

# **Tekniikan kandidaatintyö**

## **PAINEHIOKKEEN VAIKUTUS KARTONGIN HEKSANAALI- POTENTIAALIIN**

Lappeenranta 2021

Katri Pousi

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Katri Pousi*

**Painehiokkeen vaikutus kartongin heksanaalipotentialiin**

**Kandidaatintyö**

**2021**

Työn ohjaajat: TkT Eeva Jernström, DI Minna Vuorentausta

Työn tarkastajat: TkT Eeva Jernström, DI Minna Vuorentausta

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Katri Pousi

### **Painehiokkeen vaikutus kartongin heksanaalipotentialiin**

Kandidaatintyö

Kevät 2021

36 sivua, 10 kuvaa, 5 taulukkoa

Ohjaajat: TkT Eeva Jernström, DI Minna Vuorentausta

Tarkastaja: TkT Eeva Jernström, DI Minna Vuorentausta

Hakusanat: heksanaali, kartonkipakkaus, painehioke, tyydyttymättömät rasvahapot, hapettuminen

Heksanaali on pääkomponentti kartongin haju- sekä makuominaisuuksiin vaikuttavista yhdisteistä. Heksanaalia muodostuu painehiokkeesta tyydyttymättömien rasvahappojen hapettuessa. Tuotettaessa kartonkia elintarvikepakkauksia varten kyseisen yhdisteen liallinen muodostuminen ei ole lopputuotteen kannalta suotavaa. Kartongin heksanaalipotentialia voidaan yleisesti kuitenkin pienentää muuttamalla yhdisteen muodostumiseen vaikuttavia prosessiparametreja.

Tässä työssä perehdytään heksanaalin muodostumisessa vaikuttaviin prosessitekijöihin painehiokkeen valmistuksen aikana. Tarkasteltaviksi prosessiparametreiksi valikoituivat seuraavat: hiomaprosessi, massan sakeus, valkaisuprosessi, varastointi, pH-olosuhteet, metalli-ionit, biosidit sekä antioksidantit. Työn kokeellisessa osassa määritettiin Stora Enson kartonkitehtaalla viiden erilaisen kartonkinäytteen heksanaalipotentialit. Tämän lisäksi näytteistä selvitettiin Imatran tutkimuskeskuksella metalli- sekä uuteainepitoisuudet.

Tutkimustulosten perusteella prosessiolosuhteilla on suuri vaikutus kartongin heksanaalipotentialiin. Usein siis kartongin heksanaalipotentialia voidaan säädellä muuttamalla yllä mainittuja prosessiparametreja. Erityisesti ditioniittiannostuksen kasvu sekä mahdollisimman happamat olosuhteet hidastavat heksanaalin muodostumista kartongissa.

## SISÄLLYSLUETTELO

I KIRJALLISUUSOSA .....	4
1 JOHDANTO .....	4
2 PAINEHIOKE .....	6
2.1 Painehiokkeen valmistusprosessi.....	6
3 HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET .....	7
4 HEKSANAALIN MUODOSTUMISMEKANISMI.....	9
4.1 Lipidien peroksidaatio .....	12
4.2 Linolihydroperoksidin hajoaminen.....	13
5 HEKSANAALIN MUODOSTUMISEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ .....	15
5.1 Hiomaprosessi.....	15
5.2 Sakeus .....	16
5.3 Valkaisuprosessi .....	17
5.4 Massan varastointi .....	18
5.5 pH-olosuhteet.....	20
5.6 Metallionit .....	21
5.7 Hapettavat kemikaalit .....	22
5.8 Antioksidantit .....	22
II KOKEELLINEN OSA.....	24
6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT .....	24
6.1 Materiaalit.....	24
6.2 Mittausten suoritus.....	24
6.3 Heksanaalipotentialin määrittäminen.....	25
7 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU .....	25
7.1 Ditioniittivalkaisu .....	26
7.2 Painesäostimen osittainen ohitus .....	27
7.3 Kartonkinäytteiden analyysit .....	28
8 JOHTOPÄÄTÖKSET .....	30
LÄHTEET .....	32

## I KIRJALLISUUSOSA

### 1 JOHDANTO

Kartongista valmistetaan nykyisin useita elintarvikepakkauksia. Pakkauksien ensisijainen tarkoitus on suojata elintarvikkeita pilaantumiselta. Kartonki sisältää kuitenkin itsessään useita hajuja aiheuttavia haihtuvia yhdisteitä, jotka voivat pilata pakkauksessa olevan elintarvikkeen. Liiallisina pitoisuuksina nämä yhdisteet voivat vaikuttaa negatiivisesti elintarvikkeen maku- sekä hajuominaisuuksiin. Kartongista haihtuvia yhdisteitä on useita, joista esimerkkeinä toimivat aldehydit, aromaattiset hiiliyhdisteet, ketonit sekä eetterit (Czerny 2017). Kartongista aiheutuvat hajut voivat siis olla peräisin useista eri yhdisteistä, mutta yleensä aldehydit, kuten heksanaali, ovat hajuja aiheuttavista yhdisteistä hallitsevimpiä (Lindell 1993; Wiik & Helle 1999).

Kartongin rakenne koostuu kolmesta kerroksesta. Kerrokset ovat selkä-, runko- sekä pinta-kerros. Runkokerros sisältää hioketta ja hylkyä. Hiokkeen valmistusprosessista on olemassa monia erilaisia variaatioita, mutta tässä työssä keskitytään painehiomakoneella valmistettuun painehiokkeeseen. Kandidaatintyössä tutkitaankin painehiokkeen vaikutusta kartongin heksanaalipotentialiin. Heksanaalipotentiali tarkoittaa näytteelle ominaista heksanaalin kokonaismäärää (Kangas et al. 2008). Heksanaalilla on hyvin pieni kynnyсарvo, jolla haju havaitaan (Øyaas 2003). Kyseinen yhdiste aiheuttaakin jo pieninä pitoisuuksina elintarvikekartongeissa haju- sekä makuhaittoja (Pugh & Guthrie 2000). Tämän vuoksi on tärkeää selvittää heksanaalin muodostumiseen vaikuttavia prosessitekijöitä, jotta tulevaisuudessa kartongin heksanaalipotentialia pystyttäisiin mahdollisesti pienentämään.

Kirjallisuusosassa on tarkoitus perehtyä heksanaalin muodostumismekanismiin painehiokkeesta. Tämän lisäksi tavoitteena on määrittää prosessitekijöitä, jotka voivat vaikuttaa aldehydien muodostumiseen kartongista. Prosessitekijöistä tutkitaan esimerkiksi hiomaprosessia, valkaisua, massan sakeutta sekä massan säilytyksen olosuhteita, kuten kestoja ja lämpötilaa. Massan valkaisusta tarkoituksena on selvittää, miten ditioniittivalkaisu vaikuttavaa kartongin heksanaalipotentialiin sekä lisääkö vai vähentääkö se heksanaalin muodostumista.

Kokeellisessa osassa selvitetään Inkeröisten kartonkitehtaalla ajettujen koeajojen perusteella eri kartonkinäytteiden heksanaalipotentialaaleja. Laboratoriossa tutkittiin alhaisen ja korkean ditioniittiannoksen sekä painesaostimen osittaisen ohittamisen vaikutusta kartongin heksanaalipotentialiin. Mittaukset suoritettiin eri näytteille kaasukromatogrammilla käyttäen headspace GC-MS analyysia. Tutkittavista kartonkinäytteistä määritettiin myös Imatran tutkimuskeskuksella metalli- sekä uuteainepitoisuudet.

Tutkimuksen tärkein teema on painehiokkeen valmistusprosessissa sekä tekijöissä, jotka vaikuttavat heksanaalin muodostumiseen kartongista. Kandidaatintyön keskeisimmäksi tutkimuskysymykseksi valikoituikin seuraava:

*Mitkä tekijät painehiokkeen valmistusprosessissa vaikuttavat heksanaalipotentialiin kartongissa?*

Lisäksi kirjallisuusosassa pyritään vastaamaan vielä hieman yksityiskohtaisempaan kysymykseen:

*Voidaanko kartongin heksanaalipotentialia pienentää vaikuttamalla näihin prosessitekijöihin?*

## 2 PAINEHIOKE

Painehioke on mekaanista massaa, jota valmistetaan mekaanisesti hiomalla puuta. Hionnassa puun kuidut irtoavat toisistaan ja lopulta erkaantuvat puumatriisista. Mekaanisen massan hiontaprosessin yksi tärkeimmistä tekijöistä on puun sisältämän ligniinin pehmentäminen, jotta hionnan aikana kuidut eivät tuhoutuisi käyttökelvottomiksi. Ligniini pehmenee riittävän lämpötilan sekä kosteuden vaikutuksesta. Tarvittavat olosuhteet luodaan syöttämällä kuumaa vettä hiomaprosessiin. Painehiokkeen valmistusprosessissa mekaanista massaa saadaan suurella saannolla, sillä hionnan yhteydessä puumassasta ei poisteta ligniiniä tai muita puun rakenteita. (Lönnberg 2009) Tällöin myös valmistettu painehioke koostuu useista eri puun osista, kuten pehmenneestä ligniinistä, uuteaineista sekä itse hiotuista puukuiduista. Hiontaprosessin jälkeen kuituja tulee edelleen käsitellä, jotta massasta saadaan ominaisuuksiltaan sopivaa kartongin valmistusta varten (Lönnberg 2009). Painehiokkeen valmistusprosessin yhteydessä voi muodostua heksanaalia, jonka vuoksi prosessin tuntemus on tärkeää tämän haihtuvan yhdisteen alkuperän selvittämiseksi.

### 2.1 Painehiokkeen valmistusprosessi

Painehiokkeen valmistuksessa puutukit siirretään paineistettavasta välikammioista hiomakoneeseen. Tukkeja painetaan ylipaineessa hiomakiveä vasten syöttäen prosessiin samalla vettä. Lämmön ja mekaanisen rasituksen vaikutuksesta ligniini pehmentyy, jolloin myös kuitujen väliset sidokset alkavat aukeamaan ja hioutumaan. (Lönnberg 2009) Mekaanisen massan valmistusprosessissa suihkuvettä käytetään säätelemään puun hiontapinnan lämpötilaa sekä pienentämään kitkaa puun ja hiomakivien välillä. Suihkuveden lämpötila määräytyy hiontaprosessin mukaan. Painehionnassa suihkuvesi syötetään hiomakoneeseen kuitenkin 70–95 °C lämpötilassa. Hiomakoneessa irronneet kuidut johdetaan prosessissa eteenpäin sälemurskaimen ja sykloonan kautta painesaostimeen. (Seppälä et al. 2004)

Kuitujen mekaanisen hionnan jälkeen painehiokkeessa voi vielä esiintyä isompia tikkuja tai säleitä. Tästä syystä valmistusprosessiin kuuluu hionnan jälkeen sälemurskain. Sälemurskaimen tarkoituksena on murskata hiotun kuidun seassa olevia tikkuja pienemmiksi palasiksi, jotta hiokkeen laatuominaisuudet vastaisivat kartongin valmistuksessa vaadittavaa massaa. (Seppälä et al. 2004)

Valmistusprosessissa kuidutetun massan sakeus ennen painesaostinta on vain 1,5 %. Painesaostimessa massan kuiva-ainepitoisuus nostetaan yli 10 %:n, jolloin erotettu vesisuodos johdetaan suodossäiliön kautta prosessin suihkuvesikiertoon. Tämän jälkeen saostettu massa laimennetaan vielä 3–4 % kuiva-ainepitoisuuteen, jonka avulla kuuma massa saadaan jäähdytettyä lajittelua varten. (Seppälä et al. 2004) Massan lajittelun tarkoituksena on parantaa hiokkeen laatua poistamalla hiokkeen seassa jäljellä olevat epäpuhtaudet (Lönnberg 2009). Lajittelun jälkeen hiokkeen sakeus korjataan uudelleen 3–5 %:iin ja massa johdetaan valkaisu-prosessiin (Seppälä et al. 2004).

Massan valkaisun tarkoituksena on parantaa lopputuotteen vaaleustasoja sekä ehkäistä vaaleudesta johtuvia epätasaisuuksia lopputuotteessa. Kartongin vaaleustaso määritellään ISO vaaleutena (Sappi 2017). Valkaisemattoman painehiokkeen ISO vaaleus on 61–64 % välillä (Seppälä et al. 2004), mutta valmiin kartongin laatuvaatimuksena on vähintään 70 %:n ISO vaaleus. Mekaanisen massan valkaisussa tavoitteena on lisätä kartongin vaaleustasoja muuttamalla ligniinissä sisältämät värilliset kromoforiset ryhmät värittömiksi yhdisteiksi kuitenkin poistamatta ligniiniä massan seasta. Mekaanisen massan valkaisukemikaaleina voidaan käyttää natriumditioniittia tai vetyperoksidia. Valkaisuprosessista massa pumpataan hioke-torniin varastointia varten. (Lönnberg 2009)

### **3 HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET**

Elintarvikepakkauksissa käytettävät kartonkimateriaalit voivat sisältää useita hajuja aiheuttavia yhdisteitä. Esimerkiksi Czerny:n (2017) tutkimuksen mukaan eurooppalaisten valmistajien näytteistä on tunnistettu yhteensä yli 200 haihtuvaa yhdistettä. Elintarvikkeen ei tarvitse välttämättä edes olla suorassa kosketuksessa pakkauksen kanssa, jotta hajuaineet voisivat päästä kartonkipakkauksista kontaktiin ruuan kanssa. Pakkausmateriaalista vapautuvat haihtuvat yhdisteet pystyvät diffundoitumaan ruuan pintakerrokseen höyryfaasin kautta, jolloin suoraa kosketusta kartonkiin ei tarvita. (Tice & Offen 1994) Haihtuvien yhdisteiden diffundoituminen kartongista höyryfaasiin ja edelleen höyryfaasista elintarvikkeeseen ei myöskään vaadi tapahtuakseen paljon huoneen lämpötilaa korkeampia lämpötiloja (Pugh & Guthrie 2000). Tämän vuoksi on tärkeää kiinnittää huomiota näihin haihtuviin yhdisteisiin,



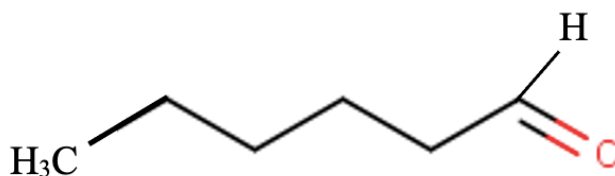
sillä ne voivat helposti kontaminoida pakkauksessa olevan elintarvikkeen ympäristön lämpötilassa.

Kyseiset yhdisteet ovat yleensä funktionaalisiryhmiä sisältäviä haihtuvia orgaanisia aineita, jotka vaikuttavat negatiivisesti elintarvikkeiden haju- sekä makuominaisuuksiin (Tice & Offen 1994). Hajuja aiheuttavat yhdisteet voidaan jakaa funktionaalisen ryhmänsä perusteella ainakin aromaattisiin hiilivetyihin, aldehydeihin, ketoneihin sekä alkoholeihin (Czerny 2017). Kartongista haihtuvat yhdisteet voivat muodostua useista eri lähteistä koko valmistusprosessin ajan. Øyaas (2003) sekä Forsgren (2009) ovat tutkimuksissaan kuitenkin rajanneet massan ja kartongin hajua aiheuttaville yhdisteille kolme päälähdettä näin: mikrobiologinen aktiivisuus, prosessissa käytettävät kemikaalit sekä puun uuteaineet. (Forsgren 2009; Øyaas 2003)

Hapettomissa olosuhteissa elävät anaerobiset bakteerit tuottavat haitallisia yhdisteitä lopputuotteelle. Mikro-organismit muodostavat otollisissa olosuhteissa haihtuvia rasvahappoja, jotka ovat lyhyt hiiliketjuisia haisevia yhdisteitä. (Robertson 2006) Mikrobien ei kuitenkaan ole todettu vaikuttavan kartongin heksanaalipotentialiin (Ziegler 1998). Prosessiin lisättävät kemialliset lisäaineet voivat reagoida massassa muodostaen jonkinlaista reaktioreittiä pitkin aldehydejä, kuten heksanaalia. Erityisesti kuitenkin puun sisältämät uuteaineet voivat reagoida kemiallisesti muodostaen aldehydejä, ketoneja sekä alkoholeja. Nämä yhdisteet syntyvät puun uuteaineiden, etenkin tyydyttymättömien rasvahappojen, hapettuessa. (Fagerlund et al. 2003) Heksanaalia on todettu muodostuvan 13-hydroperoksidin kautta tyydyttymättömän rasvahapon, linolihapon, hapettumistuotteena (Azarbad & Jelen 2015).

Heksanaali on kuusi-atominen-hiilyhdiste, jossa ketjun viimeiseen hiileen on kiinnittynyt kaksoissidoksella happiatomi (Kuva 1). Kemiallinen kaava heksanaalille on  $C_6H_{12}O$ . Funktionaalisen ryhmänsä perusteella heksanaali luetaan kuuluvaksi aldehydeihin. Yhdisteelle on kuvattu vahvaa pistävää hajua, mikä on tavanomaista aldehydeille. Heksanaalin on luonnehdittu kartongista haihtuessaan aiheuttavan rasvaa ja ruohoa vastaavia haju- sekä makuominaisuuksia lopputuotteessa (Vera et al. 2020). Heksanaalipitoisuutta käytetäänkin yleisesti

indikaattorina näiden kartongista haihtuvien yhdisteiden analysoimisessa (Wiik & Helle 2000).



**Kuva 1** Heksanaalin molekyyli rakenne.

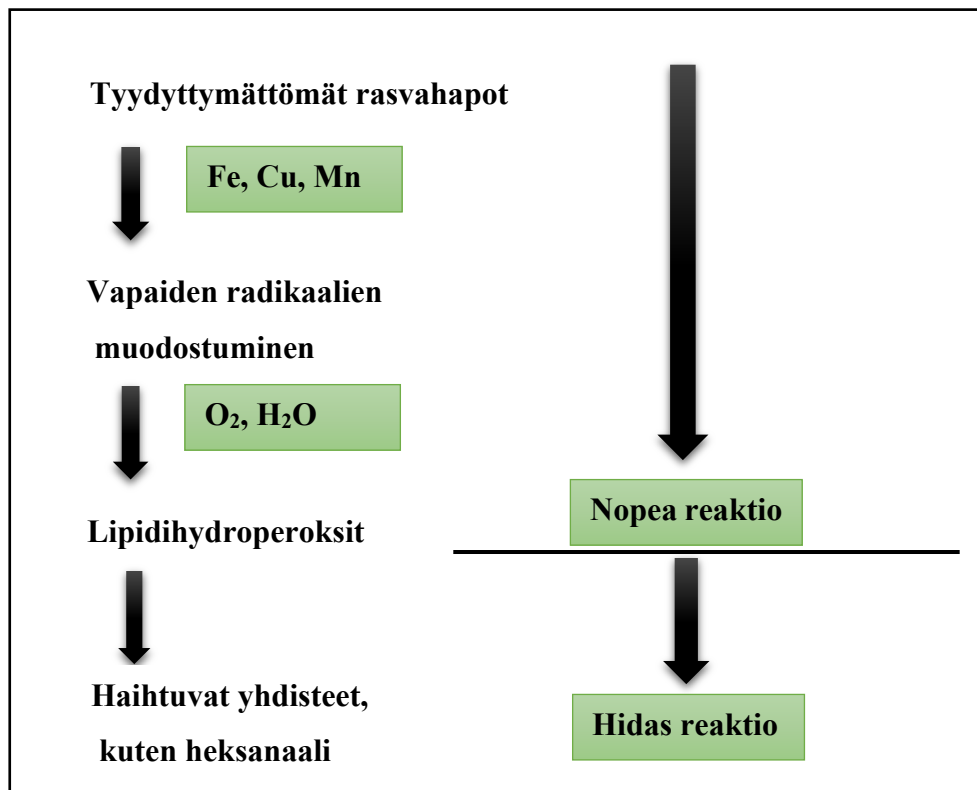
#### 4 HEKSANAALIN MUODOSTUMISMEKANISMI

Kartongissa muodostuvan heksanaalin päälähde on puun sisältämät uuteaineet. Puulajista riippuen uuteaineita on puussa eri määriä. Triglyseridit, vapaat rasvahapot sekä vahat ovat esimerkkejä puun uuteaineista. Juuri nämä uuteaineet, erityisesti tyydyttymättömät rasvahapot, voivat reagoida kemiallisesti hapen kanssa muodostaen haihtuvia yhdisteitä. (Jung & Kappen 2010)

Lipidien peroksidaatio eli rasvahappojen hapettuminen etenee radikaalimekanismilla muodostaen lopputuotteena orgaanisia yhdisteitä, kuten aldehydejä sekä ketoneja. Heksanaalia muodostuu kartongin sisältämän tyydyttymättömän rasvahapon, linolihapon, hapettuessa. (Ho & Chen 1994) Näiden lipidien reagoiminen hapen kanssa perustuu rasvahappojen tyydyttymättömiin hiiliketjuihin, joiden vaikutuksesta ketjujen välillä olevat dispersiovoimat ovat heikompia kuin tyydyttyneillä rasvahapoilla (Brown 1987). Heikompien kemiallisten sidosten vuoksi tyydyttymättömät rasvahapot ovat epästabiilimpia yhdisteitä kuin rasvahapot, joissa on tyydyttyneet hiiliketjut. Azarbadin ja Jelenin (2015) mukaan linolihapon peroksidaatio tuottaa ensisijaisesti linolihydroperoksidin, joka tunnetaan myös nimellä 13-hydroperoksidi. Linolihydroperoksidi hajoaa reaktiossa vielä sekundäärisiksi aldehydeiksi (Yamauchi et al. 2014).

Lipidien peroksidaatio voidaan jakaa yksinkertaistettuna kahteen osaan, jossa tyydyttymättömistä rasvahapoista muodostuu ensisijaisesti lipidihydroperoksideja ja edelleen aldehydejä (Kuva 2). Lipidien hapettuminen vapaiden radikaalien kautta lipidihydroperoksideiksi

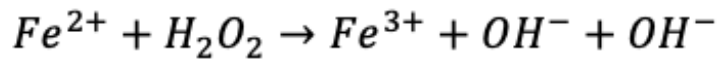
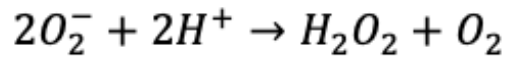
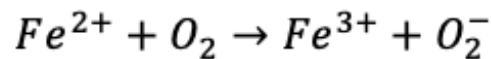
on nopea reaktio. Heksanaalin muodostuminen näistä lipidihydroperoksidaateista tapahtuu paljon hitaammin. Rasvahappojen hapettumisen päätuotteena syntyvän hydroperoksidin muodostuminen riippuu siis tyydyttymättömien rasvahappojen sekä hapen pitoisuudesta massassa. (Jung & Kappen 2010) Tällöin myös heksanaalin muodostumisnopeuden voidaan ajatella olevan riippuvaista rasvahappojen ja hapen pitoisuuksista.



**Kuva 2** Lipidien peroksidaatio ja lipidihydroperoksidien hajoaminen heksanaaliksi (Jung & Kappen 2010, muokattu).

Jotkin mekaanisen massan sisältämät metalli-ionit, kuten kupari, rauta ja mangaani pystyvät katalysoimaan lipidien peroksidaatiota ja näin kiihdyttämään heksanaalin muodostumista (Wiik & Helle 1998). Suurin osa painehiokkeen sisältämistä metalleista ovat peräisin käteytystä puusta, mutta metalli-ioneja voi kulkeutua massan joukkoon myös valmistusprosessin aikana vedestä, prosessilaitteista sekä kemiallisista lisäaineista (Michalowski 1993). Kupari, rauta ja mangaani ovat siirtymämetalleja, jotka pystyvät hapettumaan useilla eri hapettumisluvuilla. Hyvän hapettumiskykynsä vuoksi ne luokitellaan hyviksi katalyyteiksi lipidien peroksidaation kaltaiselle radikaalireaktiolle. Tällöin myös näiden siirtymämetallien läsnäololla on merkitystä hydroperoksidien muodostumisessa (Jung & Kappen 2010).

Happimolekyyli ei ole itsessään tarpeeksi reaktiivinen yhdiste, jotta se pystyisi hapettamaan tyydyttymättömiä rasvahappoja. Se voi kuitenkin muuntua reagoidessaan siirtymämetallien kanssa reaktiivisemmaksi happiyhdisteeksi. Rauta on yksi tärkeimmistä katalyyteistä rasvahappojen hapettumisprosessissa, sillä happimolekyylit reagoivat rautaionien kanssa muodostaen reaktiivisempien happiyhdisteiden. (Huang & Ahn 2019) Rautaionit reagoivat hapen kanssa Fentonin reaktiolla muodostaen yhtenä reaktiotuotteena hydroksidiradikaaleja (Kuva 3). Kyseisessä reaktiossa rautaionit hapettuvat ylemmälle hapetusluvulle. Reaktiossa muodostuu negatiivisesti varautunut happiradikaali. Negatiivisesta varauksesta johtuen happiradikaali on reaktiivinen yhdiste. Se reagoi herkästi vetyprotonien kanssa muodostaen vetyperoksiedeja. Vetyperoksidit voivat vielä hajota rautaionien vaikutuksesta. Fentonin reaktion viimeisessä vaiheessa vetyperoksidien reagoidessa rautaionin kanssa muodostuu hydroksidiradikaaleja. Hydroksyydiradikaalilla on tärkeä asema erityisesti rasvahappojen hapettumisen initiaatiovaiheessa. (Dominguez et al. 2019)



**Kuva 3** Rautaionin ja hapen välinen Fentonin reaktio, jossa yhtenä reaktiotuotteena muodostuu hydroksidiradikaaleja (Dominguez et al. 2019, muokattu).

Initiaatiovaiheen aktivoitumisenergian alentamisen lisäksi nämä metalli-ionit pystyvät katalysoimaan myös muita reaktiovaiheita rasvahappojen hapettumisprosessissa (Pugh 1998). Seuraavassa kappaleessa tarkastellaan yksityiskohtaisemmin heksanaalin muodostumista tyydyttymättömistä rasvahapoista.

#### 4.1 Lipidien peroksidaatio

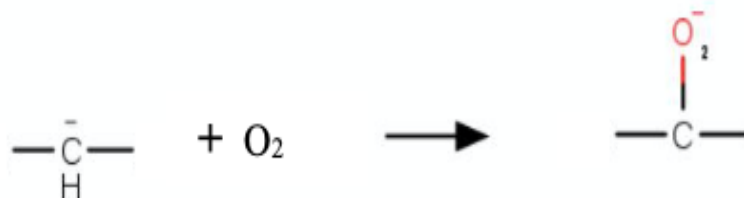
Käytännössä linolihapon hapettuminen on monimutkainen ketjureaktio, johon radikaalimekanismille tyypillisesti kuuluu kolme seuraavaa päävaihetta: initiaatio eli aloitusreaktio, propagaatio eli ketjureaktio ja terminaatio eli päätösreaktio. Reaktio etenee vapaan radikaalin kautta, jossa vasta monen reaktiovaiheen jälkeen muodostuu stabiilina lopputuotteena heksanaalia (Øyaas 2002).

Initiaatiiovaiheessa tyydyttymättömän rasvahapon hapettuminen käynnistyy vapaan hydroksidiradikaalin poistaessa hiiliketjusta vetyatomien (Kuva 4). Hydroksidiradikaali reagoi hiiliketjun kaksoissidoksen lähetyvillä olevan hiilen kanssa. Reaktiossa hiiliketjusta lohkeaa vettä ja samalla muodostuu uusi radikaali. (Halliwell 1989)



**Kuva 4** Lipidien peroksidaation initiaatiiovaihe, jossa hydroksidiradikaali reagoi hiiliketjusta olevan vetyatomien kanssa (Halliwell 1989, muokattu).

Kun vety irtoaa hiiliketjusta, ketjuun jää negatiivisesti varautunut hiilikeskäinen radikaali. Tätä radikaalia nimitetään lipidiradikaaliksi. Propagaatiiovaiheessa muodostunut lipidiradikaali reagoi herkästi ympäristössä olevan hapen kanssa, jolloin lipidiradikaalista syntyy peroksyyliradikaali (Kuva 5). (Halliwell 1989; Barden 2014)



**Kuva 5** Lipidien peroksidaation propagaatiiovaihe, jossa muodostunut lipidiradikaali reagoi hapen kanssa. Reaktiossa syntyy peroksyyliradikaali. (Halliwell 1989, muokattu)

Muodostuneet peroksyyliradikaalit ovat reaktiivisia ja voivat reagoida edelleen toisessa tyydyttymättömässä hiiliketjussa olevan vedyn kanssa muodostaen lipidihydroperoksiedeja sekä uusia lipidiradikaaleja (Kuva 6). Uusien lipidiradikaalien muodostuminen mahdollistaa reaktion etenemisen. (Halliwell 1989) Uuden lipidiradikaalin muodostuminen kasvattaa samalla hapettumisnopeutta, sillä hapen kanssa herkästi reagoivia lipidiradikaaleja syntyy nyt kahta eri reaktiomekanismia pitkin. Myös Øyaas (2002) esittää lipidien hapettumisprosessin olevan autokatalyyttinen reaktio, jonka vuoksi hapettumisnopeus kasvaa reaktion edetessä. Tämä voi osaltaan selittää rasvahappojen nopeaa hapettumista lipidihydroperoksiedeiksi.



**Kuva 6** Peroksyyliradikaali reagoi toisen hiiliketjun vetyatomin kanssa. Reaktiossa syntyy lipidihydroperoksidi sekä uusi lipidiradikaali. (Halliwell 1989, muokattu)

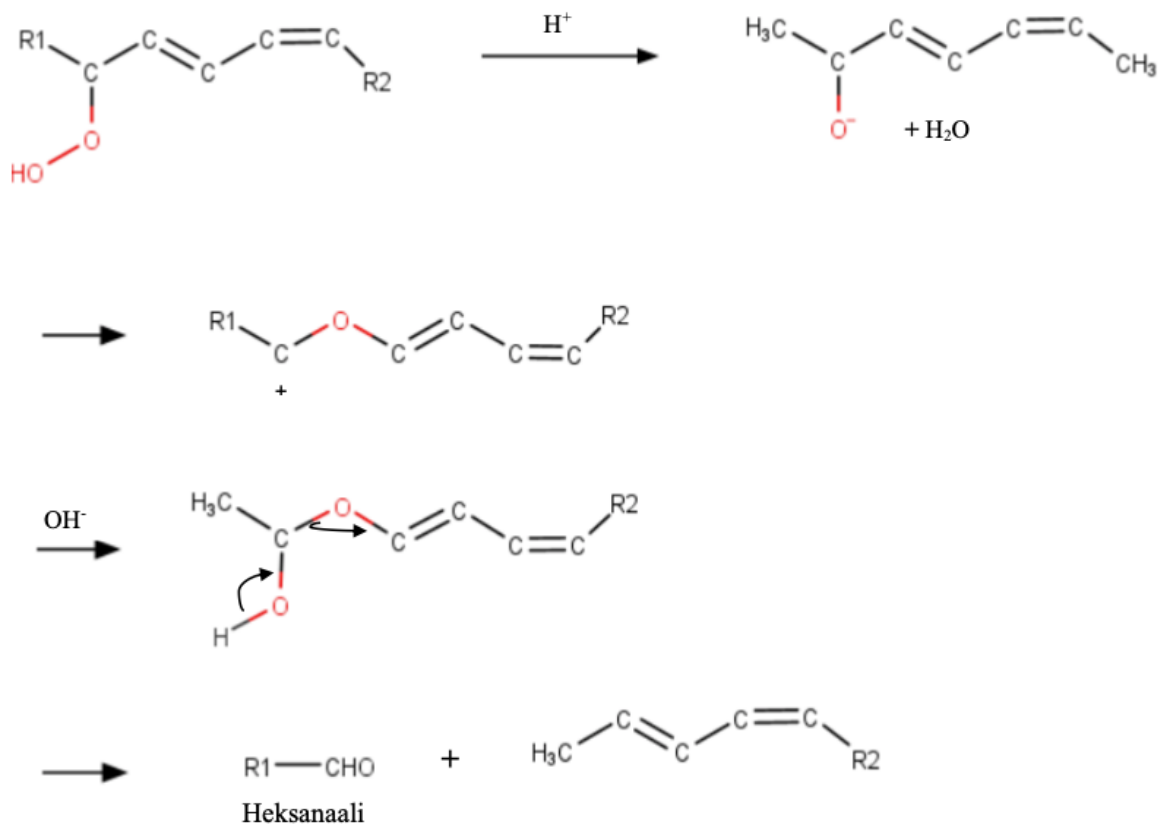
Radikaalimekanismin viimeisessä vaiheessa, terminaatioreaktiossa, vapaat radikaalit muodostavat keskenään stabiileja yhdisteitä. Radikaalien muuttuessa stabiileiksi yhdisteiksi ketjureaktion eteneminen pysähtyy. (Ylä-Herttua & Salonen 1994) Uusi hydroksidiradikaali voi todennäköisesti käynnistää hapettumisreaktion uudelleen, jos massassa on vielä reagoimattomia tyydyttymättömiä rasvahappoja jäljellä.

## 4.2 Linolihydroperoksidin hajoaminen

Lipidien peroksidaatiossa syntyvät päätuotteet, lipidihydroperoksidit, ovat hajuttomia ja mauttomia yhdisteitä, kuten esimerkiksi linolihydroperoksidi (Belitz et al. 2009). Tällä yhdisteellä ei siis ole vaikutusta kartongin hajuominaisuuksiin ennen kuin linolihydroperoksidi hajoaa pienemmiksi haihtuviksi orgaanisiksi yhdisteiksi. Koska lipidien peroksidaatiossa syntyvät lipidihydroperoksidit ovat epästabiileja yhdisteitä (Ho & Chen 1994), ne hajoavat hitaasti sekundäärisiksi aldehydeiksi jo huoneen lämpötilassa (Jung & Kappen 2010).

Kuvassa (Kuva 7) on esitettyä heksanaalin muodostumismekanismi linolihydroperoksidista. Belitz et al. (2009) tekemässä tutkimuksessa tuodaan esiin, että heksanaalin

muodostuminen linolihydroperoksidista voidaan selittää ionimekanismilla. Mekanismissa hydroperoksidiryhmä protonoituu vetyionin vaikutuksesta. Hiiliketjusta lohkeaa tällöin samalla vettä. Jäljelle jäävä molekyyli reagoi insertioreaktiolla, jossa kaksoisidoksen viereiseen hiili-hiili-sidokseen sitoutuu hydroksidi-ioni. Reaktiivisena välituotteena syntynyt karboniumioni vielä hajoaa muodostaen heksanaalia sekä oksohappoa. (Belitz et al. 2009)



**Kuva 7** Heksanaalin muodostuminen lipidihydroperoksidista ionimekanismilla (Belitz et al. 2009, muokattu). Lyhenne R1 esittää hiiliketjua  $CH_3(CH_2)_4$  sekä lyhenne R2 esittää ketjua  $(CH_2)_7-COOH$ .

## 5 HEKSANAALIN MUODOSTUMISEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ

Rasvahappojen hapettumiseen sekä heksanaalin muodostumisnopeuteen painehiokkeessa vaikuttaa massan valmistusprosessissa moni tekijä, joita tässä kappaleessa on tarkoitettu käsitellä tarkemmin. Kuten yllä on mainittu, heksanaalin muodostuminen painehiokkeessa on riippuvaista erityisesti tyydyttymättömien rasvahappojen, hapen sekä siirtymämetallien läsnäolosta massassa.

Yksityiskohtaisemmin tarkasteltaessa rasvahapot ovat osa puun uuteaineita. Näitä uuteaineita on puussa eri määriä riippuen puulajista, vuoden ajasta, puun kasvupaikasta sekä sääolosuhteista. (Adamova et al. 2020) Esimerkiksi Øyaasin (2003) tutkimuksen mukaan mänty sisältää enemmän uuteaineita kuin kuusi. Tällöin myös raaka-aineen valinnalla on vaikutusta massan rasvahappopitoisuuteen. Øyaas (2003) mainitsee heksanaalin muodostumiseen vaikuttavista prosessitekijöistä myös lämpötilan sekä massan altistumisen valolle. Valon vaikutuksesta lipidien hapettumisreaktio voi kiihtyä (Kangas et al. 2008).

### 5.1 Hiomaprosessi

Hiomaprosessissa puutukeista hiotaan partikkelikooltaan paljon pienempiä kuituja. Materiaalin pinta-ala kasvaa partikkelikoon pienentyessä. Pinta-alan kasvu mahdollistaa hapen pääsyn kontaktiin puun kanssa suuremmalta alalta. Kuidutusprosessi antaa siis periaatteessa lisää pinta-alaa lipidien hapettumisreaktiolle. Näiden reaktioiden tiedetään olevan pienemmillä partikkelikoilla nopeampia myös varastoinnin yhteydessä, sillä esimerkiksi hakkeen muodossa oleva puutavara hapettuu puutukkeja nopeammin (Kangas et al. 2008).

Hiomaprosessissa hioutuvat kuidut sekoittuvat myös tehokkaasti. Kuitujen sekoittuminen hionnan aikana tehostaa rasvahappojen hapettumista (Barden 2014). Sekoituksella voidaan lisätä hapettumisen reaktionopeutta parantamalla reagoivien hiukkasten vuorovaikutusta keskenään. Tämä pätee myös kuitujen valmistusprosessissa. Kuitujen sekoittumisesta johtuen yhä suurempi osa kuiduista joutuu kontaktiin hapen kanssa, jolloin lipidien hapettuminen tehostuu.

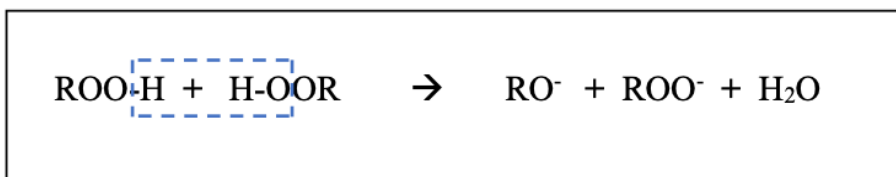


## 5.2 Sakeus

Painehiokkeen sakeudella tarkoitetaan hiomakoneella valmistettujen kuitujen massaprosentista osuutta vedessä. Hiokkeen sakeus vaihtelee massan valmistusprosessissa eri vaiheiden aikana. Sakeutta voidaan tarpeen mukaan sekä vähentää että lisätä muuttamalla veden määrää valmistetun massan joukossa. Tätä tarkoitusta varten valmistusprosessissa on olemassa erilaisia saostimia, joiden läpi massa kulkee esimerkiksi kuidutusprosessin jälkeen. Hiontaprosessin jälkeen painehiokkeen sakeus on noin 1,5 m-%, jonka vuoksi sakeus nostetaan painesaostimessa korkeampaan massaprosenttiin (Seppälä et al. 2004). Myös ennen valkaisuprosessia massa säädetään valkaisulle sopivaan sakeuteen. Hiokkeen sakeuden säätäminen valmistusprosessissa on tärkeää, jotta esimerkiksi massan varastointikapasiteettia pystytään nostamaan. Toisaalta massassa olevalla veden määrällä uskotaan olevan yhteys myös rasvahappojen hapettumisen kanssa (Barden & Decker 2016).

Veden aktiivisuus voi vaikuttaa voimakkaasti tyydyttymättömien rasvahappojen hapettumiseen (Barden & Decker 2016). Veden aktiivisuus kuvaa liuoksessa olevaa vapaan veden määrää. Käytännössä aktiivisuus siis kasvaa, kun veteen liuenneiden yhdisteiden pitoisuus pienenee. (Ruokavirasto 2020) Bardenin ja Deckerin (2016) suorittamassa tutkimuksessa rasvahappojen hapettumisnopeus kasvoi enemmän alhaisella veden aktiivisuustasolla. Vedellä voi siis olla tärkeä rooli heksanaalin muodostumisessa.

Hapettumisreaktiossa muodostuvien hydroperoksidien on huomattu muodostavan keskenään komplekseja vetysidoksin (Kuva 8). Kyseinen ilmiö perustuu vetysidosten mahdollisuuden muodostaa dimeerejä hydroperoksidiesta. Kahdesta hydroperoksidista muodostuneen dimeerin hajoamisreaktio on energeettisesti suotuisa, jonka vuoksi muodostuneet dimeerit hajoavat negatiivisesti varautuneiksi radikaaleiksi ja vedeksi. (Pugh 1998)



**Kuva 8** Hydroperoksidit voivat muodostaa keskenään kemiallisesti vetysidoksia (Pugh 1998, muokattu).

Heksanaalia muodostuu näiden primääristen hapettumistuotteiden, hydroperoksidien, hajoamisreaktiossa. Pugh:n (1998) mukaan liuottimen läsnäolo vaikuttaa kyseisen hajoamisreaktion nopeuteen. Ilmiö perustuu liuottimen häiritsevään vaikutukseen hydroperoksidien välillä. Vedellä on rasvahappoja suojaava ominaisuus, sillä se pystyy estämään hapen pääsyn kontaktiin rasvahappojen kanssa (Barden & Decker 2016). Tällöin laimeammissa sakeuksissa hapen on vaikeampi päästä käsiksi puun sisältämiin rasvahappoihin. Pugh:n (1998) mukaan liuottimen läsnä ollessa vetysidoksia muodostuukin peroksidien ja liuottimen välille, eivätkä hydroperoksidit pääse tällöin reagoimaan keskenään. Hydroperoksidien hajoamisreaktion reaktionopeus pienenee liuottimen vuorovaikutuksen kasvaessa. (Pugh 1998)

Massan sakeudella on siis potentiaalinen asema rasvahappojen hapettumisen reaktionopeuden hidastamisessa. Vesi pystyy sitomaan hydroperoksideja vetysidoksin, mikä lisää samalla hydroperoksidien stabiilisuutta (Barden & Decker 2016). Stabiilisuuden lisääntyessä hydroperoksidien hajoamisreaktiokin hidastuu. Massan joukkoon jää enemmän stabiilimmassa muodossa olevia hydroperoksideja, jolloin hajoamisreaktion lopputuotteena syntyvän heksanaalin määrä pienenee. Chen et al. (1992) huomasivat, että veden konsentraation kasvattaminen hidastutti kyseistä hajoamisreaktiota. Samassa tutkimuksessa huomattiin veden muodostavan komplekseja myös metalli-ionien kanssa. (Chen et al. 1992) Muodostuneet kompleksit tosin pystyvät vielä katalysoimaan hapettumista (Lindell 1993). Yllä mainittujen tutkimuksien mukaan hydroperoksidien reagoiessa veden kanssa näiden yhdisteiden hajoamisreaktion tulisi siis hidastua. Reaktionopeuden hidastuminen johtuu veden ominaisuudesta muodostaa stabiilimpia yhdisteitä hydroperoksidien kanssa. (Chen et al. 1992)

### 5.3 Valkaisuprosessi

Natriumditioniittivalkaisussa painehioke valkaistaan valkaisuutornissa. Natriumditioniitti on voimakkaasti pelkistävä kemikaali, joka pelkistää ligniinissä sisältämät värilliset kromoforiset yhdisteet värittömiksi. Kemiallinen kaava natriumditioniitille on  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . (Suess 2010)

Øyaas (2003) on tutkinut ditioniittivalkaisun vaikutusta massan rasvahappopitoisuudelle sekä aldehydien muodostumiselle. Kokeessa hän vertaili ditioniittivalkaistun massan eroavaisuuksia valkaisemattomaan massaansa. Koe suoritettiin valkaisemalla vain toinen massa natriumditioniitilla. Valkaisuprosessin jälkeen molemmat massat varastoitiin

identtisesti 12 °C lämpötilassa, jonka jälkeen aldehydipitoisuus mitattiin 3 sekä 19 viikon kuluttua valkaisuusta. Viikolla 3 suoritettussa mittauksessa aldehydien konsentraatio oli ditioniittivalkaistussa massassa pienempi kuin valkaisemattomassa massassa. Viikolla 19 aldehydikonsentraatio valkaistussa massasta oli edelleen huomattavasti pienempi. Molempien massojen aldehydikonsentraatio kuitenkin kasvoi varastointi ajan pidentyessä. Tuloksien perusteella ditioniittivalkaaisu vähentää rasvahappojen hapettumista ja näin ollen myös heksanaalin muodostumisnopeus pienenee. (Øuuas 2003)

Natriumditioniitti reagoi voimakkaasti hapen läsnä ollessa muodostaen reaktiotuotteena natriumvetysulfiittia  $\text{NaHSO}_3$ . Kyseinen reaktio eliminoi nopeasti massan seassa olevan hapen. (Øuuas 2002) Natriumditioniitin hapettumisreaktio on esitettyä yhtälössä (1).



Haihtuvien aldehydien pienempi konsentraatio ditioniittivalkaistussa massassa voi johtua alhaisesta happipitoisuudesta. Natriumditioniitin reagoidessa hapen kanssa massan happipitoisuus pienenee. Hapen ollessa reaktion rajoittava tekijä rasvahappojen hapettumisprosessi hidastuu. Rasvahappojen hapettumisen propagaatiovaiheessa tarvitaan happea, jotta reaktio etenee. Alhainen happipitoisuus rajoittaa tällöin reaktion etenemistä, mikä edelleen hidastaa heksanaalin muodostumista. Painehiokkeen ditioniittivalkaaisu on tutkimuksien perusteella suotuisa prosessi ehkäistäessä heksanaalin muodostumista. (Øuuas 2002)

Painehiokie voidaan valkaista myös käyttämällä peroksidivalkausainetta. Vetyperoksidi reagoi hapettavasti muuttaen kromoforiset ryhmät värittömiksi yhdisteiksi. (Seppälä et al. 2004) Peroksidivalkaaisu voi aktivoida rasvahappojen hapettumisprosessia (Øyaas 2002). Tällöin heksanaalin muodostuminen todennäköisesti tehostuu peroksidivalkaistuissa massoissa.

#### 5.4 Massan varastointi

Massan varastointi sekä varastoinnin olosuhteet ovat painehiokkeen heksanaalipotentialiin vaikuttavia tekijöitä. Ridgway et al. (2010) ja Van Ruth et al. (1999) listaavat varastoinnin keston sekä varastointi olosuhteiden vaikuttavan selvästi heksanaalipitoisuuteen.

Heksanaalia muodostavat kemialliset reaktiot jatkuvat painehiokkeessa valmistusprosessin jälkeen, jonka vuoksi varastoinnin olosuhteisiin on kiinnitettävä erityistä huomiota.

Kartongin hajua aiheuttavien yhdisteiden pitoisuudet muuttuvat varastoinnin aikana. Tämä on loogista, sillä lipidien mahdollisuus hapettua kasvaa ajan myötä. Heksanaalipitoisuus massassa voi siten kasvaa varastointi ajan pidentyessä (Bakkalbasi et al. 2012). Myös Øyaa-sin (2003) suorittamassa tutkimuksessa aldehydien konsentraatio kasvoi kaikilla erityyppisillä massoilla varastointiajan pidentyessä. Tämä on seurausta tyydyttymättömien rasvahapojen peroksidaatiosta, joka etenee painehiokkeessa vielä valmistusprosessin jälkeen. Kyseinen ilmiö käsittää niin painehiokkeen kuin myös lopputuotteena olevan kartongin varastoinnin. Huomioitavaa varastoinnissa on myös painehiokkeen happipitoisuus. Hapettumisprosessi ei ole mahdollinen ilman hapen läsnäoloa massassa (Huang & Ahn 2019), jolloin happipitoisuuden pienentäminen hidastaa heksanaalin muodostumista.

Varastoinnin lämpötilalla on merkittävä vaikutus massan aldehydipitoisuudelle. Aldehydikonsentraatio kasvaa massassa lämpötilan kasvaessa (Wiik & Helle 1999; Pugh 1998). Korkeammissa lämpötiloissa lipidien peroksidaation reaktionopeuden täytyy olla suurempi, jolloin myös heksanaalin muodostumisnopeus on korkeammalla tasolla. Pugh (1998) suorittamassa tutkimuksessa lämpötilan vaikutuksesta massan heksanaalipotentialille tulee ilmi, että heksanaalipitoisuus ei kasva kuitenkaan lineaarisesti lämpötilan kasvaessa. Kyseinen koe suoritettiin kolmelle 20°C, 40°C sekä 50°C lämpötilassa oleville massoille, jotka varastoitettiin valolta suojattuna 42. päiväksi. Heksanaalipitoisuutta seurattiin joka päivä ja mittaus tulokset otettiin ylös. Tuloksien perusteella heksanaalia muodostui aluksi vähiten alhaisimassa lämpötilassa. Tämän perusteella hydroperoksidin hajoaminen on hidasta ympäristön lämpötilassa. Kokeen alussa heksanaalia muodostui nopeimmin 40°C lämpötilassa. Varastointipäivän 34. kohdalla, 20°C lämpötilassa oleva massa saavutti korkeammissa lämpötiloissa olevien massojen heksanaalipitoisuudet. Kokeen lopussa, varastointi ajan vielä pidentyessä, ympäristön lämpötilassa olevalla massalla oli suurin heksanaalipitoisuus. Pienempi heksanaalipitoisuus korkeammissa lämpötiloissa voi selittyä heksanaalin nopealla hajoamisreaktiolla. Tämä hajoaminen tapahtuu nopeammin korkeammissa lämpötiloissa, jonka vuoksi ympäristön lämpötilassa olevalla massalla on lopulta pitkän varastointi ajan jälkeen suurin heksanaalipitoisuus. (Pugh 1998) Tämä kuitenkin pätee vain pitkällä varastointi

ajoilla. Jos massan varastointiajat ovat lyhyempiä, on kannattavaa pitää massa mahdollisimman alhaisessa lämpötilassa heksanaalin hitaamman muodostumisnopeuden vuoksi.

## 5.5 pH-olosuhteet

Painehiokkeen pH-arvo on tärkeä tekijä tuottaessa kartonkia. Painehiokkeen pH vaikuttaa myös muihin massan kemiallisiin ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi varaustilaan. (Tervo 2017) Näin ollen massan ajettavuus kartonkikoneella heikkenee, jos pH-arvot eivät ole kohdillaan. Kartonkikoneen ajettavuuden lisäksi pH-olosuhteiden on todettu vaikuttavan painehiokkeen aldehydikonsentraatioon.

Van Ruth et al. (1999) käsittelevät tutkimuksessaan pH:n vaikutusta tyydyttymättömien rasvahappojen hapettumisnopeuteen. He huomasit rasvahappojen hapettumistuotteena syntyvien hydroperoksidien pitoisuuksien kasvavan hitaammin happamissa olosuhteissa. Myös heksanaalipitoisuuden kasvussa oli havaittavissa samanlaista hidastumista happamissa olosuhteissa. Heksanaalipitoisuus kasvoi selkeästi hitaammin näytteen ollessa happamammassa olosuhteessa. (van Ruth et al. 1999) Øyaasin (2003) tekemä tutkimus tukee happamien olosuhteiden paremmuutta ehkäistäessä heksanaalin muodostumista. Hitaan heksanaalin muodostumisnopeuden perusteella rasvahappojen reaktionopeus hapen kanssa on alhaisempi happamissa olosuhteissa. Tarkasteltaessa pelkästään rasvahappojen hapettumisnopeutta mahdollisimman happamat olosuhteet olisivat vähäisen heksanaalin muodostumisen kannalta oleelliset. Tämä ei kuitenkaan ole täysin mahdollista haluttaessa säilyttää kartonkikoneen ajettavuus hyvällä tasolla.

Siirtymämetalli-ionien katalysoima rasvahappojen hapettumisreaktio on riippuvaista ympäristön pH-olosuhteista. Emäksisissä olosuhteissa massan sisältämät metalli-ionit ovat paremmin hapen tavoitettavissa, jonka vuoksi korkeissa pH-arvoissa siirtymämetallit katalysoivat herkemmin hapettumisreaktion initiaativaihetta. (van Ruth et al. 1999) Koska korkeissa pH-arvoissa vapaat rasvahapot voivat kerääntyä liukenemattomiksi rykelmiksi, ovat ne myös alttiimpia hapettumiselle. Toisaalta epästabiilien hydroperoksidien hajoamisnopeus heksanaaliksi voi olla korkeampaa emäksisessä pH:ssa. (Øyaasin 2003) Tämän lisäksi happamissa liuoksissa positiiviset vetyprotonit ovat aktiivisia ioneja. Vapaat vetyprotonit voivat reagoida peroksidaation aikana muodostuneiden negatiivisten radikaalien kanssa. Protonien

sitoutuessa radikaaleihin reaktiiviset radikaalit muuttuvat stabiileiksi yhdisteiksi ja hapettumisen eteneminen hidastuu tai pysähtyy kokonaan. Alhaisessa pH:ssa protonit suojaavat siis tyydyttymättömiä rasvahappoja hapettumiselta. (Kim et al. 2016) Painehiokkeen alhaisempi pH-arvo voi siten monella tapaa hidastaa lipidien hapettumisnopeutta.

## 5.6 Metallionit

Muutammat tutkijat ovat maininneet metalli-ionien kiihdyttävän tyydyttymättömien rasvahappojen hapettumisreaktiota tehokkaammin kuin lämpötila. Tämä johtuu siirtymämetallien katalyyttisestä ominaisuudesta, jonka vuoksi heksanaalin muodostumisnopeus on korkeampi metalli-ionien katalysoidessa reaktiota. (Dominguez et al. 2019) Painehiokkeen sisältämät siirtymämetallit katalysoivat rasvahappojen hapettumisreaktiota. Metallionien pääasiallinen vaikutus hapettumisreaktiossa on reaktion initiaatiovaiheen aktivoitumisenergian pienentäminen (Pugh 1998). Aktivoitumisenergian pienentyessä reaktio ei enää vaadi yhtä paljon energiaa, jolloin myös kemiallisen reaktion nopeus kasvaa.

Koska siirtymämetallit ovat tärkeässä asemassa rasvahappojen hapettumisen initiaatiotekijöinä, näiden metalli-ionien eliminointi massan joukosta voi vähentää heksanaalin muodostumista. Metallioneja pystytään inaktivoimaan stabiileihin komplekseihin EDTA:n (Øyaas 2003), mutta myös DTPA:n avulla. Molemmat yhdisteet ovat kelaatinmuodostajia, joita käytetään metallioneja sitovina aineina. EDTA sekä DTPA muodostavat kompleksiyhdisteitä painehiokkeen joukossa olevien metalli-ionien kanssa. Massassa olevat metalli-ionit muodostavat herkästi sidoksia kelaatinmuodostajaan. (Michalowski 1993) Esimerkiksi yhdellä EDTA:lla on kuusi mahdollista sidoksien muodostumispaikkaa. Muodostuneet kompleksiyhdisteet ovat myös erityisen stabiileja johtuen ligandien monista sitoutumispaikoista. Tällä tavalla metalli-ioni on tehokkaasti ympäröity ja eristetty painehiokkeesta. (Maketon et al. 2008)

Kelaatinmuodostajan lisäys inhiboi voimakkaasti tyydyttymättömien rasvahappojen hapettumista (Huang & Ahn 2019), mikä osoittaa metalli-ionien olevan tärkeä tekijä heksanaalin muodostumisprosessissa. Myös Øyaasin (2003) tutkimuksessa kävi ilmi, että tuoreiden massojen EDTA-käsittely pienensi kaikissa tutkituissa näytteissä aldehydien konsentraatioita.

Samalla aldehydien muodostuminen hidastui EDTA-käsitellyillä massoilla myös varastoinnin aikana. (Øyaas 2003)

### **5.7 Hapettavat kemikaalit**

Hapettavien kemikaalien, biosidien, avulla pystytään paperiteollisuudessa kontrolloimaan mikrobikantoja sekä hillitsemään niiden kasvua. Biosidit tuhoavat massassa olevia vahingollisia eliöitä ja näin ollen suojaavat lopputuotetta. (Tukes 2020) Kartongin valmistuksen kannalta tärkeät biosidit kuuluvat puun suoja- sekä säilytysaineisiin (Echa 2020). Näiden säilöntäaineiden käytöllä pyritään siis minimoimaan mikrobien aiheuttamia haittoja lopputuotteelle.

Mikrobiologista aktiivisuutta pystytään hyvin tuloksin hallitsemaan lisäämällä massan joukkoon hapettavia biosideja. Wiikin ja Hellen (1998) tutkimuksen perusteella biosidit vähentävät massan mikrobiologista aktiivisuutta, jonka vaikutuksesta mikrobien aiheuttamat hajuhaitat vähenevät. Huomattavaa on kuitenkin se, että biosidit voivat tuoda mukanaan massaan epämiellyttäviä hajuja. Toinen huomioitava seuraus on hapettavien kemikaalien vaikutus lipidien hapettumisreaktiolle, sillä kyseiset kemikaalit voivat käynnistää rasvohappojen eltaantumisen. (Wiik & Helle 1998) Hapettavan ominaisuutensa vuoksi nämä kemikaalit pystyvät pilkkomaan linoleenihapossa olevia kaksoissidoksia, mikä edesauttaa lipidien peroksidaatiossa muodostuvan heksanaalin syntymistä (Hämäläinen et al. 2005). Esimerkiksi peretikkahappo on vahva biosidi, jonka on todettu kasvattavan massan heksanaalipotentiaalia. Yhdiste luo hapettavan olosuhteen, joka nopeuttaa heksanaalin muodostumista. (Storbacka 2012)

### **5.8 Antioksidantit**

Antioksidantit ovat yhdisteitä, jotka toimivat hapettumisreaktioiden inhibiittoreina (Barden 2014). Fagerlund et al. (2003) tekemän tutkimuksen mukaan erilaisiin massoihin lisätyt antioksidantit vähensivät heksanaalin muodostumista kaikissa tutkituissa näytteissä. Samoin Wiik & Helle (1998) ovat todenneet antioksidanttien parantavan jauhetun massan

aistinvaraisia ominaisuuksia. Nämä antioksidantit eivät kuitenkaan pysty suojaamaan jo hapettuneita rasvahappoja. (Wiik & Helle 1998)

Antioksidanttien toimintamekanismi perustuu niiden kykyyn neutralisoida rasvahappojen hapettumisessa syntyviä radikaaleja. Antioksidantti pystyy luovuttamaan vetyatomien rasvahappojen hapettumisprosessissa syntyvälle negatiivisesti varautuneelle radikaalille. Reaktiossa muodostuu neutralisoitu lipidiradikaali sekä paljon vähemmän reaktiivinen radikalisoitu antioksidantti. (Dominguez et al. 2019) Esimerkiksi  $\alpha$ -tokoferoli toimii reaktioketjun katkaisevana antioksidanttina lipidien hapettumireaktiossa. Kyseinen yhdiste on rasvaliukoinen vitamiini, joka pystyy vähentämään heksanaalin muodostumista. Lipidien peroksidatio tapahtuu vapaiden radikaalien kautta. Antioksidanttina toimiva  $\alpha$ -tokoferoli pystyy hidastamaan heksanaalin muodostumisnopeutta vangitsemalla näitä välituotteina syntyviä vapaita radikaaleja. (Yamauchi 2014) Vapaat radikaalit reagoivat paljon herkemmin  $\alpha$ -tokoferolin kuin massan joukossa olevien rasvahappojen kanssa. Tämän johdosta tyydyttymättömät rasvahapot ovat antioksidanttien avulla suojattuja vapaiden radikaalien vaikutukselta. (Dominguez et al. 2019)



## II KOKEELLINEN OSA

### 6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Kokeellisessa osassa tarkoituksena oli tutkia kartonkinäytteiden heksanaalipotentialaaleja. Työ suoritettiin 8.2 – 19.2.2021 Stora Enson Inkeröisten kartonkitehtaalla. Tavoitteena oli selvittää, miten prosessiparametrien muuttaminen vaikuttaa heksanaalin muodostumiseen kartongista. Prosessiparametreista tutkittiin alhaisen ja suuremman ditioniittiannostuksen eroa sekä painesaostimen osittaisen ohituksen vaikutusta kartongille. Kokeet suoritettiin eri ajan hetkillä käyttäen headspace kaasukromatografiaa, johon oli kytketty massaspektrometri. Heksanaalipotentialien lisäksi kartonkinäytteistä määritettiin Imatran tutkimuskeskuksella metalli- sekä uuteainepitoisuudet.

#### 6.1 Materiaalit

Heksanaalipotentialien määrittämisessä tutkittiin viittä erilaista kartonkinäytettä. Kaksi tutkituista näytteistä liittyi painehiokkeen ditioniittiannostuksen määrään. Kolme muuta kartonkinäytettä käsitteli painesaostimen osittaista ohittamista kuitenkin sisältäen myös yhden referenssinäytteen. Tutkimuksessa tutkittiin siis viittä seuraavaa näytetyyppiä: Näyte A sisälsi alhaisen ditioniittiannostuksen, näyte B sisälsi suuren ditioniittiannostuksen, näytteet C ja D olivat koeajonäytteitä painesaostimen osittaisesta ohituksesta sekä näyte E oli referenssinäyte.

#### 6.2 Mittausten suoritus

Ennen mittausten suoritusta tutkittavat näytteet säilytettiin pakastimessa foliopaketteihin paketoituna. Näin estettiin näytteiden ennenaikainen vanheneminen. Jokaisesta näytetyypistä punnittiin tarkasti 2 grammaa näytettä kokeita varten. Näytteet leikattiin 4 cm \* 1 cm kokoisiksi kartonkipaloiksi ja siirrettiin näytepulloihin. Jokaisesta näytteestä ajettiin ajan hetkellä nolla kaasukromatografilla heksanaalipitoisuus. Ajon jälkeen tutkitut näytteet siirrettiin avonaisissa näytepulloissa lämpökaappiin tunniksi vanhenemaan. Näytteet vanhenettiin lämpökaapissa 90°C lämpötilassa, jotta pystyttiin selvittämään heksanaalin

muodostumisen koko elinkaari tutkituissa kartongeissa. Koe toistettiin samoilla näytteillä uudelleen tunnin lämpökaapissa olon jälkeen. Saman päivän aikana näytteet mitattiin vielä kolmannen kerran kuuden tunnin kohdalla. Tämän jälkeen heksanaalin muodostumista näytteissä seurattiin mittaamalla kartonkinäytteiden heksanaalipitoisuudet kerran päivässä kahden viikon seurantajakson ajan.

### 6.3 Heksanaalipotentialin määrittäminen

Kartonkinäytteistä muodostuva heksanaalipotentiali voidaan ratkaista integroimalla laboratoriossa mitatut hetkelliset heksanaalipitoisuudet. Tämä tapahtuu approksimoilla jatkuvan integraalin arvoa summaamalla yhteen eri ajan hetkillä otetut mittaustulokset. Heksanaalipotentiali voidaan siis laskea käyttämällä yhtälöä (2), mikäli aikaväli mitattujen heksanaalipitoisuuksien välillä on enintään 1 tunti.

$$HP = \sum_{i=1}^N [r_{heksanaali}(t(i)) * \Delta t] \quad (2)$$

jossa,	$HP$	Heksanaalipotentiali, ng/g
	$r_{heksanaali}$	Mitattu heksanaalipitoisuus, ng/g
	$\Delta t$	Mittapisteiden aikaväli, h

Jos aikaväli kahden mittauspisteen välillä on yli 1 tunti, kartongin heksanaalipotentiali voidaan laskea yhtälön (3) mukaisesti.

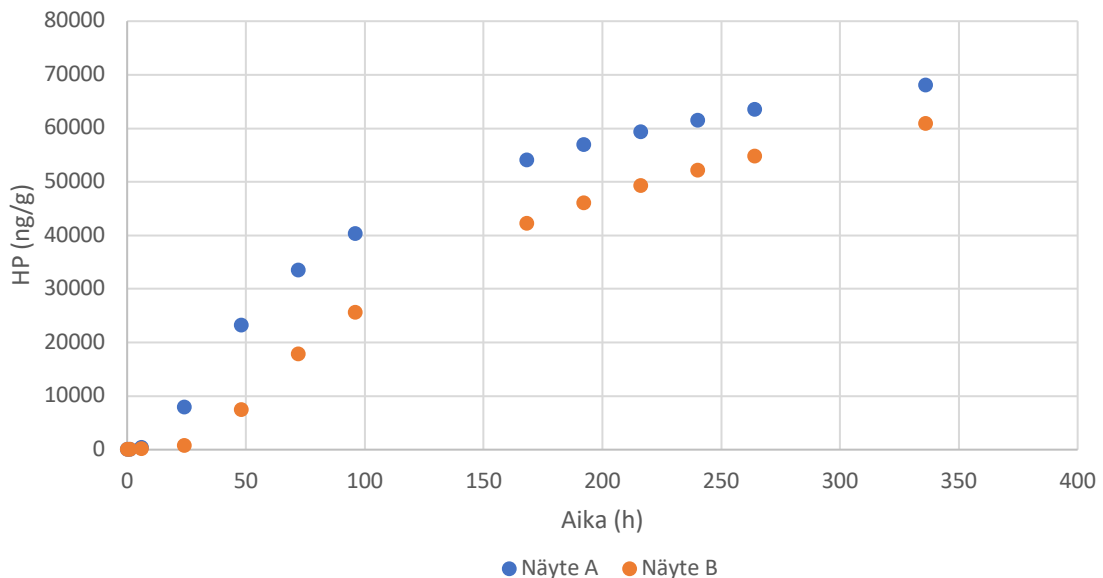
$$HP = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{r_{heksanaali}(t(i)) + r_{heksanaali}(t(i-1))}{2} * \Delta t \right] \quad (3)$$

## 7 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Laboratoriokokeista saadun mittausdatan perusteella saatiin selville tutkittujen kartonkinäytteiden heksanaalipotentialit. Lisäksi tuloksien avulla voitiin vertailla tarkasteltavien prosessiparametrien vaikutusta kartongissa muodostuvalle heksanaalille.

### 7.1 Ditioniittivalkaisu

Kuvassa 9 on esitetty kahden näytteen kuvaajat heksanaalipotentialaaleista muutettaessa kartongin ditioniittiannostuksen määrää. Kuvasta nähdään, että näytteen B heksanaalin kokonaismäärä on koko mittausjakson ajan alhaisempi kuin näytteellä A. Kuvan 9 pistejoukon mukaan on siis perusteltua todeta, että massan ditioniittivalkaisulla on merkitystä ehkäistävissä kartongissa muodostuvaa heksanaalia. Suurempi ditioniittiannostus alentaa kartongin heksanaalipotentialiaa mittaustuloksien mukaisesti.



**Kuva 9** Heksanaalin kokonaismäärä näytteille A sekä B.

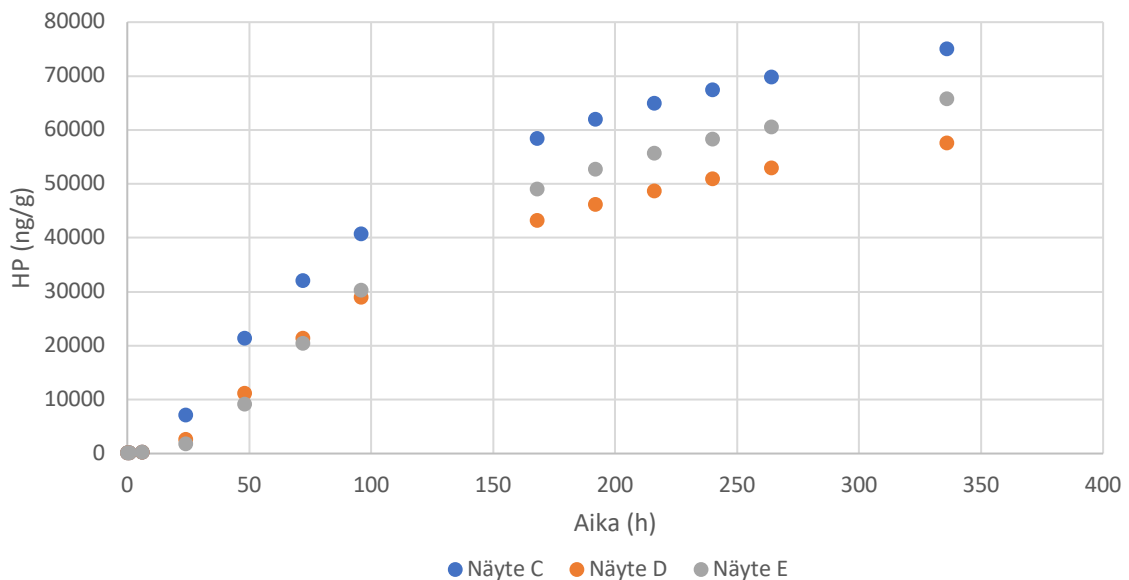
Ditioniittiannostuksen kasvaessa yhä suurempi osa massan seassa olevasta hapesta reagoi ditioniitin kanssa muodostaen natriumvetysulfaattia. Reaktio alentaa massan happipitoisuutta, joka edelleen hidastaa rasvahappojen hapettumisprosessissa syntyvän heksanaalin muodostumista. Taulukossa I on esitetty vielä tarkat tulokset näiden kahden näytteen lopullisista heksanaalipotentialiarvoista.

**Taulukko I** Näytteiden A ja B heksanaalipotentialit.

	Näyte A	Näyte B
<b>Heksanaalipotentiali, (ng/g)</b>	68153	60951

## 7.2 Painesaostimen osittainen ohitus

Kuvassa 10 on esitettyä kuvaajat kartonkinäytteiden C, D ja E heksanaalipotentialaaleista. Painesaostimen ohittamisen koeajossa pyrittiin tutkimaan muuttuvan vesikierron vaikutusta tutkittavien näytteiden heksanaalipotentialaaleihin sekä metalli- ja uuteainepitoisuuksiin. Vertaessa koeajonäytteitä C ja D referenssinäytteeseen E huomataan, että kartonkien heksanaalipotentialaaleissa ei ole näytteiden välillä selvää eroa. Näytteen C hieman suuremman heksanaalipotentialaalin ei voi olettaa johtuvan vesikiertojen muutoksesta, sillä näytteen D kuvaajassa ei ole havaittavissa samanlaista kasvua. Näyte D pysyy referenssinäytteen kanssa samoissa lukemissa koko mittausjakson ajan.



**Kuva 10** Heksanaalin kokonaismäärä näytteille C, D sekä E.

Mittaustuloksien perusteella painesaostimen pienellä ohituksella ei siis olisi suoraa yhteyttä kartongin heksanaalipotentialaaliin. Taulukossa II on esitettyä vielä tarkat tulokset näytteiden heksanaalipotentialaaleista.

**Taulukko II** Näytteiden C, D ja E heksanaalipotentialit.

	Näyte C	Näyte D	Näyte E
<b>Heksanaalipotentialaali, (ng/g)</b>	75072	57611	65719

### 7.3 Kartonkinäytteiden analyysit

Tarkasteltavista kartonkinäytteistä määritettiin Imatran tutkimuskeskuksella myös näytteiden metalli- sekä uuteainepitoisuudet. Massan joukossa olevat metalli-ionit pystyvät katalysoimaan lipidien peroksidaatiota (Wiik & Helle 1998), jonka vuoksi on tärkeää selvittää eri näytteiden sisältämät metallipitoisuudet. Taulukossa III on esitettyä kartonkinäytteiden metallipitoisuudet.

**Taulukko III** Tutkittavien kartonkinäytteiden metallipitoisuudet.

Metalli, mg/kg	Näyte A	Näyte B	Näyte C	Näyte D	Näyte E
<b>Fe</b>	69	70	72	68	68
<b>Mn</b>	7	5,1	6,6	6,4	5,9
<b>Cu</b>	0,49	0,58	0,69	0,71	0,59
<b>Al</b>	1500	1600	1700	1600	1500
<b>Ca</b>	38000	38000	39000	35000	43000
<b>K</b>	110	110	96	110	110
<b>Mg</b>	300	280	360	320	360
<b>Na</b>	1200	1000	1200	1400	1200

Rauta on tärkeä katalyytti lipidien peroksidaatiossa, sillä se osallistuu initiaatiovaiheessa tarvittavien reaktiivisten happiyhdisteiden tuottoon (Huang & Ahn 2019). Taulukosta nähdään, että näytteen C rautapitoisuus (72 mg/kg) on hieman suurempi kuin muilla näytteillä. Paine-  
saostimen osittaisen ohituksen koeajossa näytteelle C määritetty heksanaalipotentiali oli saaduista tuloksista myös suurin. Erot tuloksissa näytteen C sekä näytteiden D ja E välillä voisi ainakin osittain selittyä tällä näytteen C suuremmalla rautapitoisuudella. Näytteen C hieman suuremman rautapitoisuuden lisäksi metallipitoisuuksissa ei ole muita merkittäviä eroja näytteiden välillä.

Taulukossa IV on esitettyä tutkittavien näytteiden uuteainepitoisuudet. Tuloksista voidaan huomata, että kartonkinäytteiden uuteainepitoisuudet eivät merkittävästi eroa toisistaan. Taulukon perusteella ei siis voida löytää suoraa yhteyttä määritettyjen heksanaalipotentialien eroavaisuuksille.

**Taulukko IV** Tutkittavien kartonkinäytteiden uuteainepitoisuudet.

	Näyte A	Näyte B	Näyte C	Näyte D	Näyte E
<b>Gravimetrinen osuus, %</b>	0,74	0,79	0,84	0,76	0,80
<b>Rasvahapot, mg/g</b>	0,53	0,58	0,54	0,55	0,57
<b>Hartsihapot, mg/g</b>	0,28	0,34	0,34	0,32	0,30
<b>Sterolit, mg/g</b>	0,08	0,10	0,10	0,07	0,09
<b>Steryliesterit, mg/g</b>	0,33	0,35	0,35	0,37	0,37
<b>Triglyseridit, mg/g</b>	0,60	0,52	0,59	0,75	0,72
<b>Betulinolit, mg/g</b>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

## 8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli tutkia kartongin heksanaalipotentialiin vaikuttavia prosessiparametrejä painehiokkeen valmistusprosessin aikana. Kirjallisuusosassa pääpaino oli selvittää valittujen prosessiparametrien avulla, miten nämä tekijät vaikuttavat kemiallisesti painehiokkeessa muodostuvaan heksanaaliin. Kokeellisessa osassa tutkittiin ditioniittiannostuksen määrän sekä painesaostimella aiheutetun muuttuvan vesikierron vaikutusta kartongin heksanaalipotentialille. Kokeet suoritettiin 2 viikon aikana mittaamalla päivittäin samoista kartonkinäytteistä kaasukromatografilla heksanaalipitoisuudet. Heksanaalipitoisuuksien lisäksi näytteistä analysoitiin Imatran tutkimuskeskuksella myös metalli- sekä uuteainepitoisuudet.

Taulukossa V on listattuna työssä tutkittujen prosessiparametrien vaikutukset kartongin heksanaalipotentialille. Parametrien vertailussa kiinnitettiin erityisesti huomiota kemialliseen vaikutukseen sekä heksanaalin muodostumisnopeuden muutoksiin.

**Taulukko V** Eri prosessiparametrien vaikutukset kartongin heksanaalipotentialille. Merkinällä x tarkoitetaan kyseisen parametrin lisäävän heksanaalin muodostumista. (x) merkityillä parametreilla vaikutus ei ole yhtä yksiselitteinen. Ilman merkintää olevat parametrit vähentävät heksanaalin muodostumista.

Prosessiparametri	Lisää heksanaalin muodostumista	Vaikutus
Hiomaprosessi	x	Hapettumisreaktiolle lisää pinta-alaa
Sakeus	(x)	Massan sakeuden kasvaessa muodostumisnopeus kasvaa
Ditioniittivalkaisu		Eliminoidaan massan seassa olevan hapen
Varastointi	x	Rasvahappojen hapettumisreaktio etenee
pH-olosuhteet	(x)	Emäksisessä olosuhteessa muodostumisnopeus kasvaa
Metalli-ionit	x	Katalyyttinen vaikutus hapettumisreaktiolle
Hapettavat kemikaalit	x	Käynnistävät rasvahappojen eltaantumista
Antioksidantit		Inhiboivat hapettumisreaktiota

Mittaustuloksien perusteella voidaan myös todeta, että käyttämällä valkaisussa suurempaa ditioniittiannostusta saadaan kartongin heksanaalipotentialitasa alennettua. Heksanaalipotentiali suuremman ditioniittiannostuksen omaavalla kartonkinäytteellä oli 60 951 ng/g kuin vastaavasti alhaisemman ditioniittiannostuksen omaavalla kartonkinäytteellä se oli 68 153 ng/g. Painesäostimen avulla aiheutetulla massan vesikierron muutoksella ei ollut mitaustuloksien perusteella yhtä selvää vaikutusta heksanaalin muodostumiselle. Koeajonäytteiden heksanaalipotentialiksi määritettiin 75 072 ng/g ja 57 611 ng/g. Myös referenssinäytteelle tulokseksi saatiin 65 719 ng/g. Aiheutettu muutos ei kuitenkaan välttämättä ollut riittävä vaikuttamaan heksanaalipotentialiin, jonka vuoksi aihe tarvitsisi jatkossa lisätutkimuksia.

Jokaisen tutkittavan parametrin vaikutusmekanismi on tuloksien perusteella erilainen. Tuloksista havaittava toinen yksityiskohta on se, että teoriassa heksanaalipotentialia voidaan pienentää muuttamalla painehiokkeen valmistusprosessin aikana vaikuttavia prosessitekijöitä. Alhaisempi massan sakeus, suurempi ditioniittiannostus, massan alhaisempi pH-arvo, kelaatinmuodostajien sekä antioksidanttien lisäys massan joukkoon näyttäisivät tuloksien perusteella pienentävän heksanaalipotentialia. Käytännössä prosessiparametrien radikaali muuttaminen ei kuitenkaan ole mahdollista, jonka vuoksi tärkeää olisi kaikkien vaikuttavien tekijöiden hienosäätö ehkäistäessä heksanaalin muodostumista. Esimerkiksi esiin nostettu painehiokkeen happamuustaso on yksi vaikuttavista tekijöistä. Vaikka painehiokkeen pH vaikuttaa myös muihin massan kemiallisiin ominaisuuksiin, voisi hieman happamampi massa alentaa kartongin heksanaalipotentialia. pH-asteikon ollessa logaritminen ei happamuuden muutoksen tarvitse olla suuri aiheuttaakseen se hidastavan vaikutuksen heksanaalin muodostumisnopeudelle.

Jatkotutkimuksina olisi hyvä selvittää laajempien koeajojen avulla optimiolosuhteet, joilla kartonkikoneen ajettavuus säilyisi hyvällä tasolla kartongin heksanaalipotentialin ollessa kuitenkin mahdollisimman pieni. Kokeissa voitaisiin seurata etenkin pH-olosuhteiden pienen muutosten vaikutusta kartongin heksanaalipotentialille. Tässä työssä suoritettu painesäostimen ohitus ja sen vaikutus heksanaalin muodostumiseen jäi mitaustuloksien perusteella hieman avonaiseksi kysymykseksi, jonka vuoksi myös tähän olisi hyvä perehtyä lisää seuraavissa tutkimuksissa.



**LÄHTEET**

Adamova, T., Hradecky, J., Panek, M. 2020. Volatile organic compounds (VOCs) from wood and wood-based panels: Method for evaluation, potential health risks, and mitigation. *Polymers*. vol. 12, no. 10. s. 2298

Azarbad, M & Jelen, H. 2015 Determination of hexanal – an indicator of lipid oxidation by static Headspace gas chromatography (SHS-GC) in fat – rich food matrices. *Food Analytical Methods*. vol. 8, no. 7. s. 1727–1733. ISSN 1936-9751.

Bakkalbasi, E., Yilmaz, Ö., Javidipour, I., Artik, N. 2012. Effects of packaging materials, storage conditions and variety on oxidative stability of shelled walnuts. *Food Science & Technology*. vol. 46, no. 1. s. 203–209. ISSN 0023-6438.

Barden, L & Decker, E. 2016. Lipid oxidation in low-moisture food: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. vol. 56, no. 15. s. 2467–2482. ISSN 1040-8398.

Barden, L. 2014. *Understanding lipid oxidation in low-moisture food*. Doctoral Dissertations. University of Massachusetts Amherst, The department of food science. 113 s.

Belitz, H., Grosch, W., Schieberle, P., Burhagen, M. 2009. *Food Chemistry*. 4<sup>th</sup> edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg. s. 191–207. ISBN 9783540699300.

Brown, W. 1987. *Introduction to organic chemistry*. 4<sup>th</sup> edition. Brooks/Cole Publishing company. 547 s. ISBN 0-534-08124-X

Chen, H., Lee, D., Schanus, E. 1992. The inhibitory effect of water in the Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> catalyzed decompositions of methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids*. vol. 27, no. 3. s. 234–239. ISSN 0024-4201.

Czerny, M. 2017. Odors in paper and cardboard packaging. *Springer Handbook of Odor*. s. 329 – 339. ISBN 9783319269306.

Dominguez, R., Pateiro, M., Gagaoua, M., Barba, F., Zhang, W., Lorenzo, J. 2019. A Comprehensive review on lipid oxidation in meat and meat products. *Antioxidants*. vol. 8, no. 10. s. 429. ISSN 2076-3921.

Echa. 2020. Valmisteryhmät. [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 18.2.2021]. Saatavilla: <https://echa.europa.eu/fi/regulations/biocidal-products-regulation/product-types>

Fagerlund, A., Shanks, D., Sunnerheim, K., Engman, L., Frisell, H. 2003. Protective effects of synthetic and naturally occurring antioxidants in pulp products. *Nordic Pulp & Paper Research*. vol. 18, no. 2. s. 176–181. ISSN 0283-2631.

Forsgren, G. 2009. *Evaluation of volatile organic compounds related to boardbased packaging by use of instrumental and sensory analysis*. Doctoral Dissertation. Linköping University, Department of Physics, Chemistry and Biology. ISBN 9789173936552.

Halliwell, B. 1989. Free radicals, reactive oxygen species and human disease: a critical evaluation with special reference to atherosclerosis. *British Journal of Experimental Pathology*. vol. 70, no. 6. s. 737–757. ISSN 0007-1021.

Hämäläinen, H., Ekman, K., Lassila P., Jäkärä, J. 2005 On the management of odour in chemical pulps: formation and removal of hexanal. [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 18.2.2021]. Saatavilla: <https://search.informit.org/doi/10.3316/informit.342262770064907>

Ho, C & Chen, Q. 1994. *Lipids in food flavors: An Overview*. Lipids in food flavors Washington, DC: American Chemical Society. s. 2–14. ISBN 978041229228.

Huang, X & Ahn, D. 2019. Lipid oxidation and its implications to meat quality and human health. *Food Science and Biotechnology*. vol. 28, no. 5. s. 1275–1285. ISSN 1226-7708.

Jung, H & Kappen, J. 2010. Odor control in Papermaking. [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 15.1.2021]. Saatavilla: [https://www.paperage.com/issues/july\\_august2010/07\\_2010mill\\_odor\\_control.pdf](https://www.paperage.com/issues/july_august2010/07_2010mill_odor_control.pdf)

Kangas, H., Hakala, T., Ilmonen, A., Jokiahho, K., Korpela, A., Ohra-aho, T., Sundqvist, S., Tukiainen, P., Virtanen, V. 2008. Preventing hexanal related problems – different treatments in mechanical pulp applications. KCL Reports. Tehtaan sisäiset tietokannat. Vain sisäiseen käyttöön.

Kim, J., Yi, B., Lee, C., Gim, S., Kim, M., Lee, J. 2016. Effects of pH on the rates of lipid oxidation in oil-water system. *Applied Biological Chemistry*. vol. 59, no.2. s. 157–161. ISSN 2468-0834.

Lindell, H. 1993. Odour and taste originating from food packaging board. In *Products of Papermaking*, Trans. of the Xth Fund. Res. Symp. Oxford, (C.F.Baker, ed.), s. 431–497.

Lönnberg, B. 2009. *Mechanical pulping*. 2<sup>nd</sup> edition. Helsinki: Paperi ja Puu Oy. 549 s. *Papermaking Science and Technology*. Book 5. ISBN 9789525216356

Maketon, W., Zenner, C., Odgen, K. 2008. Removal efficiency and binding mechanisms of copper and copper–EDTA complexes using polyethyleneimine. *Environmental Science & Technology*. vol. 42, no. 6. s. 2124–2129. ISSN 0013-936X.

Michalowski, R. 1993. Control of metal ions through use of chelating agents. *TAPPI JOURNAL*. Vol. 76, no. 7. s. 265–266.

Øyaas, K. 2002. Formation of volatile aldehydes in dithionite, oxygen, peroxide and ozone bleached pulps. *Nordic Pulp & Paper Research*. vol. 17, no. 2. s. 111–118. ISSN 0283-2631.

Øyaas, K. 2003. Factors affecting fatty acid oxidation and the formation of odorous aldehydes during TMP production. *TAPPI JOURNAL*. vol. 86, no. 7. s. 25–28.

Pugh, S & Guthrie, J. 2000. Development of taint and odour in cellulosic cartonboard packaging systems. *Cellulose*. vol. 7, no. 3. s. 247–262. ISSN 0969-0239.

Pugh, S. 1998. *Taint and odour phenomena in carton-board packaging systems*. Doctoral Dissertation. University of Leeds, Department of Colour Chemistry. 321 s.

Ridgway, K., Lalljie, S., Smith, R. 2010. Analysis of food taints and off-flavours: a review. *Food additives & contaminants*. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk assessment. vol. 27, no. 2. s. 146–168. ISSN 1944-0049.

Robertson, L. 2006. Odor source, location determines approach to finished product issues. *Pulp & Paper*. vol. 80, no. 2. s. 38–42. ISSN 003-4081.

Ruokavirasto. 2020. Mikrobin kasvua edistävät tekijät. [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 26.1.2021]. Saatavilla: <https://www.ruokavirasto.fi/henkiloasiakkaat/tietoa-elintarvikkeista/elintarvikkeiden-turvallisen-kayton-ohjeet/ruokamyrkytykset/yleista-mikrobeista/mikrobin-kasvua-edistavat-tekijat/>

Sappi. 2017. Understanding paper brightness. [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 2.1.2021]. Saatavilla: <https://cdn-s3.sappi.com/s3fs-public/sappietc/Understanding%20Paper%20Brightness.pdf>

Seppälä, M., Klementti, U., Kortelainen, V., Lyytikäinen, J., Siitonen, H., Sironen, R. 2004. Paperimassan valmistus. 2–2 painos. Gummerus Kirjapaino Oy. 196 s. Kemiallinen metsäteollisuus 1. ISBN 9521311428.

Storbacka, L. 2012. *A study of taint and odour properties of pressure groundwood pulp*. Diplomityö. Tampere University of Technology, Master's degree Program in Science and Technology. 85 s.

Suess, U. 2010 Pulp bleaching today. 1<sup>st</sup> edition. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG. 309 s. ISBN 9783110207378. s. 227–256.

Tervo, V. 2017. *Flutingmassojen fysikaaliset ja kemialliset eroavaisuudet*. Diplomityö. Oulun yliopisto, ympäristötekniikan koulutusohjelma. 52 s.

Tice, P & Offen, C. 1994. Odors and taints from paperboard food packaging, TAPPI JOURNAL. vol. 77, no. 12. s. 149–154

Tukes. 2020. Biosidien turvallinen ja kestävä käyttö. [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 18.2.2021]. Saatavilla: <https://tukes.fi/kemikaalit/biosidit/biosidien-turvallinen-ja-kestava-kaytto>

van Ruth, S., Roozen, J., Posthumus, M., Jansen, F. 1999. Volatile composition of sunflower oil-in water emulsions during initial lipid oxidation: Influence of pH. Journal of Agricultural and Food Chemistry. vol. 47, no. 10. s. 4365–4369. ISSN 0021-8561.

Vera, P., Canellas, E., Nerin, C. 2020. Compounds responsible for off-odors in several samples composed by polypropylene, polyethylene, paper and cardboard used as food packaging materials. Food Chemistry. vol. 309, no. 30. s. 1–9. ISSN 0308-8146.

Wiik, K & Helle, T. 1998. Problems with paper odour – possible ways to solve them. [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 5.2.2021]. Saatavilla: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.558.7738&rep=rep1&type=pdf>

Wiik, K & Helle, T. 1999. Mechanisms of paper odor release. *Nordic Pulp & Paper Research*. vol. 14, no. 4. s. 268–272. ISSN 0283-2631.

Wiik, K & Helle, T. 2000. On the suitability of hexanal assessment as a taint indicator. *Paperi ja Puu*. vol. 82, no. 2. s. 110–112. ISSN 0031-1243.

Yamauchi, R., Watanabe, S., Martin, A., Iwamoto, S. 2014. Effect of  $\alpha$ -tocopherol on the hemin-catalyzed decomposition of 1-palmitoyl-2-linoleoyl-3-sn-phosphatidylcholine 13-hydroperoxide in micelles and liposomes. *Chemistry and physics of lipids*. vol 184. s. 61–68.

Ylä-herttua, S & Salonen, J. 1994. Rasvahappojen hapettumisen merkitys sydän- ja verisuonisairauksissa. [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 10.1.2021]. Saatavilla: <https://www.duodecimlehti.fi/duo40367>

Ziegleder, G. 1998. Volatile and odorous compounds in unprinted paperboard. *Packaging Technology & Science*. vol. 11, no. 5. s. 231–239. ISSN 0894-3214.