampureille villan arviointiin, 2018
Suomalainen villa hyötykäyttöön	Lampureiden tietoisuuden lisääminen villan laadun parantamiseksi	Tietoa Suomen lammasroduista, villan arvioinnista ja sen laatuun vaikuttavista tekijöistä. Villaa jatkojalostavien kehräämöiden vaatimuksista villalle. ”Villaketju kuntoon” -opas.	Sikanen 2019
Miten Suomessa tuotettua villaa käytetään pienteollisuudessa Suomessa	Kokonaiskuva suomalaisen villan tuotantoketjusta ja alan pienteollisuudesta	Selvitys suomalaisen lampaanvillan jatkokäsittelystä ja yritysten mahdollisuuksista käyttää suomalaista lampaanvillaa	Piesala 2020
Suomalainen villa hyötykäyttöön, VILLA-hanke	Villaa jalostavien toimijoiden yhteistyön parantaminen	Lampurien kouluttaminen villanlajittelusta. Villapunnitusten tekeminen. Villastandardin laatiminen.	Suomalainen villa hyötykäyttöön, VILLA-hanke, 2021
Keinoja lampaanvillan hävikin vähentämiseen	Suomalaisen lampaanvillan hävikin vähentäminen	Selvitys jätevillan jatkojalostusmahdollisuuksista perustuen kartoitukseen lampaanvillan hyötykäytöstä Suomessa, Ruotsissa ja Itävallassa	Kontkanen 2022

Villakuidun kemiallinen rakenne ja ominaisuudet

Villa näyttäytyy ulospäin kiehkuraisena, pehmeänä ja hyvin lämpöä eristävänä aineena (Puntila 2010). Toisaalta villakuitu muodostuu keratiinista, joka on eräs kovimmista ja kestävimmistä luonnossa esiintyvistä biopolymeereista. Keratiinin kovuus ja kemiallinen sekä fysikaalinen kestävyys johtuvat sen rakenteesta (kuva 1). Keratiiniproteiinit muodostavat säikeitä, jotka muodostavat edelleen rihmamaisia rakenteita, fibrillejä. Pienet mikrofibrillit rakentuvat suuremmiksi makrofibrilleiksi, joista muodostuu kuorikerros, eli *cortex*. (Wang ym. 2016) Pääosa villakuidun massasta on kuorikerrosta, joka on kuidun tärkein osa ja antaa myös kuidulle sen mekaanisen lujuuden. Kuidun uloin osa eli *cuticula* koostuu suomumaisesta pintasolukosta, joka suojaa villaa. Riippuen siitä, kuinka *cuticula* rakentuu, aiheuttaa se villalle joko ominaisen kiillon tai mattapinnan. (Puntila 2010)



Kuva 1. Villakuidun rakenne ja rikkisillat keratiinisäikeiden välillä

Pesemättömän villakuidun pintaa peittää yleensä vahamainen villarasva, lanoliini. Lanoliini koostuu pääosin rasvahappojen steroliestereistä sekä pienistä määristä vapaita rasvahappoja ja rasvaalkoholeja (Sengupta & Behera 2014). Kun villa pestään, lanoliini ja muut kuidun pinnassa olevat epäpuhtaudet, kuten hikisuolat, liukenevat pesuveteen aiheuttaen pesun seurauksena havaittavan villan painohäviön.

Villasta 95 % on keratiiniproteiineja. Keratiiniproteiinit muodostuvat aminohapoista, joiden suhteet ja järjestys vaihtelevat. Keratiinin ominaisuuksien kannalta tärkein aminohappo on rikkiipitoinen kysteiini, joka muodostaa keratiinisäikeiden välille rikkisilloja vaikuttaen villakuidun rakeneosasten muotoihin ja järjestäytymiseen. (Quartinello ym. 2018) Rikkisilloista aiheutuvat myös keratiinille tyypilliset ominaisuudet kuten hydrofobisuus eli vedenhylkivyyys, huono liukoisuus useimpiin liuottimiin (Zoccola ym. 2009), hyvä kemiallinen kestävyys (Bulaj 2005), hidaskasvu ja korkea mekaaninen kestävyys (Kar & Misra 2004). Luonnossa esiintyvistä keratiinimateriaaleista villa sisältää eniten kysteiiniä. Verrattuna esimerkiksi höyheniin sen kysteiinipitoisuus on noin kahdesta kolmeen kertainen. (Plowman 2003; Quartinello 2018) Kysteiinin lisäksi

keratiinissa on runsaasti glutamiinihappoa, arginiinia, seriiniä, glysiiniä ja leusiinia sekä pienempiä määriä asparagiinihappoa, valiinia ja treoniinia (Perça-Crişan ym. 2021; Zoccola ym. 2009).

Rikkisiltojen lisäksi villakuidun rakennetta stabiloivat vetysidokset, jotka antavat villalle sen ominaisen kyvyn imeä vettä itseensä ja palautua jännittyneestä suoristetusta tilasta luontaiseen kihaaraan muotoonsa kosteusaltistuksen myötä. Muita keratiinin rakennetta vahvistavia sidoksia ovat suolasillat, jotka muodostuvat tiettyjen aminohappojen vastakkaisesti varautuneiden sivuketjujen välille, ja aminohappojen väliset amidisidokset. Villakuitua voidaan käyttää sellaisenaan useissa erilaisissa sovelluskohteissa, mutta sen kemiallisia sidoksia voidaan myös pilkkoa, jolloin kuidun keratiinia voidaan ottaa talteen ja hyödyntää. (Cardamone 2010; Li & Wang 2013)

Jätevillan villakuitujen, keratiinin ja lanoliinin potentiaaliset sovellukset

Villakuitu

Perinteisesti villakuidusta kehrätään lankaa tekstiiliteollisuuteen tai sitä huovutetaan huopien valmistamiseksi. Villakuitua voidaan käyttää sellaisenaan tai sekoitettuna muihin aineisiin peitteiden ja patjojen täytemateriaalina sekä erilaisissa rakennusmateriaaleissa, kuten esimerkiksi lämpö- ja äänieristeissä (Kontkanen 2022). Villaa on myös yritetty sekoittaa sementin joukkoon parantamaan lämpöeristystä ja pienentämään sementin hiilidioksidipäästöjä (Alyousef ym. 2019). Haittapuolena on kuitenkin havaittu, että villa heikentää sementin puristuslujuutta ja työstettävyyttä (Jóźwiak-Niedźwiedzka & Fantilli 2020).

Villa sisältää hiiltä (50 %), typpeä (25 %), happea (10 %) ja rikkiä (3 %) (Parlato & Porto 2020), joten sitä voidaan käyttää lannoitteena kasvualustassa tai suoraan maaperän lannoitukseen. Gorecki ja Gorecki (2010) lisäsivät lampaan villaa sellaisenaan tomaatin, paprikan ja munakoison kasvatusalustaan ja havaitsivat villan lisäävän tomaatin satoa ja taimien kasvua. Jätevillasta voidaan myös valmistaa typpilannoitetta hydrolysoimalla villan keratiinia oligopeptideiksi ja aminohapoiksi ylikuuman veden avulla (Zoccola 2015). Lisäksi Broda ym. (2018) on käyttänyt villasta tehtyjä vyyhtejä suojaamaan paljaita rinteitä ja ojan pientareita eroosiolta ennen kuin kasvit ehtivät kasvaa ja sitoa maa-ainesta. Maatuessaan villa lannoittaa samalla rinnettä, mikä nopeuttaa kasvien kasvua.

Koska villankuitujen keratiini sisältää suuren määrän funktionaalisia ryhmiä, kuten NH_2 -, COOH -, OH - ja SH -ryhmiä, jotka pystyvät sitomaan erilaisia aineita itseensä, on villasta tehty suodattimia, jotka puhdistavat sisäilmaa epäpuhtauksilta (McNeil & Zaitseva 2016; Huang ym. 2007). Villan suomuinen, karkea ja hydrofobinen pintarakenne mahdollistaa villan käytön rasvaisten aineiden imeytykseen, joten siitä on tehty öljynimeytykseen soveltuvia mattoja (Choi & Moreau 1993). Myös osana Willatus-hanketta on toteutettu öljynimeytyskokeita, joiden alustavat tulokset tukevat ajatusta käyttää jätevillaa öljynimeytyksessä. Osasta nyt jätevillaksi menevästä villasta voitaisiin mahdollisesti tehdä tuotteita, joissa villakuidun heikommalla laadulla tai esimerkiksi kuidun lyhyydellä ei ole käyttötarkoituksen kannalta merkitystä. Taulukkoon 1 on koottu mahdollisia villakuidun käyttökohteita.

Taulukko 2. Lampaanvillan käyttömahdollisuudet erilaisissa sovelluskohteissa

Sovellukset	Tarkoitus	Lähteet	Kaupallis-tettu	Tuotenimi
Rakennus- materiaalit	Julkisivujen ja kattojen lämpö- ja äänieristys	Korjenic ym. (2015), Hegyj ym. (2022)	Kyllä	Useita tuotteita, kuten Thermafleece Cosy-Wool, Sheep Wool Insulation, Isolana
Pakkaus- materiaalit	Suojaa kuljetettavia esineitä rikkoutumiselta, kuplamuovin korvaaja	Chopra ym. (2022)	Kyllä	Woola
Akustiset materiaalit	Adsorboi ääntä, melua ja tärinää	Borlea ym. (2020), Del Rey ym. (2017)	Kyllä	Sheep Wool Insulation
Tukimatrii- sina kata- lyynteille	Parantaa aineen kulkeutumista katalyyteissä sekä lisää katalyytin fysikaalista ja kemiallista stabiilisuutta	McNeil ym. (2017)	Ei	
Geotekstii- lit	Suojaa jyrkkiä rinteitä eroosiolta	Broda ym. (2018)	Ei	
Lannoitteet	Maaperän lannoitus ja kasvu- alustat	Gorecki & Gorecki (2010), Abdallah ym. (2019)	Kyllä	BioProffa, Bää-lampaanvillapelletit
Imeytys- materiaalit	Öljynimeytys	Choi & Moreau (1993)	Kyllä	Woolspill
Suodatti- met	Epäpuhtauksien suodatus si- säilmästä	McNeil & Zaitseva (2016)	Ei	

Keratiini

Villa muodostuu pääosin kestävästä ~~veteen~~ liukenemattomasta keratiinista. Keratiini rakentuu keratiiniproteiineista, joiden väliset rikkisillat ja vetysidokset selittävät materiaalin kestävyys. Keratiinin jatkokäyttöä varten nämä kemialliset sidokset on usein rikottava esimerkiksi liuottimen avulla. Liuotetusta ja puhdistetusta keratiinista voidaan valmistaa muun muassa erilaisia kuituja, kalvoja, huokoisia pesusienimäisiä materiaaleja ja hydrogeelejä. Puhtaasta keratiinista valmistetut kuidut ja kalvot ovat kuitenkin hauraita ja niillä on heikot mekaaniset ominaisuudet. Useimmiten keratiinin käyttö perustuukin sen sekoittamiseen toisen aineen kanssa.

Keratiinilla, kuten monilla muilla luonnon molekyyileillä, on luontainen biologinen aktiivisuus ja biologinen yhteensopivuus. Ihmisen ihon marraskesi ja hiukset muodostuvat keratiinista ja kosmetiikkateollisuus onkin tästä syystä käyttänyt keratiinia tuotteissaan jo pitkään. Keratiinin hydrolysaatteja käytetään useissa iho- ja hiustuotteissa, sillä ne kosteuttavat ja kiinteyttävät ihoa ja hiuksia muodostamalla suojaavan kerroksen niiden pinnalle. (Barba ym. 2008) Keratiinit pystyvät muodostamaan itsejärjestäytyviä rakenteita, jotka säätelevät solujen tunnistamista ja

käyttäytymistä. (Rouse & Van Dyke, 2010) Keratiinin suotuisat biologiset ominaisuudet ovat joh-
taneet useiden keratiinipohjaisten biomateriaalien tutkimiseen ja kehittämiseen muun muassa haa-
vojen sidosmateriaaleissa, lääkkeiden annostelussa ja kudosteknologiassa. Kehittyneet valmistus-
menetelmät, kuten märkä- ja sähkökehruu ovat entisestään lisänneet keratiinimateriaalien tutki-
musta erityisesti lääketieteen alalla. (Rajabi ym. 2020; Feroz ym. 2020; Shavandi ym. 2017)

Keratiinin lähteellä voi olla joissain tapauksissa merkitystä keratiinin jatkokäytölle. Lampaanvil-
lan keratiini koostuu pääasiassa α -keratiinista, joka muodostaa joustavia kierrakenteita. Keratiini
voi esiintyä myös tasomaisena β -keratiinina ja esimerkiksi linnun sulat muodostuvat pääasiallisesti
 β -keratiinista. Esparza ym. (2018) havaitsivat, että villan keratiinista tehdyllä hyytelömäisellä hyd-
rogeelillä oli huomattavasti paremmat turpoamisominaisuudet kuin vastaavalla linnun sulkien ke-
ratiinista tehdyllä hydrogeelillä. Hydrogeelit ovat kolmiulotteisia hydrofiilisiä polymeeriverkkoja,
jotka pystyvät sitomaan suuria määriä vettä tai biologisia nesteitä. Korkean vesipitoisuuden, huo-
koisuuden ja pehmeän koostumuksen ansiosta ne jäljittelevät läheisesti luonnollista elävää kudosta
paremmin kuin muut synteettiset biomateriaalit. (Caló & Khutoryanskiy 2015) Keratiineista val-
mistetuilla hydrogeeleillä on kyky edistää hermosäikeiden uusiutumista parantamalla hermotuki-
solujen aktiivisuutta, kiinnittymistä ja lisääntymistä (Sierpinski ym. 2008). Keratiineista valmis-
tettuja hydrogeelejä voidaan käyttää myös esimerkiksi juurihoidossa (Ajay Sharma ym. 2017).

Keratiinit ovat biohajoamiskykynsä vuoksi erinomainen materiaali kudosten tukemiseen (Lin ym.
2019). Ne tunnetaan kyvystään parantaa nisäkässolutyyppien kasvua. Kudostukien valmistuksessa
käytetyt keratiinikomposiitit ovat bioyhteensopivia, niillä on sopiva huokoskoko kaasunvaihtoa ja
solujen tunkeutumista varten, hyvä mekaaninen vahvuus, solujen lisääntymistä edistävä liimamai-
nen pinta, antibakteerisia ominaisuuksia ja kyky jäljitellä soluväliainetta. (Rajabi ym. 2020, Feroz
ym. 2020, Shavandi ym. 2017) Tonin ym. (2007) ovat yhdistäneet keratiinikalvoja synteettisten
polymeerien, kuten polyeteenioksidin, kanssa. Tämän tyyppisiä kalvoja voidaan käyttää kehyk-
senä solujen kasvulle, sidokseksi tai kalvona lääkkeiden annostamisessa. Yamauchin (1996) mu-
kaan uutetun keratiinin ja glyserolin yhdistelmä edistää kalvojen biohajoavuutta ja tekee niistä
läpinäkyviä, vahvempia ja joustavampia. Ye ym. (2020) sähkökehräsivät keratiinia polyhydrok-
sialkanoaatin kanssa ja lisäsivät nanokuitukalvolle hopeapartikkeleita. Valmistetulla kalvolla oli
antibakteerisia ja haavaa parantavia ominaisuuksia. Myös kitosaanin käytön on havaittu antavan
kalvoille antibakteerisia ominaisuuksia (Tanabe ym. 2002).

Keratiinilla on käyttökohteita myös tekstiiliteollisuudessa. Villan keratiinin hydrolysaatteja voi-
daan käyttää nahkateollisuudessa tehostamaan parkitusprosessia, jolloin kromisuolojen käyttöä
voidaan vähentää (Karthikeyan ym. 2007). Gardamone ja Philips (2007) sekoittivat villan kerati-
nin hydrolysaatteja ja niiden pakastuskuivattuja jauheita transglutaminaasin kanssa. Seoksen
avulla parannettiin villakankaan laatua ARS-prosessissa, jossa karheasta villasta tehdään silkkisen
sileää. Aluigi ym. (2008) sekoittivat kierrätetyn villakankaan keratiinia selluloosa-asetaatin
kanssa. Seoksesta voidaan muodostaa kalvoja tai kehrätä säikeitä, joita on mahdollista käyttää esi-
merkiksi kertakäyttötuotteissa, kierrätettävissä pakkauksissa tai tekstiilikuituina. Keratiinina-
nokuitumembraania voidaan mahdollisesti käyttää myös väriaineiden poistoon jätevesistä (Aluigi
2014).

Lanoliini

Lanoliini on arvokas materiaali erilaisiin teollisiin sovelluksiin pääasiassa sen hydrofobisuuden vuoksi. Sillä on hyvät emulgointi- ja tunkeutumisoimaisuudet, jotka ovat hyödyllisiä erityisesti kosmetiikassa. Lanoliinia onkin käytetty vuosikymmenten ajan voiteissa ja saippuoissa. Lanoliinin sulamispiste on lähellä ihmiskehon lämpötilaa, minkä vuoksi se soveltuu hyvin moniin lääketieteellisiin sovelluksiin. Lanoliini on myös tärkeä sterolien, kuten kolesterolin ja lanosterolin, lähde (Jover ym. 2022) ja lanoliinia käytetään D-vitamiinilisien sisältämän kolekalsiferolin eli D3-vitamiinin esiasteen valmistuksen raaka-aineena. (Taofiq ym. 2017) Puhdistamatonta raakavillarasvaa ja sen johdannaisia voidaan käyttää korroosionestoinnoitteissa ja voiteluaineissa. (Hassan ym. 2015; Allafi ym. 2020). Lanoliinia on käytetty myös lakoissa, liimoissa ja kiillotusaineissa sekä Trico-kauppanimellä Suomessakin markkinoiduissa hirvieläinkarkotteissa.

Viime vuosien aikana lanoliinille on kehitetty uusia sovelluksia ja käyttötapoja. Khatlab ym. (2019) ovat kehittäneet mekaanisesti kestävä ja vettä hylkivän päällysteen viskoosikuiduille. Lanoliinista, silikonikumista ja petroleetteristä sekoitettu seos ruiskutetaan viskoosikankaan päälle, ja näin saadaan aikaan vettä hylkivä ja kestävä kangas teollisuuden tarpeisiin. El-Sayed ym. (2018) ovat listanneet erilaisia tekstiilisovelluksia, joissa lanoliini on parantanut tekstiilien ominaisuuksia laboratoriomittakaavassa. Näiden skaalautuvuus teolliseen mittakaavaan vaatii kuitenkin vielä lisätutkimuksia. El-Sayed ym. (2021) ovat kehittäneet hybridifluoresoivaa mustetta lanoliiniuutteesta ja muista komponenteista. Lanoliinista on mahdollista valmistaa myös tehokkaita villan hankauspesuaineita (Allafi ym. 2020).

Lanoliinille etsitään uusia käyttötarkoituksia tutkimalla siitä eristettyjä jakeita. Esimerkiksi lanoliinialkoholia, jota saadaan lanoliinista hydrolyysillä, Ding ym. (2016) pitävät mahdollisena kolesterolin lähteenä. Ryhmä on julkaissut kolesterolin valmistamiseksi selektiivisen liuotinkiteytysmenetelmän, jolla on hyvä saanto (80 %) optimoiduissa olosuhteissa. Menetelmällä tuotettu kolesteroliteytettiin uudelleen kolmesti korkeamman puhtauden (95 %) saamiseksi, mikä laski lanoliinialkoholista saatavan kolesterolin kokonaissaannon lopulta 66 %:iin.

Lanoliinista saatavan lanosterolin käyttöä kaihiin ehkäisemiseen tutkitaan aktiivisesti. Lanoliinin matalan lanosterolipitoisuuden vuoksi tarvitaan kuitenkin tehokkaita erotusmenetelmiä lanosterolin eristämiseksi (Ding ym. 2016). Pei ym. (2019) ovat kehittäneet kromatografisen menetelmän, jolla voidaan uuttaa lanosterolia, dihydroklanosterolia ja kolesterolia erittäin puhtaasti raakalanoliinista.

Rissmann ym. (2008) ovat eristäneet lanoliinista polaarittomia lipidifraktioita (steroliesterit, vahaesterit ja dihydroksivahaesterit), joista he muodostivat puolisynteettisiä lipidikerroksia (SSLM) erilaisten synteettisten lipidien (triglyseridit, keramidit ja rasvahapot) kanssa. Rakennetutkimusten perusteella SSLM, joka sisälsi triglyseridiseosta ja pääasiallisena polaarittomana komponenttina lanoliinista eristettyjä dihydroksivahaestereita, muistutti parhaiten vastasyntyneen vauvan ihoa peittävää lapsenkinää. Koostumuksen kyky suojata vaurioitunutta ihoa oli samanlainen kuin lapsenkinästä eristetyillä lipideillä. Rissman ym. (2008) päättelivät, että osittain lanoliinipohjainen SSLM voisi täten suojata vaurioitunutta ihoa.

Yhteenvedon voidaan todeta, että lanoliini on monipuolinen villakuidun ainesosa. Vaikka sillä on monia vakiintuneita sovelluksia, on sille löydetty viime vuosina paljon uusia käyttökohteita. Suurin osa näistä innovaatioista on kuitenkin tehty laboratoriomittakaavassa, eikä niiden skaalautumisesta juuri tiedetä. Toinen haaste on, kuinka lanoliini saadaan otettua talteen tehokkaasti villan pesuvesistä erityisesti pienimuotoisissa villapesuloissa. Nykyinen sentrifugointiprosessi on kannattavaa vain suurissa tehtaissa, jotka pesevät tuhansia tonneja villaa vuodessa.

Keratiinin erotus ja talteenotto

Keratiinin erotuksessa käytetyt menetelmät voidaan jakaa yleisesti denaturointimenetelmiin ja hydrolysointimenetelmiin. Denaturointimenetelmät perustuvat proteiinien denaturoitumiseen. Menetelmissä aminohappoketjujen väliset rikkisillat katkaistaan selektiivisesti niin, että aminohappoketjujen sisäiset peptidisidokset säilyvät samalla mahdollisimman ehjinä. Denaturointimenetelmiä ovat muun muassa hapetukseen, pelkistykseen ja sulfitolyysiin perustuvat menetelmät. Näillä menetelmillä voidaan saavuttaa korkea saanto ja saadaan tuotettua vahingoittumattomia keratiineja. Denaturointimenetelmät ovat kuitenkin aikaa vieviä ja vaativat suuria määriä kemikaa- leja, jotka voivat olla myrkyllisiä ja ympäristölle haitallisia. (Brown ym. 2016; Ramirez ym. 2017; Zoccola 2009). Laajamittaisten sovellusten osalta L-kysteiinin avulla tehtävät pelkistysprosessit ja sulfitolyysiin perustuvat prosessit vaikuttavat olevan sellaisia, joita voidaan skaalata teollisesti. (Vineis ym. 2019) Denaturointimenetelmillä saaduista keratiineista voidaan prosessoida suoraan erilaisia materiaaleja, kuten kalvoja (Posati ym. 2016), pesusienimäisiä huokoisia kudostukimateriaaleja (Posati 2016) ja nanokuitumembraaneja (Zoccola 2009).

Hydrolysointimenetelmillä saadaan tuotettua jauhetta, joka on seos erikokoisista proteiineista ja polypeptideistä. Merkittävä osa rikistä haihtuu prosessissa rikkivetynä, joten seoksen rikkipitoisuus on pieni. Hydrolysoivia menetelmiä ovat esimerkiksi käsittelyt alkalilla, entsyymeillä, höyryräjähdyksellä, mikroaaltouunilla, tulistetulla vedellä ja ionisilla nesteillä ja syväeutektisilla liuottimilla. (Moore ym. 2016; Okoro ym. 2022; Peřa-Criřan 2021; Zainal-Abidin ym. 2017) Nämä menetelmät ovat yleensä ympäristöystävällisempiä kuin denaturointimenetelmät. (Mazotto ym. 2017) Hydrolysointimenetelmien saanto ja proteiinien kemialliset ominaisuudet, kuten molekyyli- painojakauma ja aminohappokoostumus, ovat suoraan riippuvaisia prosessin parametreista, kuten lämpötilasta, paineesta ja reaktioajasta. Menetelmillä saatujen proteiinien molekyyli- paino on yleensä noin 10 kDa. Pienen molekyyli- painon takia näitä proteiineja ei yleensä käytetä rakenteel- listen materiaalien valmistukseen vaan lannoitteena, rehuna tai komposiittimateriaalien täyteai- neina.

Keratiinin liuottaminen ja erottaminen uusiin käyttökohteisiin ei ole aivan yksinkertaista, sillä tämä edellyttää aminohappoketjujen välisten rikkisiltojen katkaisemista hajottamatta kuitenkaan peptidisidoksia. Tehokkaan, ympäristöystävällisen ja kustannustehokkaan menetelmän löytäminen on ensiarvoisen tärkeää. Viime vuosina on julkaistu useita raportteja keratiinien erotuksen ja karakterisoinnin parannuksista, jotka ovat johtaneet kasvaneeseen keratiinipohjaisten materiaalien tuotantoon. (Chilakamarry ym. 2021) Seuraavissa kappaleissa käydään läpi lupaavimpia

tekniikoita villan keratiinin talteen ottamiseksi jatkoprosessointia varten. Samoja tekniikoita voidaan käyttää myös muiden keratiinimateriaalien, kuten höyhenten tai hiusten, kierrättämiseen ja hyödyntämiseen.

Ioniset nesteet keratiinin erotuksessa

Ioniset nesteet ja syväeutektiset liuottimet ovat niin sanottuja vihreitä liuottimia, joiden avulla keratiinin sidoksia on mahdollista pilkkoa kemikaalien kulutusta pienentävällä ja luontoa säästävällä tavalla. Ioniset nesteet (*ionic liquids*, ILs) koostuvat orgaanisesta kationista ja orgaanisesta tai epäorgaanisesta moniatomisesta anionista, ja niillä on matala sulamispiste (alle 100 °C) (Gough ym. 2020; Hallett & Welton 2011; Han & Row 2010). Ionisilla nesteillä on useita liuottimille edullisia ominaisuuksia, kuten kemiallinen ja terminen stabiilisuus, sekoitettavuus muiden liuottimien kanssa, hyvä liuotuskyky, matala höyrynpaine, huono haihtuvuus ja palamattomuus, joiden takia niitä käytetään useissa eri käyttökohteissa (Han & Row 2010; Isik ym. 2014; Sowmiah ym. 2009). Lisäksi ionisten nesteiden ioneja voidaan räätälöidä optimoimaan halutun aineen liuotusta (Zhang ym. 2017a). Ionisia nesteitä pidetään ympäristöystävällisinä liuottimina, koska ne voidaan ottaa talteen ja käyttää uudelleen erotusprosessin jälkeen (Gough 2020). Toisaalta ionisten nesteiden käyttöä teollisissa prosesseissa rajoittaa usein niiden korkea hinta ja myrkyllisyys (Tang ym. 2015), jotka eivät ole toivottavia ominaisuuksia.

Ionisten nesteiden arvellaan hajottavan keratiinia kasassa pitäviä vetysidoksia. (Ghosh ym. 2014) Liuotuksen aikana osa keratiinissa esiintyvistä rikkisilloista katkeaa ja pelkistyy tioliryhmiksi (Zhang ym. 2017b). Tutkimuksissa on osoitettu, että imidatsoli-pohjaiset ioniset nesteet ovat tehokkaita proteiinien liuotuksessa (Chilakamarry ym. 2021; Gough 2020; Ventura ym. 2017). Imidatsoli-pohjaisten ionisten nesteiden avulla on mahdollista liuottaa keratiinia ja säilyttää proteiinin rakenne paremmissa kunnossa kuin perinteisillä liuottimilla. Lämpötilalla on kuitenkin suuri vaikutus liuotuksen saantoon ja proteiinien rakenteeseen. Korkeat yli 120 °C:n lämpötilat pienentävät liuottimen viskositeettia ja lisäävät ionien liikkuvuutta. Samalla proteiinit kuitenkin alkavat pilkkoutua lyhyiksi aminohappoketjuiksi, mikä ei ole toivottavaa. (Ghosh ym. 2014) Matalammissa lämpötiloissa proteiinin rakenne saadaan säilymään paremmin ehjänä, mutta tällöin reaktioajat voivat muuttua liian suuriksi kaupalliseen prosessiin.

Vaikka ioniset nesteet vaikuttavat lupaavilta keratiinin liuotuksessa, on niiden käytön tiellä vielä esteitä. Ioniset nesteet ovat suhteellisen kalliita verrattuna perinteisiin liuottimiin, eikä niiden mahdollista myrkyllisyyttä ja vaikutuksia terveydelle tunneta vielä tarkasti. Muun muassa näiden syiden takia on aloitettu etsiä vaihtoehtoisia liuottimia, mikä on johtanut syväeutektisten liuottimien käytön tutkimiseen ja kehittämiseen.

Syväeutektiset liuottimet

Syväeutektisillä liuottimilla (*deep eutectic solvent*, DES) on samankaltaiset fysikaaliskemialliset ominaisuudet kuin ionisilla nesteillä, mutta niiden on raportoitu olevan biohajoavampia, halvempia ja vähemmän myrkyllisiä (Kareem ym. 2010; Tang 2015; Van Osch ym. 2015). Abbott ym. (2004) on esittänyt syväeutektisen liuoksen systeeminä, joka muodostuu kahdesta tai useammasta Lewis-haposta ja -emäksestä tai Brønsted-Lowry-haposta ja -emäksestä, joiden seoksella on alempi jäätymispiste kuin niillä ainesosilla, joista liuotin on valmistettu.

Joidenkin syväeutektisten liuottimien fysikaalinen rakenne on samanlainen kuin ionisilla nesteillä. Näiden lähtöaineet ovat kuitenkin erilaisia. Syväeutektiset liuottimet muodostuvat tavallisesti vetysidoksen vastaanottavan halidisuolan ja vetysidoksen luovuttajan kompleksoitumisen seurauksena. (Abbott ym. 2004) Jotkin syväeutektisistä liuottimista voidaan muodostaa myös biologisesti uusiutuvista lähtöaineista, kuten sokerialkoholeista, sokereista, aminohapoista tai orgaanisista hapoista (Dai ym. 2016). Tällaisia syväeutektisiä liuottimia kutsutaan luonnollisiksi syväeutektisiksi liuottimiksi (NADES). Luonnolliset syväeutektiset liuottimet voivat selittää veteen huonosti liukenevien yhdisteiden biosynteesiä ja varastoitumista luonnossa (Dai ym. 2013).

Villan liuotukseen syväeutektisillä liuottimilla on tutkimuksissa löydetty muutamia varteenotettavia vaihtoehtoja. Koliinikloridin ja urean liuoksen on havaittu olevan tehokas syväeutektinen liuotin keratiinille (Boulos ym. 2013). Kyseisen liuottimen toimintamekanismin on arveltu liittyvän sen suureen polaarisuuteen, joka vetää puoleensa anioneja ja oletettavasti häiritsee näin keratiinin sisäisiä sidoksia. Urea myös edesauttaa proteiinien välisten vuorovaikutusten denaturointia (Moore 2016). Tälle vuorovaikutusten denaturoitumiselle on esitetty kaksi erilaista mekanismia. Suorassa mekanismissa urean ja proteiinin varauksellisen jäännöksen ja/tai proteiinin rungon välillä esiintyy vahva sähköinen vuorovaikutus, joka aiheuttaa proteiinin rakenteen aukeamiseen. Epäsuorassa mekanismissa proteiinin hydrofobiset sidokset heikentyvät ja proteiini muuttuu helpommin liukenevaksi. Liuotettu keratiini voidaan kerätä talteen dialyysiprosessilla ja pakastekuivaamalla. (Moore ym. 2016; Zainal-Abidin ym. 2017)

Myös koliinikloridin ja oksaalihapon seosta on käytetty keratiinin liuottamiseen. Kyseistä liuotinta käytettäessä sekä rikkisidokset villan makromolekyylien välillä että villan kiderakenne tuhoutuivat. Tuotteena saadun keratiinijauheen molekyylipaino oli välillä 3,3–7,8 kDa. (Wang & Tang 2018) Kolmas syväeutektinen liuotin keratiinille on L-kysteiinin ja maitohapon seos, jolla on onnistuttu saamaan korkeita saantoja noin 100 °C:ssa (Okoro 2022).

Muut vihreät tekniikat keratiinin talteenottamiseksi

Vihreällä kemialla tarkoitetaan kemian alaa, jossa kemiallisissa prosesseissa tuotetaan haluttuja reaktiotuotteita mahdollisimman pienellä määrällä joko reaktioissa tarvittavia haitallisia yhdisteitä tai reaktiossa syntyviä haitallisia yhdisteitä. Tiivistäen voidaan todeta, että vihreän kemian tavoitteena on kehittää resurssitehokkaita ja ympäristön ja ihmisen terveydelle vähemmän haitallisia prosesseja ja menetelmiä haluttujen yhdisteiden tuottamiseksi. Vihreän kemian menetelmät keratiinin talteenottamiseksi perustuvat pääasiassa keratiinipitoisten biomassojen käsittelyyn voimakkaissa fysikaalisissa olosuhteissa, kuten korkeassa paineessa tai lämpötilassa.

Höyryräjäytysprosessissa (*steam explosion*, SE) korkeapaineinen kylläinen höyry lämmittää biomassan nopeasti korkeaan lämpötilaan reaktorissa, joka voi olla panos- tai jatkuvatoiminen. Käsiteltävä materiaali altistetaan 180–230 °C:een lämpötilalle yhdestä kymmeneen minuutin ajaksi, jolloin höyry tunkeutuu materiaaliin liuottaen sitä. Prosessin lopussa paine lasketaan nopeasti normaaliin ilmanpaineeseen, mikä aiheuttaa biomassan hajoamisen räjähdysnomaisesti. Mason (1926) kehitti SE-prosessin alun perin puun hajottamiseksi kuiduiksi. Prosessia on kehitetty edelleen lignoselluloosamassan valmistukseen ja sokereiden erotukseen maissitärkkelyksestä ja muista maatalouden tuotteista biopolttoaineiden valmistuksessa (Sarker ym. 2021). Tonin ym. (2006) ovat soveltaneet SE-prosessia villakuituihin keratiinimateriaalien valmistamiseksi. Höyryräjäytyksellä saatiin tuotettua keltaista lietettä, joka suodatettiin. Kiinteä aines koostui pienistä villan

paloista ja muodottomista rikkoutuneiden proteiinien aggregaateista. Liuos sisälsi pilkkoutuneita proteiineja, joiden molekyylipaino oli 3–14 kDa.

Mikroaaltoteknologiaa on kehitetty laajasti viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana vaihtoehtoisena kemiallisten reaktioiden lämmitysmetodina. Verrattuna perinteisiin lämmityssysteemeihin on mikroaaltojen tärkein etu se, että menetelmä takaa tasaisemman ja nopean liuoksen lämmityksen pienentäen reaktioaikoja ja säästäten energiaa (Zoccola ym. 2012). Zoccola ym. (2012) ovat tutkineet mikroaaltotekniikkaa keratiinin erottamiseksi villasta ilman haitallisia kemikaaleja. Tutkimuksessa villa upotettiin veteen autoklaavissa ja lämpötila nostettiin mikroaaltosäteilytyksen avulla aina 180 °C:een asti. Villan annettiin hydrolysoitua vedessä 60 minuutin ajan, jonka jälkeen saatu kellertävän ruskea liete suodatettiin. Kiintoainetta sisälsi pieniä villanpalasia ja muodottomia aggregaatteja. Nestefraktio sisälsi aminohappoja, peptidejä ja pienimolekyylipainoisia proteiineja. Tulokset olivat samantapaisia kuin höyryräjäytystekniikalla saadut tulokset.

Lanoliinin erotus villakuidusta

Lanoliiniksi kutsutaan villan pinnassa olevaa rasvaista ainetta eli villarasvaa, joka on erotuksen jälkeen puhdistettu. Sen määrä villassa vaihtelee paljon riippuen lammasrodusta, ilmastosta, jossa lammas elää, lampaan iästä ja lammasyksilöstä. Villarasvaa voi olla 6–35 % villan painosta (Punttila 2010).

Suurissa villapesuloissa lanoliini otetaan talteen villan pesun yhteydessä. Lanoliini irtoaa villan pinnasta muun lian mukana, kun villaa pestään lämpimässä vedessä villanpesuaineen kanssa. Pesuvedestä lanoliini erotetaan yleensä sentrifugien ja suodattimien avulla. Viime vuosina on esitetty uusia tekniikoita tehostamaan pesua ja vähentämään kemikaalien käyttöä pesun aikana. Veden ja kemikaalien kulutusta voidaan pienentää esimerkiksi ultraäänen avulla ilman, että pesutulos heikenee (Bahtiyari & Duran 2013). Myös sähköpurkauksen aiheuttamaa kavitaatiota voidaan hyödyntää pesun parantamisessa (Kunik ym. 2016).

Lanoliini voidaan erottaa villasta vedettömästi liuottimien avulla. Liuotinpesun positiivisia puolia on se, että se ei huovuta villaa ja lanoliinin erottaminen on helpompaa. Siinä ei myöskään kuluteta vettä toisin kuin perinteisessä villapesulassa, jossa veden kulutus voi olla hyvin suurta. Haittapuolena on, että käytetyt liuottimet voivat aiheuttaa palovaaran ja osa niistä, kuten trikloorietaani, ovat haitallisia ympäristölle. Liuottimien käyttö voi myös heikentää kuitujen lujuutta ja aiheuttaa värjäytymistä. Käytetyt liuottimet on lisäksi otettava talteen järjestelmästä. (Halliday 2002; Kunik ym. 2016)

Ylikriittinen hiilidioksidiuutto on kolmas vaihtoehto jäte villan lanoliinin erottamiseen. Menetelmässä hiilidioksidin paine ja lämpötila nostetaan yli kriittisen pisteen (31,4 °C, 73 bar), jolloin hiilidioksidin uutto-ominaisuudet parantuvat. Hiilidioksidiuutto on vedetön prosessi, eikä siinä tarvita terveydelle haitallisia liuottimia. Prosessin tehostamiseen voidaan kuitenkin käyttää joitakin liuottimia, kuten esimerkiksi etanolia. (Jones ym. 1997; Dominguez ym. 2003). Ylikriittisen hiilidioksidiuuton tapaiset vedettömät prosessit voisivat olla hyvä tapa erottaa lanoliinia likaisesta jäte villasta, koska tällöin välttyään suurten likavesimäärien käsittelyltä.

Johtopäätökset

Tällä hetkellä jopa puolet kaikesta Suomessa tuotetusta lampaanvillasta päätyy jätteeksi. Jätteeksi päätyvän villan määrää olisi mahdollista vähentää tiloilla panostamalla villan nykyistä huolellisempaan lajitteluun. Kahdesti vuodessa tapahtuvalla kerinnällä olisi myös mahdollista parantaa villan laatua, mikä voisi parantaa alan kannattavuutta. Toisaalta kerintä on työvoimaintensiivistä, joten villasta saatavan hinnan on oltava riittävän korkea.

Jätteeksi päätyvälle villalle löytyisi selkeitä, hyviä käyttökohteita, joissa sitä voitaisiin hyödyntää ainakin pienemmässä mittakaavassa. Perinteisen tekstiiliteollisuuden ulkopuolella lampaanvillalle on kehitetty kaupallistettuja käyttökohteita esimerkiksi rakentamisen lämpöeristeenä, pakkausmateriaalina, maanparannukseen soveltuvina pelletteinä, kasvualustoina sekä öljynimeytysmateriaalina. Villaa voidaan hyödyntää myös liuottamalla siitä arvokkaita komponentteja, joista keskeisimpinä voidaan mainita lanoliini ja keratiini.

Lanoliini hoitaa ihoa ja sillä on erinomaiset emulgointiominaisuudet, joita tarvitaan voiteissa ja saippuoissa. Näissä lanoliinia on käytetty jo pitkään. Lanoliinia käytetään myös lähtöaineena D-vitamiinin valmistuksessa, ja uusia käyttökohteita lanoliinille on löydetty esimerkiksi erilaisissa vettähylykivissä pinnoitteissa ja päällysteissä. Jätevillasta lanoliini voidaan erottaa pesemällä, mutta myös erilaiset vedettömät vaihtoehdot, kuten liuotus hiilidioksidin avulla, ovat mahdollisia.

Lanoliinin tapaan keratiini on monille tuttu kosmetiikan hoitavana ainesosana. Keratiinille on kehitetty lupaavia käyttökohteita lääketieteen puolella esimerkiksi haavanhoidossa. Keratiini voidaan myös pilkkoa pienemmiksi proteiineiksi ja edelleen aminohapoiksi, joita voidaan käyttää eläinten ruuan ja lannoitteiden raaka-aineena. Keratiinin liuotukseen ja talteenottoon on olemassa useita erilaisia tekniikoita, mutta ne kuluttavat usein paljon kemikaaleja. Kuumennetun veden käyttöön perustuvat hydrolyysiprosessit eivät käytä haitallisia kemikaaleja. Näillä menetelmillä keratiinin rikkisillat saadaan pilkottua, mutta samalla keratiini pilkkoutuu pienemmiksi proteiineiksi ja aminohapoiksi. Ionisten nesteiden ja syväeutektisten liuottimien avulla tapahtuva keratiinin liuotus ovat lupaavia vaihtoehtoja, mutta vaativat vielä paljon tutkimus- ja kehitystyötä. Ongelmaksi nousee usein se, että proteiiniketjut haluttaisiin saada liuotetuksi mahdollisimman ehjinä, mihin monet tekniikat eivät kykene.

Suomen lammastalouden kehittämiseksi olisi hyödyksi, jos heikkolaatuisempi jätevilla voitaisiin jatkojalostaa joko suoraan tiloilla tai keskitetysti alueellisilla villan keräyspisteillä. Tämä vähentäisi villan kuljettamiseen liittyviä logistiikkakustannuksia ja nostaisi jatkojalostuksen taloudellista kannattavuutta. Villapohjaisten korkeamman jalostusasteen tuotteiden suoramyynä tiloilta tukisi niin ikään lammastalouden kannattavuutta, mikäli tuotteista saatava hinta olisi riittävän korkea ja niille olisi riittävästi kysyntää. Lainsäädännön osalta on huomioitava, että käsittelemätön villa voidaan saattaa markkinoille Suomessa vain, jos se tulee suoraan maatilalta, sivutuoteasetuksen mukaisesti hyväksytystä tai rekisteröidystä laitoksesta tai elintarvikelain mukaan hyväksytystä laitoksesta (Laki eläimistä saatavista sivutuotteista, 517/2015).

Suomen lammastiloilla jätevillaa voitaisiin jalostaa suoraan kohtalaisen helposti ja pienillä investoinneilla esimerkiksi lannoitepelleteiksi, sillä pellettituotanto vaatii teknisesti vain pienen kuitujen repimiseen soveltuvan granulaattorin ja pellettipuristimen. Tässä käyttökohteessa jätevilla ei vaatisi välttämättä edes pesemistä. Kuten kaikessa muussakin villan jatkojalostuksessa, pellettien

saattamisessa markkinoille tulee kuitenkin huomioida villan hygieenisyyden varmistaminen, jolloin estetään eläintautien leviämistä ja taataan tuotteiden turvallisuus. Pellettien valmistuksen lisäksi esimerkiksi villan keratiinin hydrolysointi lannoiteliuokseksi tai jätevillan muokkaus öljynimeytysturpeen kaltaiseksi tuotteeksi voisi toimia suoraan tiloilla.

Pesty jätevillä voitaisiin kenties repiä kuiturepijällä hienommaksi kuitujakeeksi, jota voitaisiin käyttää eristemateriaalina puhallusvillan tapaan. Lyhyemmät kuidut saattaisivat soveltua myös huovutettujen villatuotteiden tai akustiikkalevyjen valmistamiseen tai pakkausmateriaalien lujite- ja täytemateriaaleiksi. Villakuidut voidaan myös karstata kuohkeammiksi levyiksi, jotka soveltuvat esimerkiksi rakennuseristekäyttöön sekä ilman- tai vedensuodattimiksi korvaamaan vastaavia muovipohjaisia uusiutumattomia raaka-aineista valmistettuja tuotteita.

Jätevillan sisältämän lanoliinin jatkojalostus tarjoaa mahdollisuuksia etenkin villan pesuun erikoistuville pesuloille, mutta lanoliinia voitaisiin erottaa jätevillasta jopa pelkän lämpimän veden avulla. Veteen erottuneen lanoliinin puhdistus onnistuu yksinkertaisimmin tehokkaalla sentrifugilla, koska pelkällä kolmivaiheisella sentrifugoinnilla 90 Celsius-asteen lämpötilassa voidaan saavuttaa lanoliinin 99 % puhtausaste. Lanoliinille voitaisiin kehittää jatkokäyttöä esimerkiksi hirvieläinkarkotteena, koska tällä hetkellä Suomen pihossa, puutarhoissa ja metsien taimikoissa merkittävässä mittakaavassa käytettävä villarasvaan perustuva hirvieläinkarkote tuodaan Itävallasta.

Kiitokset

Tutkimus on toteutettu osana ”Willatus – Jätevillan hukasta hyötykäyttöön” -hanketta, jota ovat rahoittaneet Etelä-Savon maakuntaliitto ja Euroopan aluekehitysrahasto (hankekoodi: A77986). Kiitämme rahoittajia lämpimästi saamastamme tuesta.

Kirjallisuus

- Abbott, A. P., D. Boothby, G. Capper, D. Davies & R. Rasheed, 2004. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126:29, 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Abdallah, A.M., F. Ugolini, S. Baronti, A. Maienza, F. Ungaro & F. Camilli, 2019. Assessment of Two Sheep Wool Residues from Textile Industry as Organic Fertilizer in Sunflower and Maize Cultivation. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19, 793–807. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00079-y>
- Ajay Sharma, L., R.M. Love, M.A. Ali, A. Sharma, S. Macari, A. Avadhani & G.J. Dias, 2017. Healing response of rat pulp treated with an injectable keratin hydrogel. *Journal of applied biomaterials & functional materials* 15:3, 244–250. <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000346>
- Allafi F., M. Hossain, J. Lalung, M. Shaah, A Salehabadi, M. Ahmad & A. Shadi, 2020. Advancements in Applications of Natural Wool Fiber: Review. *Journal of Natural Fibers* 19:2, 497-512. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1745128>
- Aluigi, A., C. Vineis, A. Ceria & C. Tonin, 2008. Composite biomaterials from fibre wastes: Characterization of wool–cellulose acetate blends. *Composites: part A*, 39, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.022>
- Alyousef, R., K. Aldossari, O. Ibrahim, H. Al Jabr, H. Alabduljabbar, A.M. Mohamed & A. Siddika, 2019. Effect of Sheep Wool Fiber on Fresh and Hardened Properties of Fiber Reinforced Concrete. *International Journal of Civil Engineering and Technology* 10:5, 190–199. https://www.researchgate.net/publication/333017228_Effect_of_Sheep_Wool_Fiber_on_Fresh_and_Hardened_Properties_of_Fiber_Reinforced_Concrete
- Amgwerd, M., V. Koivumaa, E. Parviainen & P. Viluksela, 2017. Kiertovillasta kasvuun – Villan kierrätyksen ja kierrätysvillatuotteiden toimitusketju ja liiketoimintamahdollisuudet. *Taito-työelämäkirjat* 13. <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-328-044-1>
- Bahtiyari, M.I. & K. Duran, 2013. A study on the usability of ultrasound in scouring of raw wool. *Journal of Cleaner Production* 41, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.009>
- Barba, C., S. Mendez, A. Roddick-Lanzilotta, R. Kelly, J.L. Parra, & L. Coderch, 2008. Cosmetic effectiveness of topically applied hydrolysed keratin peptides and lipids derived from wool. *Skin Res. Technol.* 14, 243–248. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0846.2007.00280.x>
- Borlea, S.I., A.-E. Tiuc, O. Nemes, H. Vermesan & O. Vasile, 2020. Innovative Use of Sheep Wool for Obtaining Materials with Improved Sound-Absorbing Properties. *Materials*, 13:3, 694. <https://doi.org/10.3390/ma13030694>

- Boulos, R., E. Eroglu, X. Chen, A. Scaffidi, B. Edwards, J. Toster & C. Raston, 2013. Unraveling the structure and function of human hair. *Green Chemistry*, 15:5, 1268–1273. <https://doi.org/10.1039/c3gc37027e>
- Broda, J., A. Gawlowski, S. Przybylo, D. Binias, M. Rom, J. Grzybowska-Pietras & R. Laszczak, 2018. Innovative wool geotextiles designed for erosion protection. *Journal of Industrial Textiles*, 48:3, 599–611. <https://doi.org/10.1177/1528083717695837>
- Brown, E., K. Pandya, M. Taylor & C.-K. Liu, 2016. Comparison of Methods for Extraction of Keratin from Waste Wool. *Agricultural Sciences*, 7:10, 670–679. <https://doi.org/10.4236/as.2016.710063>
- Bulaj, G. 2005. Formation of disulfide bonds in proteins and peptides. *Biotechnology Advances*, 23:1, 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2004.09.002>
- Cardamone, J. M. 2010. Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR). *Journal of Molecular Structure*, 969:1–3, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.01.048>
- Caló, E. & V.V. Khutoryanskiy, 2015. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal* 65, 252–267. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.024>
- Chilakamarry, C. R., S. Mahmood, S.N.B.M Saffe, M.A.B. Arifin, A. Gupta, M.Y. Sikkandar, S.S. Begum & B. Narasaiah, 2021. Extraction and application of keratin from natural resources: a review. *3 Biotech*, 11:5, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02734-7>
- Choi, H.-M. & J.P. Moreau, 1993. Oil sorption behavior of various sorbents studied by sorption capacity measurement and environmental scanning electron microscopy. *Microscopy research and technique*, 25:5–6, 447–455. <https://doi.org/10.1002/jemt.1070250516>
- Chopra, N., D. Satyan & H. Sahni, 2022. Evaluating Bubble Wrap and Proposing Post-consumer Textile Waste as Alternative Material: A Review. *International Journal of Innovation and Business Strategy*, 17:2, 51–74. <https://ijibs.utm.my/index.php/ijibs/article/view/124>
- Dai, Y., E. Rozema, R. Verpoorte & Y. Choi, 2016. Application of natural deep eutectic solvents to the extraction of anthocyanins from *Catharanthus roseus* with high extractability and stability replacing conventional organic solvents. *Journal of Chromatography A*, 1434, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.037>
- Dai, Y., J. van Spronsen, G. Witkamp, R. Verpoorte & Y. Choi, 2013. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 766, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>
- Del Rey, R., A. Uris, J. Alba & P. Candelas, 2017. Characterization of sheep wool as a sustainable material for acoustic applications. *Materials (Basel)* 10:11, 1277. <https://doi.org/10.3390/ma10111277>

- Ding H., D. Zhao & Y. Gao, 2016. Response Surface Optimization of Cholesterol Extraction from Lanolin Alcohol by Selective Solvent Crystallization. *Chemical Papers* 71:1, 71-79. <https://doi.org/10.1007/s11696-016-0043-1>
- Dominguez, C., E. Jover, J.M. Bayona & P. Erra, 2003. Effect of the carbon dioxide modifier on the lipid composition of wool wax extracted from raw wool. *Analytica Chimica Acta* 477, 233–242. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01418-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01418-6)
- El-Sayed H., M. Abou Taleb & S. Mowafi, 2021. Potential Applications of Textile Wastes and By-products in Preparation of Textile Auxiliaries. *Egyptian Journal of Chemistry* 64:8, 4433–4447. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.79398.3899>
- El-Sayed Z., S. Mowafi, A. El-Kheir & E. El-Khatib, 2018. A Comprehensive Critique on Wool Grease Extraction, Properties and Applications. *Egyptian Journal of Chemistry* 61:6, 1151–1159. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.4214.1372>
- Esparza, Y., N. Bandara, A. Ullah & J. Wu, 2018. Hydrogels from feather keratin show higher viscoelastic properties and cell proliferation than those from hair and wool keratins, *Materials Science and Engineering: C* 90, 446-453. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.067>
- Feroz, S., N. Muhammad, J. Ratnayake & G. Dias, 2020. Keratin - Based materials for biomedical applications. *Bioactive Materials*, 5, 496–509. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.04.007>
- Finnsheep r.y. Villa, uusiutuva luonnonvara. Saatavissa: <http://www.finnsheep.fi/villa.html> [Viitattu 26.2.2023]
- Gardamone, J.M. & J.G. Philips, 2007. Enzyme-mediated Crosslinking of Wool. Part II: Keratin and Transglutaminase. *Textile Research Journal* 77:5, 277–283. <https://doi.org/10.1177%2F0040517507078788>
- Ghosh, A., S. Clerens, S. Deb-Choudhury & J. Dyer, 2014. Thermal effects of ionic liquid dissolution on the structures and properties of regenerated wool keratin. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.007>
- Górecki, R.S. & M.T. Górecki, 2010. Utilization of Waste Wool as Substrate Amendment in Pot Cultivation of Tomato, Sweet Pepper, and Eggplant. *Pol. J. Environ. Stud.* 19:5, 1083–1087. <http://www.pjoes.com/Utilization-of-Waste-Wool-as-Substrate-r-nAmendment-in-Pot-Cultivation-of-Tomato,88486,0,2.html>
- Gough, C. R., A. Rivera-Galletti, D. Cowan, D. Salas-De La Cruz & X. Hu, 2020. Protein and polysaccharide-based fiber materials generated from ionic liquids: A review. *Molecules*, 25:15, 3362. <https://doi.org/10.3390/molecules25153362>
- Hallett, J. P. & T. Welton, 2011. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chemical Reviews*, 111:5, 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- Halliday L.A. 2002. *Woolscouring, Carbonising and Effluent Treatment*. Teoksessa: Simpson W.S. & G.H. Crawshaw (eds.). *Wool Science and Technology*. Cambridge, UK. Woodhead

- Publishing, 21–59. <http://dx.doi.org/10.1533/9781855737648.21>
- Han, D., & K. H. Row, 2010. Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15:4, 2405–2426. <https://doi.org/10.3390/molecules15042405>
- Hassan, M.M., H. Barker & S. Collie, 2015. Enhanced corrosion inhibition of mild steel by cross-linked lanolin-coatings. *Progress in Organic Coatings*, 78, 249-255. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.08.012>
- Hegyí, A., H. Vermesan, A.-V. Lazarescu, C. Petcu & C. Bulacu, 2022. Thermal Insulation Mattresses Based on Textile Waste and Recycled Plastic Waste Fibres, Integrating Natural Fibres of Vegetable or Animal Origin. *Materials* 15, 1348. <https://doi.org/10.3390/ma15041348>
- Heinonen, L. 2011. Lampaanvillan hyödyntäminen hevosvarusteissa. Hämeen ammattikorkeakoulu, opinnäytetyö. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/27002/Heinonen_Liina.pdf
- Hietanen, S. 2013. Jatkoaika: Kierrätys- ja jättemateriaalit pintasuunnittelun lähtökohtana. Metropolia ammattikorkeakoulu, opinnäytetyö. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2013061714277>
- Hiltunen, E. 2017. Mitä tulevaisuuden asiakas haluaa – Trendit ja ilmiöt, Docendo, Jyväskylä.
- Huang, X., Y.W. Wang & Y.H. Di, 2007. Experimental Study of Wool Fiber on Purification of Indoor Air. *Textile Research Journal* 77:12, 946–950. <https://doi.org/10.1177%2F0040517507083519>
- Isik, M., H. Sardon, & D. Mecerreyes, 2014. Ionic liquids and cellulose: Dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. *International Journal of Molecular Sciences*, 15:7, 11922–11940. <https://doi.org/10.3390/ijms150711922>
- Jóźwiak-Niedźwiedzka, D. & A.P. Fantilli, 2020. Wool-Reinforced Cement Based Composites. *Materials (Basel)* 13:16, 3590. <https://doi.org/10.3390/ma13163590>
- Jones, F. W., B.O. Bateup, D.R. Dixon & S.R. Gray, 1997. Solubility of wool wax in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 10, 105–111. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(97\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00008-9)
- Jover E., Z. Moldovan & J. Bayona, 2002. Complete Characterisation of Lanolin Steryl Esters by Sub-ambient Pressure Gas Chromatography–mass spectrometry in the Electron Impact and Chemical Ionisation Modes. *Journal of Chromatography A* 970:1, 249-258. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(02\)00539-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(02)00539-3)
- Kar, P. & M. Misra, 2004. Use of keratin fiber for separation of heavy metals from water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79:11, 1313–1319. <https://doi.org/10.1002/jctb.1132>

- Kareem, M. A., F.S. Mjalli, M.A. Hashim & I.M. Alnashef, 2010. Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55:11, 4632–4637. <https://doi.org/10.1021/je100104v>
- Karjalainen, H. 2008. Raakavillasta hoitotuotteeksi: Pohjoissuomalaisen lampaanvillan toimitusverkosto ja logistiikan hallinta. Oulun yliopisto, pro gradu -tutkielma.
- Karthikeyan, R., S. Balaji & P.K. Sehga, 2007. Industrial applications of keratins –A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 66, 710–715. <http://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/1308/1/JSIR%2066%289%29%20%282007%29%20710-715.pdf>
- Khatab T., S. Mowafi & H. El-Sayed, 2019. Development of Mechanically Durable Hydrophobic Lanolin/Silicone Rubber Coating on Viscose Fibers. *Cellulose* 26:17, 9361– 9371. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02721-5>
- Kontkanen A. 2022. Keinoja lampaanvillan hävikin vähentämiseen. Oulun ammattikorkeakoulu, opinnäytetyö. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/781175/Kontkanen_Anika.pdf
- Korjenic, A., S. Klaric, A. Hadzic & S. Korjenic, 2015. Sheep Wool as a Construction Material for Energy Efficiency Improvement. *Energies* 8:6, 5765-5781. <https://doi.org/10.3390/en8065765>
- Kuluttajalle – Villa, Suomen Lammasyhdistys ry, Saatavilla: <https://lammasyhdistys.fi/kuluttajalle-villa/> [Viitattu: 29.8.2023]
- Kunik, A., O. Semeshko, T. Asaulyuk, Y. Saribyekova & S. Myasnykov, 2016. Development of a Two-step Technology of Scouring Wool by the Method of High-energy Discrete Treatment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 4/10:82, 36-43. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.76380>
- Lehto, M. Lampaanvilla: määrä, laatu ja hyödyntäminen Suomessa, Uutta liiketoimintaa sivutuotteista (Uusivu) -hanke, Luonnonvarakeskus, 2021.
- Liimatainen, A. Lammastilojen määrä laskussa – suurilla ja pohjanmaalaisilla tiloilla vähiten jatkamishaluja vuoden 2025 jälkeen, Maaseudun tulevaisuus. Saatavissa: <https://www.maaseuduntulevaisuus.fi/maatalous/53a676f3-1b49-5473-ba00-9f051afbc148> [Viitattu 26.2.2023]
- Lin, C.-W., Y.-K. Chen, K.-C. Tang, K.-C. Yang, N.-C. Cheng & J. Yu. 2019. Keratin scaffolds with human adipose stem cells: Physical and biological effects toward wound healing. *Journal of tissue engineering and regenerative medicine* 13:6, 1044–1058. <https://doi.org/10.1002/term.2855>
- Luke 2022. Luonnonvarakeskuksen tilastotietokanta statdb.luke.fi (Kotieläinten lukumäärä 1.4. ja 1.5. ELY-keskuksittain)
- Manninen, S. 2018. Lammastalouden tuotteet ja kannattavuus. Jyväskylän ammattikorkeakoulu, opinnäytetyö.

- Mason W.H. 1926. Process and apparatus for disintegration of wood and the like. US Patent: 1578609.
- Mazotto, A. M., J.L.R. Ascheri, R.L. de Oliveira Godoy, M.C. Triches Damaso, S. Couri & A.B. Vermelho, 2017. Production of feather protein hydrolyzed by *B. subtilis* AMR and its application in a blend with cornmeal by extrusion. *LWT - Food Science and Technology*, 84, 701–709. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.05.077>
- McNeil, S.J., M.R. Sunderland, & S.J. Leighs. 2017. The utilisation of wool as a catalyst and as a support for catalysts. *Appl. Catal. Gen.* 541, 120-140. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.04.021>
- McNeil, S. & L. Zaitseva. 2016. The Development of Wool-Based Passive Filters to Improve Indoor Air Quality. *Key Engineering Materials* 671, 219–224. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.671.219>
- Moore, K. E., D.N. Mangos, A.D. Slattery, C.L. Raston & R.A. Boulos, 2016. Wool deconstruction using a benign eutectic melt. *RSC Advances*, 6:24, 20095–20101. <https://doi.org/10.1039/c5ra26516a>
- Okoro, O. V., H. Jafari, P. Hobbi, L. Nie, H. Alimoradi & A. Shavandi, 2022. Enhanced keratin extraction from wool waste using a deep eutectic solvent. *Chemical Papers*, 76:5, 2637–2648. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-02029-4>
- Parlato, M. & S.Porto, 2020. Organized Framework of Main Possible Applications of Sheep Wool Fibers in Building Components, *Sustainability*, 12:3, 761. <https://doi.org/10.3390/su12030761>
- Pei H., X. Ma, Y. Pan, T. Han, Z. Lu, R. Wu, X. Cao & J. Zheng, 2019. Separation and Purification of Lanosterol, Dihydrolanosterol, and Cholesterol from Lanolin by Highperformance Counter-current Chromatography Dual-mode Elution Method. *Journal of Separation Science* 42:12, 2171-2178. <https://doi.org/10.1002/jssc.201900063>
- Perța-Crișan, S., S. Ursachi, S. Gavrițaș, F. Oancea & F.D. Munteanu, 2021. Closing the loop with keratin-rich fibrous materials. *Polymers*, 13:11, 1–26. <https://doi.org/10.3390/polym13111896>
- Piesala, E. 2020. Miten Suomessa tuotettua villaa käytetään pienteollisuudessa Suomessa. Lapin yliopisto, kandidaatintutkielma. <https://piiku.fi/wp-content/uploads/2021/01/Eeva-Piesala-kandi-122020.pdf> .
- Plowman, J. E. 2003. Proteomic database of wool components. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 787:1, 63–76. [https://doi.org/10.1016/S1570-0232\(02\)00211-8](https://doi.org/10.1016/S1570-0232(02)00211-8)
- Posati, T., G. Sotgiu, G. Varchi, C. Ferroni, R. Zamboni, F. Corticelli, D. Puglia, L. Torre, A. Terenzi & A. Aluigi, 2016. Developing keratin sponges with tunable morphologies and

- controlled antioxidant properties induced by doping with polydopamine (PDA) nanoparticles. *Materials and Design*, 110, 475–484. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.017>
- Puntila, M. 2010. Villan anatomia, ominaisuudet, laatuun vaikuttavat tekijät, arvostelu, 1–23. Saatavissa: <http://lammasyhdistys.fi/wp-content/uploads/2016/03/villamoniste.pdf> [Viitattu 16.7.2022]
- Quartinello, F., S. Vecchiato, S. Weinberger, K. Kremenser, L. Skopek, A. Pellis & G.M. Guebitz, 2018. Highly selective enzymatic recovery of building blocks from wool-cotton-polyester textile waste blends. *Polymers*, 10:10, 1107. <https://doi.org/10.3390/polym10101107>
- Rajabi, M., A. Ali, M. McConnell & J. Cabral, 2020. Keratinous materials: Structures and functions in biomedical applications. *Materials Science & Engineering C* 110, 110612. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110612>
- Ramirez, D.O S., R.A. Carletto, C. Tonetti, F.T. Giachet, A. Varesano & C. Vineis, 2017. Wool keratin film plasticized by citric acid for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 12, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.04.004>.
- Rissmann R., M. Oudshoorn, E. Kocks, W. Hennink, M. Ponec & J. Bouwstra, 2008. Lanolin-derived Lipid Mixtures Mimic Closely the Lipid Composition and Organization of Vernix Caseosa Lipids. *Biochimica Et Biophysica Acta. Biomembranes* 1778:10, 2350–2360. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2008.06.017>
- Rouse J.G. & M.E. Van Dyke, 2010. A Review of Keratin-Based Biomaterials for Biomedical Applications. *Materials*, 3:2, 999–1014. <https://doi.org/10.3390/ma3020999>
- Sarker, T., F. Pattnaik, S. Nanda, A. Dalai, V. Meda & S. Naik, 2021. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis. *Chemosphere* 284, 131372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131372>
- Schildt, M. Villavillitys: kutomisharrastuksen paisuminen on nostanut kotimaisen villan hintaa ja saanut koko alan nousuun, Apu, julkaistu 24.2.2022. Saatavissa: <https://www.apu.fi/artikkelit/kutomisharrastuksen-paisuminen-on-nostanut-kotimaisen-villan-hintaa>. [Viitattu 26.2.2022]
- Schwan, A., J. Herrling & H. Zahn, 1986. Characterization of internal lipids from wool. *Colloid and Polymer Science*, 264, 171–175. <https://doi.org/10.1007/BF01414845>
- Sengupta, A. & J. Behera, 2014. Comprehensive view on chemistry, manufacturing & applications of lanolin extracted from wool pretreatment. *American Journal of Engineering Research*, 3:7, 33–43. Saatavissa: [https://www.ajer.org/papers/v3\(7\)/F0373343.pdf](https://www.ajer.org/papers/v3(7)/F0373343.pdf) (Viitattu 21.8.2022)

- Shavandi, A., T. Silva, A. Bekhit & A. Bekhit, 2017. Keratin: dissolution, extraction and biomedical application. *Biomaterials Science*, 5, 1699–1735. <https://doi.org/10.1039/2047-4849/2013>
- Sierpinski, P., J. Garrett, J. Ma, P. Apel, D. Klorig, T. Smith & M. Van Dyke, 2008. The use of keratin biomaterials derived from human hair for the promotion of rapid regeneration of peripheral nerves. *Biomaterials* 29:1, 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.08.023>
- Sikanen, I. Suomalainen villa hyötykäyttöön, 2019. Savonia-ammattikorkeakoulu, opinnäytetyö.
- Sowmiah, S., V. Srinivasadesikan, M. Tseng & Y. Chu, 2009. On the chemical stabilities of ionic liquids. *Molecules*, 14:9. <https://doi.org/10.3390/molecules14093780>
- Suomen Lammasyhdistys, Valtakunnallinen lammasstrategia 2020. Saatavissa: https://lammasyhdistys.fi/wp-content/uploads/2021/10/Lammasstrategia_2020-pdf.pdf, [Viitattu 26.2.2022]
- Tanabe, T., N. Okitsu, A. Tachibana & K. Yamauchi, 2002. Preparation and characterization of keratin–chitosan composite film. *Biomaterials* 23:3, 817–825. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00187-9](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00187-9)
- Tang, B., H. Zhang & K. Row, 2015. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples. *Journal of Separation Science*, 38:6, 1053–1064. <https://doi.org/10.1002/jssc.201401347>
- Taofiq O., A. Fernandes, L. Barros, M. Barreiro & I. Ferreira, 2017. UV-irradiated Mushrooms as a Source of Vitamin D 2: A review. *Trends in Food Science & Technology* 70, 82-94. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.10.008>
- Tonin, C., A. Aluigi, C. Vineis, A. Varesano, A. Montarsolo & F. Ferrero, 2007. Thermal and structural characterization of poly (ethylene-oxide)/keratin blend films. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89:2, 601–608. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7557-7>
- Tonin, C., M. Zoccola, A. Aluigi, A. Varesano, A. Montarsolo, C. Vineis & F. Zimbardi, 2006. Study on the conversion of wool keratin by steam explosion. *Biomacromolecules*, 7:12, 3499–3504. <https://doi.org/10.1021/bm060597w>
- Torikka, T. Hävikistä hitiksi parissa vuodessa – kotimaista villaa himoitsevat nyt kaikki, Maa-seudun tulevaisuus, julkaistu 20.11.2022. Saatavissa: <https://www.maaseuduntulevaisuus.fi/lukemisto/0a2beb44-0c51-4327-85aa-618089ebdc09> [Viitattu 26.2.2023].
- Van Osch, D., L. Zubeir, A. Van Den Bruinhorst, M. Rocha & M. Kroon, 2015. Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants. *Green Chemistry*, 17:9, 4518–4521. <https://doi.org/10.1039/c5gc01451d>
- Ventura, S., F. e Silva, M. Quental, D. Mondal, M. Freire & J. Coutinho, 2017. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. *Chemical Reviews*, 117:10, 6984–7052. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550>

- Vertainen, K. 2018. Suomalainen lammas – osa 4, suomalaisen lampaan lähihistoria. Lammas & vuohi 4, 22–29. Saatavissa: https://lammasyhdistys.fi/wp-content/uploads/2020/02/Lammaslehti4_2018nettis.pdf [Viitattu 24.8.2022].
- Suomalainen villa hyötykäyttöön, VILLA-hanke, 2021, ProAgria. Saatavissa: <https://www.proagria.fi/hankkeet/suomalainen-villa-hyotykayttoon-villa-hanke> [Viitattu 29.8.2023].
- Työkalu lampureille villan arviointiin, 2018, ProAgria. Saatavissa: <https://www.proagria.fi/ajankohtaista/tyokalu-lampureille-villan-arviointiin> [Viitattu 24.8.2022].
- Vineis, C., A. Varesano, G. Varchi & A. Aluigi, 2019. Extraction and Characterization of Keratin from Different Biomasses. Teoksessa: Sharma, S., Kumar, A. (ed.) Keratin as a Protein Biopolymer. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02901-2_3
- Wang, B., W. Yang, J. McKittrick & M. Meyers, 2016. Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration. Progress in Materials Science, 76, 229–318. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.001>
- Wang, D. & R. Tang, 2018. Dissolution of wool in the choline chloride/oxalic acid deep eutectic solvent. Materials Letters, 231, 217–220. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.056>
- Yamauchi, K., A. Yamauchi, T. Kusunoki, A. Kohda & Y. Konishi, 1996. Preparation of stable aqueous solution of keratins, and physiochemical and biodegradational properties of films. Journal of biomedical materials research 31:4, 439–444. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(199608\)31:4%3C439::aid-jbm1%3E3.0.co;2-m](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199608)31:4%3C439::aid-jbm1%3E3.0.co;2-m)
- Ye, J.-P., J.-S. Gong, C. Su, Y.-G. Liu, M. Jiang, H. Pan, R.-Y. Li, Y. Geng, Z.-H. Xu & J.-S. Shi, 2020. Fabrication and characterization of high molecular keratin based nanofibrous membranes for wound healing. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 194, 111158. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111158>
- Zainal-Abidin, M, M. Hayyan, A. Hayyan & N. Jayakumar, 2017. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. Analytica Chimica Acta, 979, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.012>
- Zhang, Z., X. Zhang, Y. Nie, H. Wang, S. Zheng & S. Zhang, 2017a. Effects of water content on the dissolution behavior of wool keratin using 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate. Science China Chemistry, 60:7, 934–941. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-9019-8>
- Zhang, Z., Y. Nie, Q. Zhang, X. Liu, W. Tu, X. Zhang & S. Zhang, 2017b. Quantitative Change in Disulfide Bonds and Microstructure Variation of Regenerated Wool Keratin from Various Ionic Liquids. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 5:3, 2614–2622. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02963>

- Zoccola, M., A. Aluigi, A. Patrucco, C. Vineis, F. Forlini, P. Locatelli, M. Sacchi & C. Tonin, 2012. Microwave-assisted chemical-free hydrolysis of wool keratin. *Textile Research Journal*, 82:19, 2006–2018. <https://doi.org/10.1177/0040517512452948>
- Zoccola, M., A. Aluigi & C. Tonin, 2009. Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes. *Journal of Molecular Structure*, 938:1–3, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.08.036>
- Zoccola, M., A. Montarsolo, R. Mossotti, A. Patrucco & C. Tonin, 2015. Green Hydrolysis as an Emerging Technology to Turn Wool Waste into Organic Nitrogen Fertilizer. *Waste Biomass Valorization* 6, 891–897. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9393-0>

ISBN 978-952-412-055-5

ISBN 978-952-412-055-5 (PDF)

ISSN-L 2243-3384

ISSN 2243-3384

Lappeenranta 2024

 LUT
University