



Puunkuoriutteiden hyödyntäminen kankaanpainannan väriaineina

Artikkeliopinnäytetyö

YAMK opinnäytetyö

Biotalous ja ympäristötekniikka

Kevät 2024

Roosa Helander

Insinööri (YAMK) Biotalouden ratkaisut

Tekijä Roosa Helander

Työn nimi Sumukuivattujen puunkuoriuutteiden hyödyntäminen kankaanpainannan väriaineina

Ohjaaja Päivi Laaksonen, Ulla Moilanen, Tuija Pirttijärvi

Tiivistelmä

Vuosi 2024

Puunkuoret ovat sahateollisuuden yleisin sivuvirta, josta tällä hetkellä suurin osa hyödynnetään suoraan energiantuotannossa, vaikka kaskadikäyttö lisäisi kuoren arvoa ja pidentäisi siihen sitoutuneen hiilen elinikää. Puunkuoret sisältävät muun muassa tanniineja, joille on ominaista voimakas väri, mikä luo potentiaalin puunkuorten hyödyntämiseksi väriaineena. Väriaineteollisuudessa puolestaan käytetään paljon ympäristölle haitallisia kemikaaleja, jotka eivät ole biohajoavia.

Opinnäytetyön tavoitteena oli löytää uusia ja arvoanostavia sovelluskohteita sahateollisuuden sivuvirtana syntyville puunkuorille, sekä löytää uusia mahdollisuuksia synteettisten väriaineiden korvaamiselle luonnonväriaineilla. Osana opinnäytetyötä kirjoitettiin kaksi artikkelia, yksi ammattilehtiartikkeli ja yksi tieteellinen vertaisarvioitu julkaisu. Opinnäytetyö toteutettiin osana Bioraaka-aineosaamisen keskus (BIO-OSAKE) hanketta, jonka päätavoitteena oli vahvistaa biopohjaisten raaka-aineiden arvoketjuja sekä mahdollistaa uudenlaisen liiketoiminnan ja innovaatioiden syntymistä alueelle.

Tutkimustulokset tukivat suurelta osin alkuperäistä hypoteesia kuumavesiuuton ja sumukuivauksen soveltuvuudesta väriainejauheen saamiseksi puunkuoresta. Sekä kuusi että mänty tuottivat kankaanpainosovelluksessa yhtä tasaisen ja vahvan värin, eikä värinkestossa niiden välillä havaittu merkittäviä eroja. Molemmat uutteen osoittivat hyvää värinkestoa kiihdytetyssä valonkestotestissä. Tutkimuksen perusteella voitiin todeta, että pohjoisista metsistä peräisin oleva puunkuorisivuvirta voi luoda pohjan biopohjaisten väriaineiden kehittämiseksi.

Avainsanat: Kuori, kaskadikäyttö, luonnonväriaine, värinkesto

Sivut: 24 sivua ja liitteitä 38 sivua

Author Roosa Helander
Subject Utilization of spray dried wood bark extracts as natural dyes for screen-printing application
Supervisors Päivi Laaksonen, Ulla Moilanen, Tuija Pirttijärvi

Bark is the largest side stream of the sawmill industry, but at the moment most of the bark is used directly in energy production, although cascade use would increase the value of the bark material and extend the life of the carbon bound to it. Wood barks contain, among other things, tannins, which are characterized by a strong color, which creates the potential for utilizing wood bark as a dye. The dyeing industry, on the other hand, uses a lot of environmentally harmful chemicals that are not biodegradable.

The aim of the thesis was to find new and value-adding applications for the bark produced as a side stream of the sawmill industry, as well as to find new opportunities for replacing synthetic dyes with natural dyes. Two articles were written as part of the thesis, one professional magazine article and one scientific peer-reviewed publication. The thesis was carried out as part of the Center of competence for bio-based raw materials (BIO-OSAKE) project, the main goal of which was to strengthen the value chains of bio-based raw materials and enable the emergence of new types of business and innovations in the region.

The research results showed that the obtained results largely support the original hypothesis about the applicability of hot water extraction and spray-drying to obtain natural colorants from wood bark. Both spruce and pine produced an equally uniform and strong color in the fabric printing application, and no significant differences were observed in color fastness between them. Both extracts showed good color fastness in the accelerated light fastness test. Based on the research, it was concluded that the cascade use of wood bark from northern forests can create a basis for the development of bio-based dyes.

Keywords Bark, cascade-use, bio-based colorant, color fastness

Pages 24 pages and appendices 38 pages

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Artikkelipinnäytetyön kuvaus	1
3	Työn tavoitteet ja tutkimuskysymykset	3
4	Tutkimuksen teoriatausta	3
4.1	Kierto- ja biotalous	4
4.1.1	Metsäbiotalous	4
4.1.2	Biomassan kaskadikäyttö	4
4.2	Metsäteollisuuden sivuvirrat.....	6
4.3	Puunkuori materiaalina	7
4.3.1	Puun uuteaineet	8
4.3.2	Puunkuori väriaineen lähteenä	10
5	Tutkimusmenetelmät.....	10
5.1	Väriaineiden uuttaminen puunkuorista	11
5.2	Puunkuoriuutteiden kuivaaminen	11
5.2.1	Sumukuivaaminen.....	12
5.2.2	Kylmäkuivaaminen	13
5.3	Analyysimenetelmät.....	14
5.3.1	Kuiva-ainepitoisuus	14
5.3.2	Kokonaisfenolimääritys.....	15
5.3.3	Sokerianalyysi	15
5.4	Kankaanpainanta.....	15
5.4.1	Kiihdytetty valonkestotesti	16
5.4.2	Värimuutos	17
6	Yhteenveto tutkimuksen tuloksista ja johtopäätökset.....	18
7	Reflektio ja pohdinta artikkelipinnäytetyöprojektista	19
	Lähteet	20

Kuvat, taulukot ja kaavat

Kuva 1. Puunkuorten hyödyntämisen vaiheet tutkimuksessa.....	3
Kuva 2. Kaskadipyramidi.....	5
Taulukko 1. Puun osien suhteellinen osuus (%).	8
Kuva 3. Puun uuteaineiden jaottelu.....	9
Kuva 4. Sumukuivaimen vuokaavio.....	13
Kuva 5. Puunkuoriuutteilla painatetut kangasnäytteet.....	16
Taulukko 2. Sinivillareferenssin arvosana-asteikko.....	17
Kuva 6. CIELab väriavaruuden periaate.....	18

Liitteet

Liite 1.	Artikkeli 1
Liite 2.	Artikkeli 2

1 Johdanto

Kiertotalous perustuu ajatukseen luoda suljettuja järjestelmiä, joissa jätettä ei synny ja päästöt minimoidaan. Toteutuakseen kiertotalousmalli vaatii helposti korjattavien ja kierrätettävien tuotteiden suunnittelua, uusiutuvien luonnonvarojen käyttöä sekä materiaalien täyden potentiaalin hyödyntämistä. Puulla on keskeinen rooli kiertotalouden kehittämisessä ja sekä puun että puupohjaisten materiaalien kysyntä kasvaa maailman väestönkasvun sekä lisääntyneen kiinnostuksen ansiosta biotaloutta kohtaan. Kysynnän kasvu edellyttääkin metsien kestävää hoitoa sekä puumateriaalin resurssitehokkaampaa hyödyntämistä yhteiskunnassamme.

Puunkuoret ovat sahatteollisuuden yleisin sivuvirta, joka nykyisellään hyödynnetään lähinnä energiantuotannossa. Tutkimuksessa selvitettiin tälle sivuvirralle mahdollisia arvoa lisääviä sovelluskohteita. Puunkuoret sisältävät muun muassa tanniineja, joille on ominaista voimakas väri, mikä luo potentiaalin puunkuorten hyödyntämiseksi väriaineena. Väriaineteollisuudessa käytetään paljon ympäristölle haitallisia kemikaaleja, jotka eivät ole biohajoavia. Kehittämällä ja kokeilemalla luonnonväriaineita synteettisten väriaineiden sijaan etsitään ympäristöystävällisempiä vaihtoehtoja värjäämiseen.

Tässä työssä kuusen, männyn, koivun ja pajun kuoria uutettiin laboratoriomittakaavan kuumavesiuutolla, jonka jälkeen potentiaalisimmat uutteen sumukuivattiin. Vertailukuivauksena uutteille suoritettiin kylmäkuivaus. Tutkimuksessa vertailtiin eri puulajeista uutettujen ja sumukuivattujen väriainejauheiden valonkestoa tekstiilien painoväreissä. Opinnäytetyö on muodoltaan artikkeliopinnäytetyö, jossa työn tuotoksena syntyi kaksi artikkelia. Työ on toteutettu osana Bioraaka-aineosaamisen keskus (BIO-OSAKE) hanketta. Tässä opinnäytetyöraportissa kuvataan artikkeliopinnäytetyöprojekti sekä syvennyttään tutkimuksen menetelmävalintoihin ja niiden mahdolliseen skaalautuvuuteen teollista hyödyntämistä ajatellen.

2 Artikkelioinnäytetyön kuvaus

Tämä opinnäytetyö koostuu Bioraaka-aineosaamisen keskus (BIO-OSAKE) -hankkeessa tehdystä luonnonväriainetutkimuksesta ja tulosten pohjalta laadituista kahdesta artikkelista. Artikkelioinnäytetyö valikoitui opinnäytetyön muodoksi, koska julkaisemisessa kehittyminen kiinnosti ja julkaisemiseen kannustettiin työnantajan puolesta. Myös tutkimushankkeen

sisäiset vaatimukset tutkimustulosten julkaisemisesta vahvistivat päätöstä artikkeliopinnäytetyön tekemisestä.

Artikkeli 1 ”Luonnonväriaineet tekstiilien värjäyksessä: Ekologinen vaihtoehto sivuvirtamateriaaleista” on ammattilehtiartikkeli ja se julkaistiin 23.10.2023 Uusiouutiset-lehden verkkojulkaisuna. Artikkeli 2 ”Boreal Forest side streams for natural colorants and growing media” on vertaisarvioitu tieteellinen artikkeli, jota on tarjottu julkaistavaksi *Sustainable Chemistry and Pharmacy* -nimiseen julkaisuun. Julkaisumuodot valikoituivat tutkimusaiheen ja hankerahoituksen vaatimusten puitteissa, sillä hankesuunnitelmaan oli määritelty tietty määrä tietyn tasoisia julkaisuja hankkeen tuloksista. Ammattilehtiartikkelin katsottiin olevan suunnattu suurelle yleisölle kiertotalousalan ammattilaisia, kun taas tieteellisen julkaisun katsottiin palvelevan laajaa lukijakuntaa tutkijoita, jotka ovat kiinnostuneita kestävästä biopohjaisista ratkaisuista ja materiaaleista tekstiiliteollisuudelle. Kyseiset kanavat valikoituivat tutkimusryhmän yhdessä kartoittamien vaihtoehtojen joukosta.

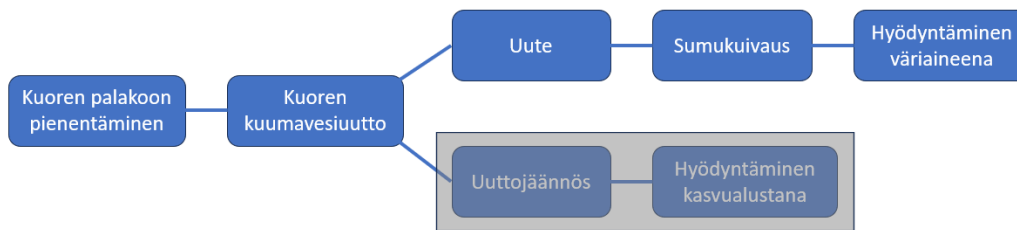
Tutkimuksen toteutuksen jälkeen tutkimusryhmä teki päätöksen julkaisujen sisällöistä. Päätettiin, että ammattilehtiartikkeli käsittelee yleisesti luonnonväriaineiden hyödyntämistä ja käytön lisäämisen positiivisia vaikutuksia, sekä esittelee tutkimushanketta ja sen tuloksia liittyen kankaanpainannan sovellukseen. Tieteellisessä julkaisussa rajanveto tehtiin siten, että käsiteltäviksi lajeiksi artikkeliin valikoitiin kuusi, mänty ja koivu, joka tarkoitti pajun tulosten jättämistä artikkelin ulkopuolelle. Rajaus tehtiin, koska päätettiin julkaista pajun tulokset omana julkaisunaan myöhemmin, osana toista tutkimuskokonaisuutta.

Artikkeli 2 toteutettiin yhteisjulkaisuna, jossa tutkimus koostui sekä puunkuoriuutteiden hyödyntämisestä väriaineena kankaanpainannassa (tämä YAMK opinnäytetyö), että uuttojäännöksen hyödyntämisestä kasvualustoissa turpeen korvaajana. Jälkimmäinen osuus tutkimuksesta on mukana tieteellisessä artikkelissa, mutta ei kuulu osaksi opinnäytetyötä. Kuvassa 1 on esitetty puunkuorten hyödyntämisen vaiheet tutkimuksessa. Yhteisjulkaisun kirjoittajien roolit olivat:

- Roosa Helander: Puunkuoriuuttojen ja kankaanpainantatestien koesuunnittelu, puunkuorten mekaaninen käsittely, kuumavesiuuttojen toteuttaminen, sumukuivauksen toteuttaminen, kuivapaino-, fenoli- ja sokerianalyysien toteutus, kankaanpainantanäytteiden valonkestotestaus, tulosten analysointi ja kirjoittaminen.
- Salla Leppäkoski: Kasvualustakokeiden suunnittelu ja toteutus sekä kirjoittaminen.
- Ulla Moilanen: Ohjaus, editointi ja sokeritulosten analysointi sekä kirjoittaminen.
- Marika Tossavainen: Ohjaus ja editointi.

- Päivi Laaksonen: Ohjaus ja editointi.

Kuva 1. Puunkuorten hyödyntämisen vaiheet tutkimuksessa.



3 Työn tavoitteet ja tutkimuskysymykset

Opinnäytetyön tutkimuksen tavoitteena oli löytää uusia ja arvoanostavia sovelluskohteita sahateollisuuden sivuvirtana syntyville puunkuorille, sekä löytää uusia mahdollisuuksia synteettisten väriaineiden korvaamiselle luonnonväriaineilla. Opinnäytetyön tuloksia voidaan hyödyntää alustavana tietona metsäteollisuuden puunkuorisivuvirtojen soveltuvuudesta arvokkaiden väriaineiden lähteeksi, sekä puunkuoriuutteiden kestävydestä tekstiilien painovärien väriaineina. Lisäksi opinnäytetyöraportti tarjoaa katsauksen sahateollisuuden sivuvirtana ja nykyisin energiakäytössä hyödynnettävän kuorisivuvirran mahdollisesta arvosta nostavasta jalostustavasta sekä esimerkkisovelluksesta.

Tutkimuskysymykset:

1. Voidaanko puun kaskadikäytön periaatetta hyödyntää luonnonväriaineiden valmistamiseen?
2. Soveltuuko kuumavesiuutto ja sumukuivaus menetelminä väriaineiden eristämiseksi puunkuorista?
3. Kuinka kestäviä puunkuorivärit ovat kankaanpainannon sovelluksessa?

4 Tutkimuksen teoriatausta

Kappaleessa esitellään opinnäytetyössä tehdyn tutkimuksen viitekehys ja sen tietoperusta.

4.1 Kierto- ja biotalous

Kiertotalous on talousmalli, joka perustuu tuotteiden ja materiaalien käytössä pitämisen sekä luonnonjärjestelmien elvyttämisen periaatteisiin ja joka on suunniteltu niin, ettei jätteitä ja saasteita synny. Sen tavoitteena on tuottaa taloudellisia, sosiaalisia ja ympäristöhyötyjä vähentämällä raaka-aineiden käyttöä, tehostamalla resurssien käyttöä ja minimoimalla jätettä. Kiertotaloudessa resursseja käytetään uudistavalla tavalla, eli niitä muokataan, täydennetään ja palautetaan takaisin käyttöön. Tämä poikkeaa perinteisestä, tänä päivänä jopa vältettävästä lineaarisesta taloudesta, jossa tuote valmistetaan, käytetään ja sitten heitetään pois jätteenä. (Euroopan parlamentti, 2023)

Biotalous kuuluu olennaisena osana kiertotalouteen. Siinä panostetaan biomassoja hyödyntäviin uusiutuviin ja vähäpäästöisiin teknologioihin sekä kestäväan tuottamiseen, käyttöön ja uusiutumiseen. Biotalous tähtää hiilineutraaliuteen ja biologisen monimuotoisuuden säilyttämiseen. Biotalous perustuu luonnon ominaisuuksien ja ekosysteemien hyödyntämiseen, ja se pyrkii välttämään ympäristön kuormittamista haitallisilla aineilla ja päästöillä. (Metsägroup, 2021; Sitra, n.d.)

4.1.1 Metsäbiotalous

Metsäbiotalous tarkoittaa biotalouden osa-aluetta, joka hyödyntää metsäbiomassaa ja sen teollisia sivuvirtoja, kuten runkopuuta, hakkuutähteitä, kantoja tai puun kuoria. Sahatavaran ja paperin lisäksi metsäbiomassaa hyödynnetään muun muassa tekstiilien, kemianteollisuuden, kosmetiikan, polttoaineiden, lääketeollisuuden, pakkausten, pinnoitteiden, muovien, komposiittien sekä eläinrehujen ja elintarvikkeiden tuottamisessa ja uusia sovelluskohteita kehitetään jatkuvasti. Metsäbiotalous pyrkii hyödyntämään puuta yhä enemmän sellaisessa tuotannossa, jonka raaka-aineet ovat perinteisesti olleet uusiutumattomia. Metsäsektori onkin Suomessa biotalouden merkittävin toimiala. (Maa- ja metsätalousministeriö, n.d.)

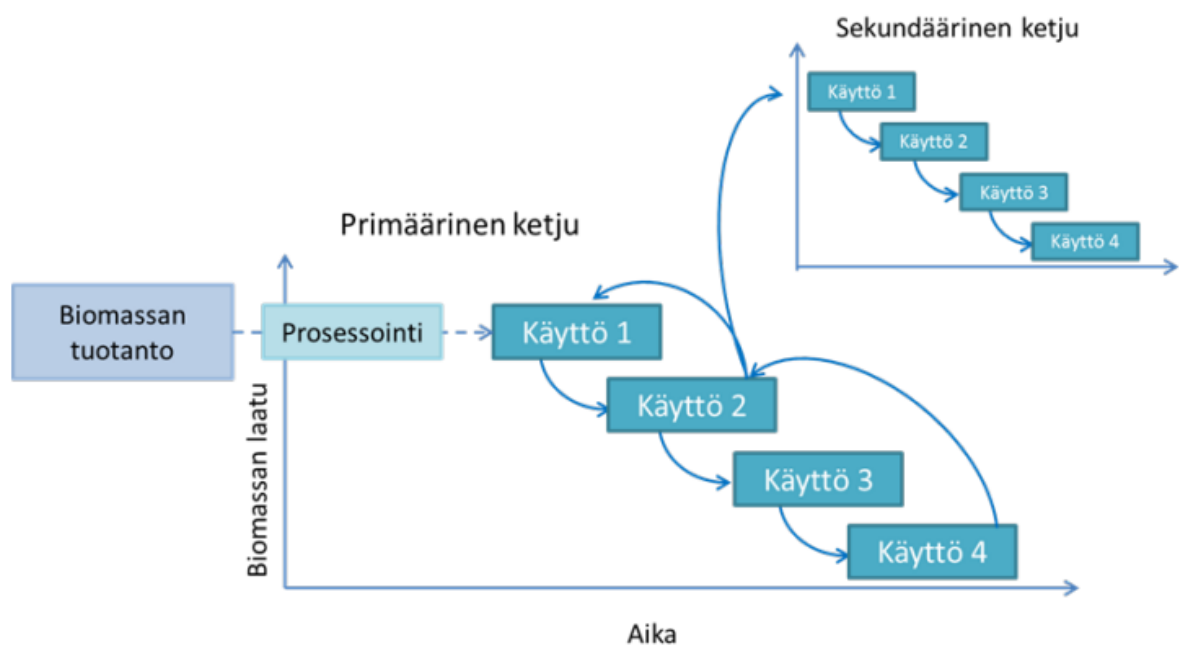
4.1.2 Biomassan kaskadikäyttö

Kaskadikäyttö voidaan määritellä monella tavalla, mutta käytännössä se tarkoittaa raaka-aineiden käyttötarkoitusten asettamista tärkeysjärjestykseen resurssitehokkuuden ja mahdollisimman korkean arvonlisän näkökulmasta, sekä materiaalien pitämistä kierrossa mahdollisimman pitkään ennen viimeistä hyödyntämistarkoitusta, yleensä energiakäyttöä.

(Vis M., ym. 2016) Kaskadikäyttö voi olla yksi tapa vähentää tuotannon ympäristövaikutuksia ja parantaa materiaalien tehokasta käyttöä. Se voi myös lisätä yritysten kilpailukykyä ja vähentää niiden materiaali- ja tuotantokustannuksia.

Biomassan kaskadikäyttö on osa kiertotaloutta ja sillä tarkoitetaan biomassan tai orgaanisen aineksen käyttöä useissa peräkkäisissä sovelluksissa. Kaskadiperiaatteella pyritään parantamaan biomassan elinkaarista resurssitehokkuutta ja pienentämään ympäristövaikutuksia. Kaskadikäyttöä voidaan kuvata kaskadipyramidilla, kuten kuvassa 1 on esitetty. Siinä periaatteena on, että korkean lisäarvon tuotteet, esimerkiksi lääkeaineet ovat pyramidissa korkealla ja ovat sen vuoksi usein myös materiaalin ensisijaisia käyttökohteita. Mitä pienemmän lisäarvon tuottavia tuotteita materiaalista jalostetaan, sitä alempana ne myös ovat kaskadipyramidissa. Materiaalien on kuitenkin myös mahdollista nostaa arvoaan, kun alemman lisäarvon tuotteita jalostettaessa syntyykin lopputuotteena korkeamman lisäarvon tuotteita. (Raitanen ym., 2017)

Kuva 2. Kaskadipyramidi. (Raitanen ym., 2017)



Puun kohdalla kaskadikäyttö tarkoittaa sitä, että se on ensisijaisesti käytettävä mahdollisimman pitkäikäisiin puuperäisiin tuotteisiin, kuten rakentamiseen, sillä tällöin hiili pysyy sitoutuneena materiaaliin mahdollisimman pitkään. Rakentamisen lisäksi puuta hyödynnetään erilaisten biomateriaalien valmistamiseen ja raaka-ainetta pyritään jalostamaan mahdollisimman pitkälle. Pitkällä jalostusketjulla tavoitellaan mahdollisimman

korkeata lisäarvoa raaka-aineelle, joka usein tukee myös työllisyyttä. Kaskadiperiaatetta noudatettaessa esimerkiksi rakennuskäytössä ollut puumateriaali hyödynnettäisiin ensisijaisesti primäärikäyttötarkoituksensa loppuessa uudelleen, jonka jälkeen siitä valmistettaisiin uusia tuotteita ja vasta viimeisenä uudelleenkäytön ja kierrätyksen jälkeen puuraaka-aine hyödynnetään energiakäyttöön. (Koistinen, 2016) Puubiomassan kaskadikäyttö minimoi jätteen ja hiilidioksidipäästöjen syntymistä ja lisää biomassan arvoa. Kaskadiperiaatteen käsite viittaa resurssien tehokkaaseen hyödyntämiseen edistämällä biomateriaalien toistuvaa käyttöä ja mahdollisimman suurta lisäarvoa sekä materiaalin hyödyntämistä ennen energiankäyttöä (Babuka ym., 2020; Sirkin & Houten, 1994). Tämä luo mahdollisuuden pienentää ympäristövaikutuksia vähentämällä materiaaliuotannon tarvetta, parantamalla materiaalitehokkuutta ja pidentämällä materiaalien käyttöikä. Kaskadijärjestelmä on tärkeä osa modernia kiertotaloutta ja se on välttämätöntä biomassaan sitoutuneen hiilen tehokkaan käytön varmistamiseksi. (Kircher, 2021)

4.2 Metsäteollisuuden sivuvirrat

Suomessa käytettiin vuonna 2022 raakapuuta yhteensä 78,6 miljoonaa kuutiometriä, josta pääosa, 83 %, jalostettiin metsäteollisuudessa ja loput 17 % päätyi energian tuotantoon (Luke, 2023). Puuenergian osuus Suomen uusiutuvasta energiankäytöstä vuonna 2022 oli 69 % (Bioenergia, n.d.). Metsäteollisuuden sivuvirtoina syntyvän matala-arvoisen puumateriaalin määrä on suuri, mutta se hyödynnetään lähes kokonaisuudessaan materiaalina tai energiana (Raitanen, ym., 2017). Metsäteollisuuden sivutuotteita, kuten puutähdehake, puru ja kuori, sekä erilaista jättepua käytettiin vuonna 2022 kaikkiaan 25,8 miljoonaa kuutiometriä, josta tuotantotoiminnassa hyödynnettiin 9,2 miljoonaa kuutiometriä ja energiakäytössä 16,6 miljoonaa kuutiometriä. Energiana materiaalista hyödynnettiin siis noin 64 %. (Luke, 2023)

Metsäteollisuuden sivuvirtojen syntyä on mahdotonta täysin ehkäistä, sillä tietyt prosessit ja toimenpiteet ovat välttämättömiä jalostetusta tuotteesta riippumatta. Metsäteollisuuden sivuvirrat ovat kuitenkin biohajoavia ja niitä voidaan hyödyntää muun muassa raaka-aineena, maanparannuksessa ja niillä voidaan korvata fossiilisten raaka-aineiden käyttöä. (Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, 2017) Hyödyntämällä metsäteollisuuden materiaali ensisijaisesti muussa kuin energiakäytössä pidennetään puun sisältämän hiilen sitoutumisaikaa, sillä poltettaessa puuhun kasvuaikana sitoutunut hiilidioksidi vapautuu takaisin ilmakehään (Puutuoteteollisuus, 2022). Energiapuusta luopuminen ei tule nykytilanteessa kysymykseen, mutta energiatehokkuuden lisääminen ja muiden vähähiilisten

energiamuotojen kehittyminen edesauttaa siirtymistä puun polttoainekäytöstä pidempiaikaisesti hiiltä sitovien materiaalien ja tuotteiden valmistamiseen.

Metsäteollisuus voidaan jakaa kemialliseen ja mekaaniseen teollisuuteen ja kuorisivuvirtoja syntyy näistä molemmissa. Kuori onkin biohajoavista metsäteollisuuden sivutuote- ja jätejakeista yleisin. Muita metsäteollisuuden sivuvirtoja ovat muun muassa sahajauhot, lastut, palaset, hakkeet, puutähteet ja muut hylkytuotteet. Toiseksi yleisin jätejake, jota metsäteollisuudessa syntyy, on sellu- ja paperiteollisuudessa muodostuva liete. Jätelain (646/2011) 5 §:n mukaan puun jalostuksessa syntyvää käsittelemätöntä puuainesta voidaan pitää sivutuotteena, jos se vastaa ominaisuuksiltaan luonnosta peräisin olevaa puuta, seassa ei ole muuta ja jatkokäyttö on varmaa. Jätteeksi se määritellään siinä tapauksessa, että aines on likaantunutta ja sisältää esimerkiksi maa-ainesta, joka heikentää hyödyntämismahdollisuuksia. (Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, 2017)

4.3 Puunkuori materiaalina

Noin 10 prosenttia puusta on kuorta. Maa- ja metsätalousministeriön mukaan kotimaan metsäteollisuuden sivuvirtana syntyy havupuun kuorta noin kolme miljoonaa tonnia vuosittain. (Maa- ja metsätalousministeriö, n.d.) Luonnonvarakeskus puolestaan ilmoittaa syntyvän havupuun kuoren määräksi noin 6–7 miljoonaa kiintokuutiometriä vuodessa (Luke, 2021). Tavallisimmin kuori päätyy poltettavaksi joko käsittelylaitoksen omaan energiantuotantoon tai ulkopuoliselle tarvitsijalle. Kuoren täytyy kuitenkin olla riittävän kuivaa kelvatakseksi poltettavaksi energiaksi. Energiaksi polttaminen onnistuu vain, kun kuorimateriaalin kosteus on alle 65 prosenttia. Kuoren muita hyödyntämissovelluksia ovat maisemointi, maatalous, puutarhat ja kasvihuoneet. (eSaha, n.d.) Jalostamalla kuorista saadaan raaka-aineita myös elintarvike-, lääke- ja kosmetiikkateollisuuteen, puunsuoja-aineisiin, liimoihin, eristeisiin ja veden puhdistamiseen (Maa- ja metsätalousministeriö, n.d.).

Vaikka kuori itsessään on vähäarvoista metsäteollisuuden sivutuotetta, se myös sisältää useita yhdisteitä, joilla on mahdollisesti biologista ja kaupallista merkitystä sekä erikoiskemikaalien että massatuotteiden valmistuksessa. Haasteena on näiden yhdisteiden korkeasaantoinen ja energiatehokas uuttaminen sekä epäpuhtaudet ja koostumusvaihtelut. (Alén, 2010) Vaikka kuoresta erotettaisiin ensin arvokkaat jakeet, kuten esimerkiksi tanniinit, olisi jäljelle jäävä kuorimassa edelleen mahdollista hyödyntää esimerkiksi kuivikkeena, hiilettää lannoitteeksi tai viimekädessä polttaa energiaksi (Circwaste, 2019). Olisi siis kehitettävä riittävän korkean lisäarvon jalostustapoja, jotta kiinnostus kuoren muuhunkin kuin

energiahyödyntämiseen heräisi. Tällöin metsäbiomassan taloudellinen arvo nousisi ja alalle syntyisi uutta liiketoimintaa.

Puun eri osat eli puuaines, kuori ja neulaset tai lehdet jakautuvat eri tavoin puulajien välillä, kuten taulukossa 1 on esitetty. Puun kuori koostuu pääkomponenteiltaan selluloosasta (20–30 % kuiva-aineesta), hemiselluloosasta (10–15 % kuiva-aineesta) ligniinistä (10–25 % kuiva-aineesta), uuteaineista (5–20 % kuiva-aineesta, joissakin lähteissä jopa 20–40 % (Routa ym., 2017)), muusta orgaanisesta aineksesta (5–20 % kuiva-aineesta) ja epäorgaanisesta aineksesta (2–5 % kuiva-aineesta). Muu orgaaninen aines koostuu suberiinista, polyfenoleista, pektiinistä ja tärkkelyksestä. (Alén, 2010) Kuoren koostumus on erilainen kuin rungon ja sen määrään ja rakenteeseen vaikuttavat puun laji ja kuoren sijainti puussa. Puun alaosan kuori on paksumpaa kuin latvuston kuori, esimerkiksi männyn tyvessä on usein paksua kaarnaa, jonka määrä vähenee kohti latvaa. (Puukemia, n.d.)

Taulukko 1. Puun osien suhteellinen osuus (%). (Alén, 2010)

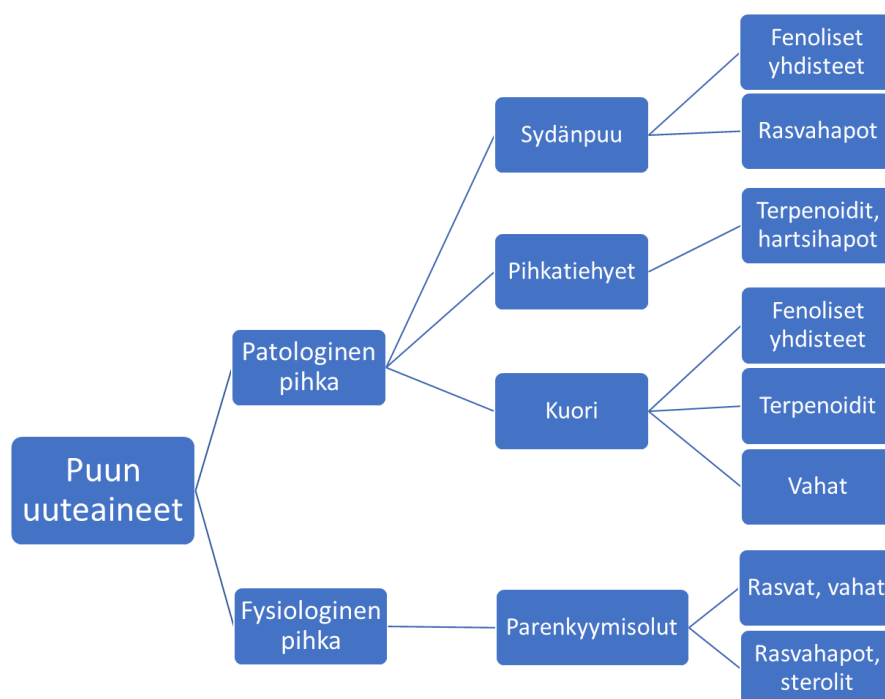
Puun osa	Mänty	Kuusi	Koivu
Puuaines	81	75	77
Kuori	14	15	18
Neulaset tai lehdet	5	10	5

4.3.1 Puun uuteaineet

Uuteaineet ovat joko orgaanisilla liuottimilla uuttuvia lipofiilisiä yhdisteitä tai vedellä uuttuvia hydrofiilisiä yhdisteitä (Alén, 2010). Puun uuteaineet voidaan jakaa patologiseen ja fysiologiseen pihkaan, joita esiintyy puun eri osissa. Suomalaisten puulajien sisältämiä uuteainemääriä on tutkittu melko paljon ja pitoisuudet ovat merkittäviä. (Routa ym., 2017)

Kuoren uuteaineita ovat fenoliset yhdisteet, terpenoidit ja vahat (kuva 2). Lisäksi koivun kuoressa esiintyy betulinia joka saa aikaan kuoren valkoisen värin. Kuoressa olevien uuteaineiden roolina on suojata puuta esimerkiksi auringonvalon UV-säteilyltä ja estää bakteerien ja sienten kasvua. (Raitanen ym., 2020) Uuteaineiden määrään ja koostumukseen vaikuttaa muun muassa puun ikä, milloin puu on kaadettu ja puun kasvupaikka. Uuteaineiden määrä voi vaihdella eri metsikköjen, yksittäisten puiden ja esimerkiksi puun osien välillä. Uuteaineiden määrä alkaa laskea puussa välittömästi korjuun jälkeen, joten myös varastoinnilla ja sen pituudella on merkittävä vaikutus uuteaineiden mahdolliseen saantoon. (Routa ym., 2017)

Kuva 3. Puun uuteaineiden jaottelu. (Jääskeläinen & Sundqvist, 2007)



Tässä tutkimuksessa puun kuoren uuteaineista keskityttiin fenolisiin yhdisteisiin. Varsinkin kuoressa ja sydänpuussa on paljon erilaisia fenolisia yhdisteitä, kuten stilbeenit, lignaanit, flavonoidit ja tanniinit. Kasvien fenoleilla tiedetään olevan monia terveyttä edistäviä ja sairauksia ehkäiseviä vaikutuksia. Niitä voidaan hyödyntää myös elintarvikkeissa esimerkiksi makuaineina, väriaineina ja antioksidantteina. Niillä on myös positiivinen vaikutus tuotteiden, kuten kosmetiikan, lääkkeiden ja elintarvikkeiden säilyvyyteen. Kuoren tanniinit ovat pääosin kondensoituneita tanniineja. Tanniinien tiedetään omaavan ravitsemuksellista ja lääketieteellistä potentiaalia niiden antimikrobisten ominaisuuksiensa ansiosta. (Routa ym., 2017) Tanniinit muodostavat värikkäitä pigmenttejä ja aiheuttavat hedelmiin, kasveihin ja puun kuoreen karvaan maun (Jylhä ym., 2021).

Tällä hetkellä tanniinien suurin käyttökohde on nahan parkitseminen, mutta myös esimerkiksi puuliimat, palonsuoja ja eristysvaahdot sekä metallien korroosionsuojat ovat tanniinien tunnistettuja käyttökohteita (Jylhä ym., 2021). Kaupalliset tanniinit uutetaan pääasiassa trooppisista puulajeista, joiden käyttöön puun ja tanniinien tuotannossa liittyy vakavia riskejä koskien niiden elinympäristöjen tilaa aiheuttaen muun muassa metsäkatoa (Brewer ym., 2022; Stunnenberg & Kleinpenning, 1993). Tanniinit ovat sekä Suomessa kasvavan kuusen (*Picea abies*) että männyn (*Pinus sylvestris L.*) uuteaineiden pääkomponentti (Routa ym., 2017). Pohjoisen metsäteollisuuden sivuvirtojen käyttö voisikin tarjota ympäristön kannalta kestävämmän vaihtoehdon tanniinien lähteenä (Conde ym., 2022).

4.3.2 Puunkuori väriaineen lähteenä

Luonnollisten väriaineiden historia juontaa juurensa sivilisaatioidemme alkuaikaan. Synteettiset värit ja pigmentit kuitenkin korvasivat luonnolliset värit ja pigmentit pian niiden löytämisen jälkeen, koska ne ovat edullisia valmistaa, kestäviä ja tasalaatuisia, minkä vuoksi ne ovat valtavirtaa globaaleilla markkinoilla verrattuna luonnollisiin väreihin (Affat, 2021). Nykypäivän lisääntyneen tietoisuuden myötä luonnollisten väriaineiden käyttö on saanut huomiota vaihtoehtona synteettisille väriaineille ja pigmenteille, joita käytetään esimerkiksi kankaiden värjäyksessä ja painatuksessa (Rather ym., 2017). Tekstiiliteollisuuden käyttämien synteettisten väriaineiden suurin haitta on, että monet niistä ovat ympäristölle haitallisia ja biohajoamattomia kemikaaleja (Lellis ym., 2019; Singh & Chadha, 2016). Luonnollisia väriaineita saadaan usein kasvin eri osista, esimerkiksi lehdistä, siemenistä, kukista, juurista ja kuoresta. Joitakin tunnettuja teollisia kasvipohjaisia tanniinivärejä saadaan esimerkiksi *Acacia arabica*, *Mimosa tenuiflora*, *Saraca asoca* ja *Terminalia arjuna* lajien kuorista. (Shahid-ul-Islam ym., 2013) Näiden lajien hyödyntäminen tanniinien tuottamiseen on ongelmallista, koska ne kasvavat trooppisilla alueilla, joilla metsien hävittäminen uhkaa ekosysteemien säilymistä. Luonnollisten väriaineiden yleinen ongelma on myös niiden alhainen stabiilisuus verrattuna synteettisiin väriaineisiin, mikä voi lyhentää niiden käyttöikää. Luonnonväriaineiden tutkimuksen tarkoituksena on muuttaa tilannetta kehittämällä uusia innovaatioita ja tapoja tuottaa väriaineita kestävästi lopputuotteen laadusta tinkimättä.

5 Tutkimusmenetelmät

Osiossa taustoitetaan artikkelien lähdemateriaalina toimineen tutkimuksen menetelmävalinnat ja pohditaan menetelmien mahdollista skaalautuvuutta teollista hyödyntämistä ajatellen.

5.1 Väriaineiden uuttaminen puunkuorista

Uuttaminen on prosessi, jossa siirretään aineita tai yhdisteitä paikasta toiseen perustuen liukoisuusominaisuuksien eroihin komponenttien välillä. Uuttamista voidaan käyttää esimerkiksi yhdisteen eristämiseksi kiinteästä aineesta liuottimeen tai liuksesta toiseen. (Orgaanisen kemian laboratorio-opas, n.d.) Kiinteän aineen nesteuutossa siirretään kiinteästä aineesta jokin haluttu yhdiste nestefaasiin kolmessa vaiheessa. Ensin liuotin ja kiinteä aine sekoitetaan, jotta faasimuutos saadaan aikaan. Seuraavaksi liuennut aine erotetaan uuttojäännöksestä eli jäljelle jääneestä kiinteästä aineesta. Viimeisenä uutettu aine voidaan vielä pestä tarpeettomien aineiden poistamiseksi. (Lintula, 2020)

Uuton onnistumiseen vaikuttavat monet eri tekijät, kuten lämpötila, partikkelikoko, liuottimen valinta ja sekoitus. Mitä pienempi partikkelikoko kiinteällä aineella on, sitä suuremman reaktiopinta-alan se tarjoaa nesteen ja kiinteän aineen välille, jolloin uutto nopeutuu. Myös sekoittaminen lisää liuottimen kontaktia kiinteään aineeseen, mikä edistää uuttoa. Myös liuottimella on merkitystä uuton onnistumiselle. Esimerkiksi vesi, etanoli ja bentseeni ovat yleisesti käytössä olevia liuottimia puun komponenttien uuttamiseen. Tanniinien tiedetään uuttuvan parhaiten polaarisiin liuottimiin, kuten asetoniin, etanoliin ja veteen. (Lintula, 2020)

Kondensoituneiden tanniinien tiedetään olevan veteen liukenevia fenolisia yhdisteitä (Alén, 2010), jonka vuoksi uuttomenetelmäksi työssä valittiin kuumavesiuutto (eng. hot water extraction, HWE). Kuumavesiuuttaminen on lisäksi yksinkertainen ja suurempaankin mittakaavaan skaalautuva menetelmä (mm. Kilpeläinen ym., 2014; Kilpeläinen ym., 2023). Uuttojen lämpötilat ja ajat valittiin aikaisempien tutkimustulosten perusteella. Kuumavesiuuttoprosessi on tarkemmin kuvattu artikkelin 2 kappaleessa 2.2.

5.2 Puunkuoriuutteiden kuivaaminen

Uutteiden kuivaamisen tarkoituksena on saattaa ne muotoon, jossa ne on helppo säilyttää ja hyödyntää väriaineena. Kuivaaminen parantaa biologista materiaalia olevien uutteiden säilyvyyttä, helpottaa varastointia tilantarpeen ja painon vähentyessä ja tuo säästöjä mahdollisissa kuljetuskustannuksissa. Väriaineet ovat usein jauhemaisia pigmenttejä, joten uutteiden jauhemainen muoto myös helpottaa hyödyntämistä väriaineena.

5.2.1 Sumukuivaaminen

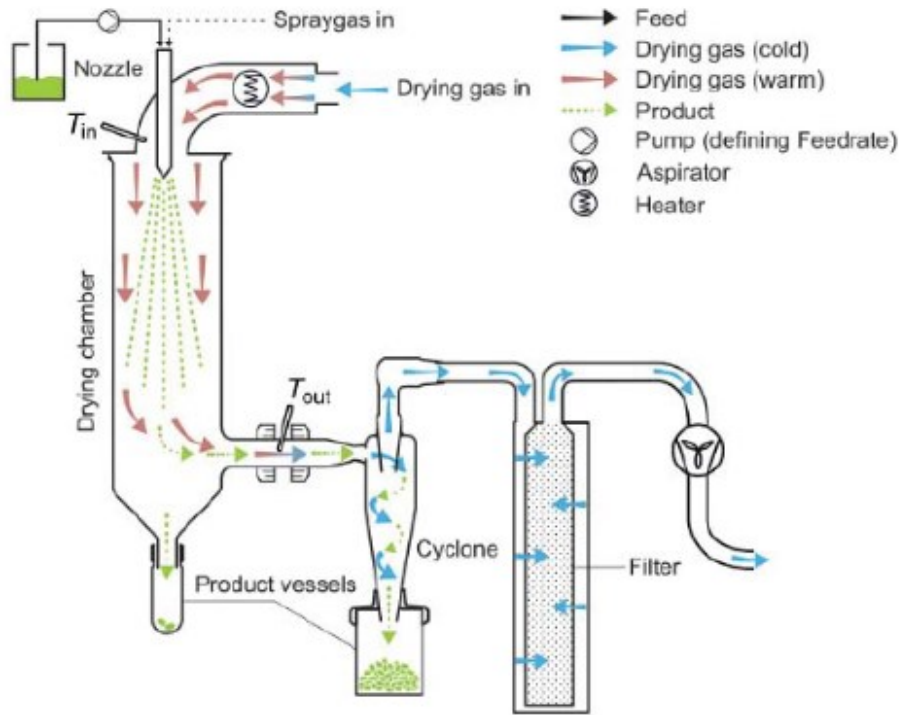
Sumukuivaus on yksi konvektiivisen kuivaamisen yleisimmistä tavoista. Vaikka sumukuivainten investointi ja käyttökustannukset ovat korkeat, mittakaavan ollessa riittävän suuri se voi olla edullisin tapa kuivaukseen. (Parikh, 2014) Sumukuivaimen tyypillinen hyötysuhde on noin 45 prosenttia, jonka vuoksi monissa tapauksissa, joissa lähtöaineena on suspensio, suositellaan mekaanista kuivausta esikäsitteilynä ennen sumukuivausta (Bück, 2016). Sumukuivauksessa hyödynnetään yksivaiheista jatkuvatoimista tekniikkaa, jossa nestettä sumutetaan pisaroiden muodostamiseksi, jotka kuivuvat erillisiksi partikkeleiksi päätyessään kuumaan kuivauskaasuun, yleensä ilmaan. Sumutuksen ansiosta kuivattavan nesteen pinta-ala on suuri verrattuna tilavuuteen, mikä saa aikaan nopean kuivumisen. (Mujumdar, 2006, ss.215–217)

Sumukuivaus on yksi elintarviketeollisuuden tärkeimmistä nestemäisten elintarvikkeiden kuivaustavoista. Tekniikkaa hyödynnetään laajasti esimerkiksi maitojauheen valmistuksessa, mutta myös esimerkiksi bioteknologia, maatalous, väriaineteollisuus ja lääketeollisuus hyödyntävät sumukuivausteknologiaa. Kuivainten haihdutuskapasiteetti voi vaihdella muutamasta kilogrammasta tunnissa aina kymmeniin tuhansiin kilogrammoin tunnissa, eli menetelmä on hyvin monen kokoiseen mittakaavaan skaalattavissa. Sumukuivauksella voidaan käsitellä monenlaisia pumpattavia nesteitä, joista on tarkoitus valmistaa jauheita. Menetelmä mahdollistaa myös muun muassa kuivatun materiaalin hiukkaskoon, -muodon ja kosteuspitoisuuden hallinnan. Sumukuivauksen etuna on myös erittäin lyhyt kuivausaika verrattuna useimpiin muihin kuivaustapoihin. Lyhyt kuivausaika mahdollistaa myös lämpöherkkien materiaalien kuivaamisen, koska kuivattavan materiaalin lämpötila ei nopeassa prosessissa ehdi nousta ilman sisääntulolämpötilan tasolle. (Mujumdar, 2006, ss. 215–217)

Sumukuivausprosessi koostuu kolmesta vaiheesta: sumutuksesta eli atomisaatiosta, aineen ja ilman sekoituksesta ja kosteuden haihtumisesta, sekä kuivatun aineen ja ilman erottamisesta. Kuvassa 3 on esitetty sumukuivaimen vuokaavio. Prosessissa kuivattavaa nestettä pumpataan painesuuttimelle kuivauskammion yläosaan, josta se ohjataan kuivauskammioon. Kuivausilma johdetaan suodattimen ja lämmittimen kautta kuivauskammioon. Sumutetut pisarat kohtaavat kuuman ilman kuivauskammiossa, joka saa aikaan nesteen haihtumisen jäähdyttäen samalla ilmaa. Suurin osa kuivatusta tuotteesta putoaa kuivauskammion pohjalle, josta se kuljetetaan syklonin läpi kuivattujen partikkelien erottamiseksi ilmasta. Syklonista partikkelit poistuvat pohjassa olevan venttiilin kautta. Pieni määrä partikkeleita pysyy sekoittuneena ilmaan ja suodatetaan ennen ilman päästämistä

takaisin ympäristöön. (Mujumdar, 2006, ss. 215–217) Työssä käytetty laboratoriomittakaavan sumukuivain ja kuivausparametrit on esitetty artikkelin 2 kappaleessa 2.3.

Kuva 4. Sumukuivaimen vuokaavio (Arpagaus ym., 2017).



5.2.2 Kylmäkuivaaminen

Kylmäkuivaamista käytetään etenkin herkille materiaaleille, jotka eivät kestä perinteisen kuivaamisen aiheuttamaa lämmittämistä. Kylmäkuivaus tuottaakin kaikkein korkeimman laadun kaikista kuivausmenetelmistä. Menetelmässä liuotin, kuten vesi poistuu kuivattavasta materiaalista sublimoitumalla suoraan höyryksi. Kylmäkuivauksella voidaan ehkäistä sellaisia hajoamisreaktioita, joita tavallisissa kuivausprosesseissa ilmenee, kuten ruskistumista, proteiinien denaturaatiota ja entsyymaattisia reaktioita. Kylmäkuivaaminen on kuitenkin kallis menetelmä sen hitauden ja vakuumin tarpeen vuoksi, eikä siksi ole yleensä taloudellinen vaihtoehto suuressa mittakaavassa. (Mujumdar, 2006, ss. 257–261)

Kylmäkuivausprosessi sisältää kolme vaihetta: jäädytys, primäärikuivausvaihe ja sekundäärikuivausvaihe. Ensimmäisessä vaiheessa kuivattava materiaali jäädytetään siten, että se on jäänyt kokonaisuudessaan. Primäärikuivauksessa jäänyt vesi poistetaan sublimoimalla. Jotta liuotin sublimoituu, täytyy systeemin paineen olla pienempi tai lähellä

jään höyryn osapainetta (eng. equilibrium vapor pressure). Sekundäärikuivaukseksi sanotaan vaihetta, jossa jäätymätön vesi (imeytynyt/sitoutunut vesi), poistetaan ja tuote kuivataan haluttuun jäännöskosteuteen hyödyntäen desorptiota. (Mujumdar, 2006, ss. 257–261)

Kylmäkuivaus valittiin tutkimuksessa kontrollimenetelmäksi sumukuivaukselle, koska se on hellävarainen menetelmä, jonka tiedetään säilyttävän herkkien yhdisteiden ominaisuudet hyvin. Tällöin sumukuivauksen soveltuvuutta puunkuoriuutteiden kuivaamiselle voitiin arvioida vertaamalla analyysituloksia kylmäkuivattujen näytteiden tuloksiin. Työssä käytetty kylmäkuivain ja kuivausparametrit on esitetty artikkelin 2 kappaleessa 2.3.

5.3 Analyysimenetelmät

Puunkuoriuutteista analysoitiin uuttosaannon selvittämiseksi alkuperäisten vesiuutteiden kuiva-ainepitoisuus, kokonaisfenolipitoisuus ja monosakkaridit. Osana prosessia, jossa vertailtiin sumu- ja kylmäkuivattujen uutteiden koostumusta, analysoitiin niiden kokonaisfenolipitoisuus ja monosakkaridit. Vertailemalla kuivausmenetelmien vaikutusta uutteiden ominaisuuksiin voitiin arvioida sumukuivaamisen soveltuvuutta puunkuoriuutteiden kuivausmenetelmäksi.

5.3.1 Kuiva-ainepitoisuus

Sekä uutteen että kuivatun jauheen kuiva-ainepitoisuus määritettiin saannon sekä kuivauksen laadun todentamiseksi. Taarattuun upokkaaseen punnittiin haluttu määrä näytettä. Näyte kuivattiin upokkaassa 90 asteisessa uunissa 24 tuntia, jonka jälkeen upokas ja kuivatettu näyte punnittiin. Kuivausta jatkettiin ja punnituksia tehtiin, kunnes näytteet saavuttivat vakiopainon. Kuiva-ainepitoisuus laskettiin kaavalla

$$K - a \% = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100$$

jossa m_1 = Taarattu upokas (g)

m_2 = alkuperäinen näyte (g)

m_3 = upokas ja kuivattu näyte (g)

Menetelmä on kuvattu artikkelin 2 kappaleessa 2.4 ja tulokset kappaleessa 3.1.1.

5.3.2 Kokonaisfenolimääritys

Kokonaisfenolit määritettiin näytteistä Folin-Ciocalteu menetelmällä (Singleton & Rossi, 1965). Menetelmä perustuu reagenssin tuottamaan siniseen väriin reagoidessaan fenolien kanssa. Väri absorboituu 765 nm:ssä ja fenolien määrä voidaan määrittää spektrofotometrillä. Menetelmää käytetään etenkin elintarviketeollisuudessa ja maataloudessa kasviperäisten tuotteiden fenolipitoisuuksien määrittämiseen. (Everette, ym. 2010) Analyysiparametrit on esitetty artikkelin 2 kappaleessa 2.5 ja tulokset kappaleissa 3.1.2 ja 3.2.1.

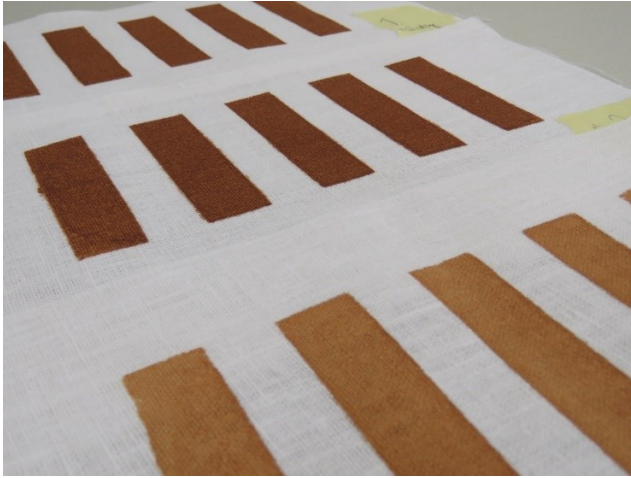
5.3.3 Sokerianalyysi

Monosakkaridit määritettiin korkean suorituskyvyn nestekromatografiajärjestelmällä. Uutteista analysoitiin glukoosi, xyloosi, fruktoosi, galaktoosi, mannoosi ja arabinoosi - pitoisuudet. Tarkemmat analyysiparametrit on esitetty artikkelin 2 kappaleessa 2.6 ja tulokset kappaleessa 3.2.1.

5.4 Kankaanpainanta

Kankaanpainanta suoritettiin sumukuivatuilla männyn ja kuusen kuoriuutteilla silkkipainomenetelmällä (Purushothama, 2018) pellavakankaalle. Tässä työssä silkkipainatus tehtiin käsin artesaanimenetelmällä, jossa painopasta ja väriaine levitetään seulalle ja työnnetään raakkeliksi kutsutulla lastalla avoimien osien läpi kankaalle. Painatus viimeistellään kuumamankeloinnilla, joka kiinnittää painopastan kankaaseen. Kankaanpainatukset tehtiin yhteistyössä Rykkeri Oy:n kanssa. Kuvassa 4 valmiit puunkuoriuutteilla painatetut kangasnäytteet ennen valonkestotestiä. Kankaanpainantaa ja painettuja kangasnäytteitä on esitelty artikkelissa 1. Tarkempi kuvaus painatusprosessista on esitetty artikkelin 2 kappaleessa 2.7.

Kuva 5. Puunkuoriuutteilla painatetut kangasnäytteet.



5.4.1 Kiihdytetty valonkestotesti

Kaikenlaisten tekstiilien valonkestoa voidaan arvioida standardoidun valonkestotestin avulla, joka edustaa altistumista luonnolliselle päivänvalolle. Standardin ISO 105-B02 mukaisessa menetelmässä värjättyjä kangasnäytteitä altistetaan xenonkaarilampun säteilylle siten, että jokaiselle näytteelle muodostuu 0 tuntia, 24 tuntia, 72 tuntia ja 168 tuntia altistunut osa. Testinäytteiden lisäksi testikaapissa samaan aikaan on myös standardin ISO 105-B08 mukaiset sinivillareferenssit 1–8. Testin jälkeen näytteiden valonkesto arvioidaan visuaalisesti asteikolla 1–8 vertaamalla värinmuutosta silmämääräisesti sinivillareferenssien 1–8 värinmuutoksiin. Tällä asteikolla 8 on paras mahdollinen tulos ja 1 huonoin mahdollinen, sillä sinivillareferenssi 1 vaalenee nopeimmin ja sinivillareferenssi 8 hitaimmin. Taulukossa 2 on esitetty sinivilla-asteikon arvosanojen luokittelu. Tarkempi kuvaus testistä on esitetty artikkelin 2 kappaleessa 2.8.

Taulukko 2. Sinivillareferenssin arvosana-asteikko. (Materials Technology, n.d.)

Blue Wool / ASTM lightfastness standards		
A	B	Comments
8	900	I. Excellent lightfastness. Blue wool 7-8. The pigment will remain unchanged for more than 100 years of light exposure with proper mounting and display. (Suitable for artistic use.)
7	300	
6	100	II. Very good lightfastness. Blue wool 6. The pigment will remain unchanged for 50 to 100 years of light exposure with proper mounting and display. (Suitable for artistic use.)
5	32	III. Fair lightfastness (Impermanent). Blue wool 4-5. The pigment will remain unchanged for 15 to 50 years with proper mounting and display. ("May be satisfactory when used full strength or with extra protection from exposure to light.")
4	10	
3	3.6	IV. Poor lightfastness (Fugitive). Blue wool 2-3. The pigment begins to fade in 2 to 15 years, even with proper mounting and display. (Not suitable for artistic use.)
2	1.3	
1	0.4	V. Very poor lightfastness (Fugitive). Blue wool 1. The pigment begins to fade in 2 years or less of light exposure, even with proper mounting and display. (Not suitable for artistic use.)

5.4.2 Värinmuutos

Tutkittavien näytteiden värinmuutosta arvioitiin visuaalisesti sinivillareferenssien avulla, mutta myös mitattiin DataColor 600 spektrofotometrillä. Spektrofotometrimittaukset eivät ole standardimenetelmä tekstiilinäytteiden valonkeston arviointiin, mutta sillä saadaan mittaustietoa visuaalisten arvioiden tueksi. Värimittaukset perustuvat CIELab väriavaruuteen (kuva 5). Sen avulla näytteille voidaan määrittää kokonaisvärinmuutos ΔE^* , joka lasketaan kullekin näytteelle seuraavalla kaavalla:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

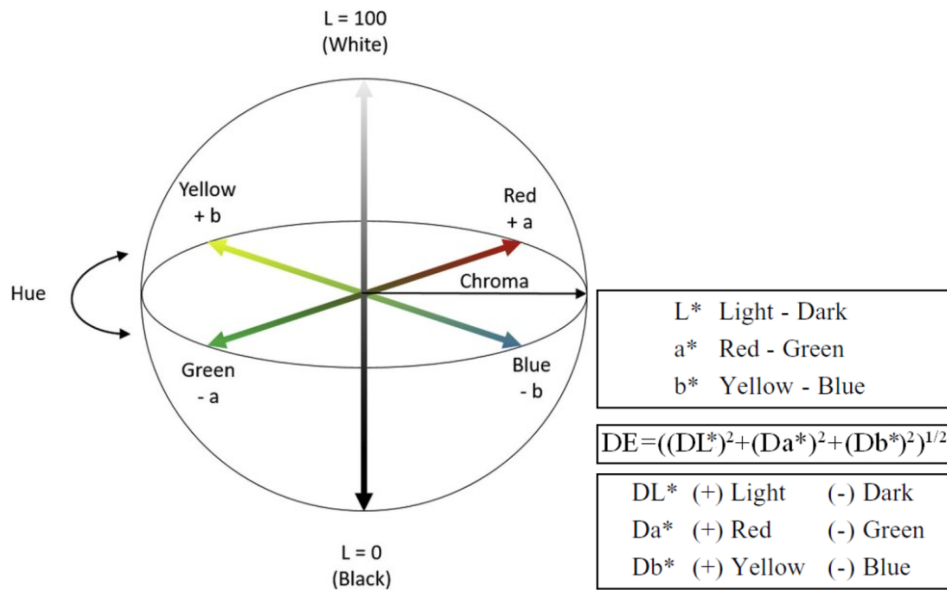
jossa ΔL^* = vaaleuden muutos

Δa^* = punavihreyden muutos

Δb^* = sinikeltaisuuden muutos

CIELab väriavaruuden ja menetelmän värinmuutoksen laskemiseen on otanut käyttöön International Commission on Illumination (CIE) vuonna 1976. (HunterLab, 2023).

Kuva 6. CIELab väriavaruuden periaate. (Ly ym., 2020)



Tarkempi kuvaus värimittauksista on esitetty artikkelin 2 kappaleessa 2.9 ja tulokset kappaleessa 3.2.3.

6 Yhteenveto tutkimuksen tuloksista ja johtopäätökset

Tutkimustuloksia esitellään sekä yleisemmällä ja yleistajuisemmalla tasolla artikkelissa 1 että syvällisemmällä ja tieteellisemmällä tasolla artikkelissa 2. Tutkimuksen perusteella puun kaskadikäytön periaatetta voidaan hyödyntää luonnonväriaineiden valmistamiseen. Puun kuori on suurivolyyminen metsäteollisuuden sivuvirta, joka sisältää väriainehyödyntämisen näkökulmasta mielenkiintoisia kondensoituneita tanniineja. Lisäksi näiden tanniinien tiedetään olevan eristettävissä yksinkertaisella kuumavesiuutolla kuoren kiintomateriaalista, jolloin jäljelle jäävä kuorimateriaali eli uuttojäynnös voidaan joko hyödyntää materiaalina tai edelleen käyttää energiantuotantotarkoituksiin. Kaikki toimet, joissa materiaali hyödynnetään uudelleen ennen energiahyödyntämistä tukevat kaskadikäytön periaatetta. Saatujen tulosten voidaan todeta tukevan suurelta osin alkuperäistä hypoteesia kuumavesiuuton ja sumukuivauksen soveltuvuudesta väriaineiden eristämiseen puunkuoresta. Kuumavesiuutto ja sumukuivaus ovat skaalautuvia menetelmiä, joita on mahdollista hyödyntää myös teollisen mittakaavan tuotannossa. Sumukuivaus menetelmänä soveltui tulosten perusteella etenkin kuusenkuoriuutteen kuivaamiseen, sillä fenolisten yhdisteiden, joita tanniinit ovat, määrä kuusenkuoriuutteessa pysyi samana kuivausmenetelmästä riippumatta (artikkeli 2, kappale

3.2.1). Myös paras uuttosaanto saatiin kuusenkuoresta, jonka uuttosaannoksi saatiin noin 17 prosenttia alkuperäisen kuoren painosta (artikkeli 2, kappale 3.1.1). Tässä työssä uuttoolosuhteet valittiin aikaisemmasta tutkimuskirjallisuudesta eikä erillistä uuttoa optimointia tehty. Uuttosaantoon vaikuttaa moni asia jo ennen itse uuttamista, kuten puun korjuusta kulunut aika, puun kasvupaikka ja varastointitapa, mikä hankaloittaa uuttoa onnistumisen arviointia ja voi vaikuttaa eri kuorilajeista saatuun uuttosaantoon. Sekä kuusi että mänty tuottivat kankaanpainosovelluksessa yhtä tasaisen ja vahvan värin, eikä värinkestossa niiden välillä havaittu merkittäviä eroja. Molemmat uutteen osoittivat hyvää värinkestoa kiihdytetyssä valonkestotestissä ja valonkestoksi asteikolla 1–8 arvioitiin 5–6 (artikkeli 2, kappale 3.2.3). Oikein säilytettynä värin voidaan testitulosten perusteella ennustaa kestävän muuttumattomana jopa 100 vuotta. Tutkimuksen perusteella voitiin todeta, että pohjoisista metsistä peräisin oleva puunkuorisivuvirta voi luoda pohjan biopohjaisten väriaineiden kehittämiseksi.

7 Reflektio ja pohdinta artikkeliopinnäytetyöprojektistä

Artikkeliopinnäytetyö oli kokonaisuudessaan prosessina haastava, mutta myös äärimmäisen opettavainen. Tutkimusosuuden valmistuttua ei suurin osa työstä ollutkaan tehtynä, kuten perinteisessä tutkimuksellisessa opinnäytetyössä, vaan siitä alkoi opinnäytetyön suuritoisin osuus, artikkelien kirjoittaminen. Ammattilehtiartikkeli valmistui melko nopeasti ja kirjoittaminen oli yleistajuisuutensa vuoksi helpompaa, kuin tieteellisessä julkaisussa. Koska tieteellisestä julkaisemisesta ei ollut aiempaa kokemusta, ohjauksen tarve ja sitä myötä eteneminen oli toisinaan hidasta. Myös yhteiskirjoittaminen toi prosessiin mukaan lisää liikkuvia osia, kun kaikki kirjoittaminen ei ollut ainoastaan omalla vastuulla. Tieteellisen julkaisun kirjoittaminen oli kuitenkin kokonaisuudessaan erittäin opettavainen kokemus, josta varmasti on hyötyä myös tulevaisuudessa. Artikkeliopinnäytetyön myötä julkaisemisen kynnys on madaltunut ja kirjoittamisesta tullut luontevampaa.

Lähteet

- Affat, S. S. (2021). Classifications, Advantages, Disadvantages, Toxicity Effects of Natural and Synthetic Dyes: A review. *Journal of Science*. 1991–8690 Volume (8), No.1
- Alén, R. (19.10.2010). Puun kuoren koostumus ja hyödyntämismahdollisuuksia.
<https://docplayer.fi/4228669-Puun-kuoren-koostumus-ja-hyodyntamismahdollisuuksia.html>
- Arpagaus, C., John, P., Collenberg, A. & Rützi, D. (2017). Nanocapsules formation by nano spray drying [kuva]. *Nanoencapsulation Technologies for the Food and Nutraceutical Industries*, (ss. 346-401). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809436-5.00010-0>.
- Babuka, R., Sujová, A., & Kupčák, V. (2020). Cascade Use of Wood in the Czech Republic. *Forests*, 11(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/f11060681>
- Bioenergia (n.d.). Puuenergia. <https://www.bioenergia.fi/tietopankki/puuenergia/>
- Brewer, K., Lottering, R., & Peerbhay, K. (2022). Remote sensing of invasive alien wattle using image texture ratios in the low-lying Midlands of KwaZulu-Natal, South Africa. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, 26, 100769.
<https://doi.org/10.1016/j.rsase.2022.100769>
- Bück, A. (2016). Drying in the chemical industry. Nederlandse WerkGroep Drogen.
https://nwgd.nl/wp-content/uploads/2020/10/Factsheet_RC2_Andreas-Buck.pdf
- Circwaste. (31.5.2019). Uusia tuotteita kotimaisen puuntuotannon sivuvirroista.
[https://www.materiaalikiertoon.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Uusia_tuotteita_kotimaisen_puuntuotannon\(50442\)](https://www.materiaalikiertoon.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Uusia_tuotteita_kotimaisen_puuntuotannon(50442))
- Conde, M., Combalia, F., Baquero, G., Ollé, L., & Bacardit, A. (2022). Exploring the feasibility of substituting mimosa tannin for pine bark powder. A LCA perspective. *Cleaner Engineering and Technology*, 7, 100425. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100425>
- Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. (2017). Metsäteollisuudessa syntyvien biohajoavien jätteiden hyötykäyttötilanne ja -mahdollisuudet.
https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/145847/Raportteja_54_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- eSaha. (n.d.). Sahateollisuuskirja. Sahateollisuuden sivutuotteet raaka-aineena.
<https://sahateollisuuskirja.fi/puuraaka-aine/sahateollisuuden-sivutuotteet-raaka-aineena/>
- Euroopan parlamentti. (30.6.2023). Mitä kiertotalous on ja miksi sillä on merkitystä?
<https://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/economy/20151201STO05603/mita-kiertotalous-on-ja-miksi-silla-on-merkitysta>

- Everette, J. D., Bryant, Q. M., Green, A. M., Abbey, Y. A., Wangila, G. W., & Walker, R. B. (2010). Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin-Ciocalteu reagent. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(14), ss. 8139–8144. <https://doi.org/10.1021/jf1005935>
- HunterLab (2023). What Is CIELAB Color Space? <https://www.hunterlab.com/blog/what-is-cielab-color-space/>
- Jylhä, P., Halmemies, E., Hellström, J., Hujala, M., Kilpeläinen, P. & Brännström, H. (2021). The effect of thermal drying on the contents of condensed tannins and stilbenes in Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) sawmill bark. *Industrial Crops and Products*, (Volume 173) <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114090>
- Jääskeläinen, A-S & Sundqvist, H. (2007). *Puun rakenne ja kemia*. [kuva]. Helsinki: Hakapaino Oy.
- Kilpeläinen, P., Hautala, S., Byman, O., Tanner, L., Korpinen, R., Lillandt, M., Pranovich, A., Kitunen, V., Willför, S., Ilvesniemi, H. (2014). Pressurized hot water flow-through extraction system scale up from the laboratory to the pilot scale. *Green Chemistry*, (Issue 6) <https://doi.org/10.1039/C4GC00274A>
- Kilpeläinen, P., Liski, E., Saranpää, P. (2023). Optimising and scaling up hot water extraction of tannins from Norway spruce and Scots pine bark. *Industrial Crops and Products*, (Volume 192) <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116089>
- Kircher, M. (2021). Bioeconomy – present status and future needs of industrial value chains. *New Biotechnology*, 60, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.09.005>
- Koistinen, A. (2016). Kaskadikäyttö metsätalouden kestävyuden todentajana — esiselvitys. Tapion raportteja nro 4. <https://tapio.fi/wp-content/uploads/2019/10/Kaskadikaytto-metsatalouden-kestavyyden-todentajana.pdf>
- Lab open. (8.10.2021). Materiaali pidempään kierrossa kaskadikäytöllä. <https://www.labopen.fi/lab-pro/materiaali-pidempaan-kierrossa-kaskadikaytolla/>
- Lellis, B., Fávvaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Lintula, N. (2020). Kuusenkuoritanniinien nopeutetun liuotinuuton optimointi vastepintamallin avulla [pro gradu-tutkielma, Jyväskylän yliopisto]. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:jyu-202006244564>
- Luke (2021). Varastoimalla oikein metsähakkeesta ja puun kuoresta saadaan maksimaalinen hyöty. <https://www.luke.fi/fi/uutiset/varastoimalla-oikein-metsahakkeesta-ja-puun-kuoresta-saadaan-maksimaalinen-hyoty>
- Luke (2023). Puun käyttö 2022. <https://www.luke.fi/fi/tilastot/puun-kaytto/puun-kaytto-2022>

- Ly, B., Dyer, E., Feig, J., Chien, A. & Bino, S. (2020). Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement. *The Journal of investigative dermatology*, (Volume 140), ss.3-12.
<https://doi.org/10.1016/j.jid.2019.11.003>
- Maa- ja metsätalousministeriö. (n.d.) Kiertotalous: metsät ja puu kiertotaloudessa.
https://mmm.fi/documents/1410837/7764238/Kiertotalous_mets%C3%A4t_ja_puu_kiertotaloudessa_072019.pdf
- Maa- ja metsätalousministeriö. (n.d.). Metsäbiotalous. <https://mmm.fi/biotalous/vihrea-biotalous>
- Materials Technology. (n.d.). The blue wool scale [kuva].
http://www.uvweathering.com/uv_scale.html
- Metsägroup. (28.5.2021). Biotalous perustuu uusiutuvien luonnonvarojen kestävään käyttöön. <https://www.metsagroup.com/fi/metsafibre/uutiset-ja-julkaisut/uutiset-ja-tiedotteet/artikkelit-vidoot/2--0--fi/Biotalous-perustuu-uusiutuvien-luonnonvarojen-kestavaan-kayttoon/>
- Mujumdar, A.S. (2006). Handbook of industrial drying. Third edition. (ss. 215-217). Taylor & Francis Group. https://luchosoft.com/pdf/Hand_Book_Of_Industrial_Drying_2006.pdf
- Orgaanisen kemian laboratorio-opas. (n.d.). Mitä on UV-spektroskopia? (Ultraviolet spectroscopy).
<http://virtuaali.tkk.fi/fi/orgaaninenkemialabraopas/metelmat/reakseuranta/UV/UV.htm>
- Parikh, D.M. (1.4.2014). Solids drying: Basics and applications. Chemical Engineering.
<https://www.chemengonline.com/solids-drying-basics-and-applications/?printmode=1>
- Purushothama, B. (2018). Handbook of Value Addition Processes for Fabrics. WOODHEAD PUBLISHING INDIA PVT LTD. <https://dokumen.pub/handbook-of-value-addition-processes-for-fabrics-9789385059445-9789385059926-9385059920.html>
- Puukemia. (n.d.). Puunjalostuksen kemia. Kuoren rakenne ja kemia. [luentomateriaali].
<http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L12.pdf>
- Puutuoteteollisuus. (2022). Perustietoa puusta. <https://puutuoteteollisuus.fi/tietoa-puusta-ja-tuotteista/mita-puu-on>
- Raitanen, J. E., Järvenpää, E., Korpinen, R., Mäkinen, S., Hellström, J., Kilpeläinen, P., Liimatainen, J., Ora, A., Tupasela, T., & Jyske, T. (2020). Tannins of Conifer Bark as Nordic Piquancy-Sustainable Preservative and Aroma? *Molecules*, 25(3), 567.
<https://doi.org/10.3390/molecules25030567>
- Rather, L. J., Akhter, S., Padder, R. A., Hassan, Q. P., Hussain, M., Khan, M. A., & Mohammad, F. (2017). Colorful and semi durable antioxidant finish of woolen yarn

- with tannin rich extract of *Acacia nilotica* natural dye. *Dyes and Pigments*, 139, 812–819. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.018>
- Routa, J., Brännström, H., Anttila, P., Mäkinen, M., Jänis, J. & Asikainen, A. (2017). Wood extractives of Finnish pine, spruce and birch – availability and optimal sources of compounds. A literature review. Natural resources institute Finland. https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/540829/luke-luobio_73_2017.pdf.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- SFS EN ISO 105-B08. (1995). Textiles. Tests for colour fastness. Part B08: Quality control of blue wool reference materials 1 to 7. SFS Online.
- SFS-EN ISO 105-B02. (2014) Textiles. Tests for colour fastness. Part B02: Colour fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test. SFS Online.
- Shahid-ul-Islam, Shahid, M., & Mohammad, F. (2013). Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications – a review. *Journal of Cleaner Production*, 57, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.004>
- Singh, Z., & Chadha, P. (2016). Textile industry and occupational cancer. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 11(1), 39. <https://doi.org/10.1186/s12995-016-0128-3>
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144–158. <https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144>
- Sirkin, T., & Houten, M. ten. (1994). The cascade chain: A theory and tool for achieving resource sustainability with applications for product design. *Resources, Conservation and Recycling*, 10(3), 213–276. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90016-7)
- Sitra. (n.d.). Biotalous on kestävä ratkaisu. <https://www.sitra.fi/aiheet/biotalous/#biotalous-on-kestava-ratkaisu>
- Stunnenberg, P., & Kleinpenning, J. (1993). The Role of Extractive Industries in the Process of Colonization: The Case of Quebracho Exploitation in the Gran Chaco. *Tijdschrift Voor Economische En Sociale Geografie*, 84(3), 220–229. <https://doi.org/10.1111/j.1467-9663.1993.tb00655.x>
- Raitanen, E., Antikainen, R., Turunen, T., Primmer, E. ja Seppälä, J. (2017). Biomassan kaskadiperiaate ja muut politiikkatoimet. https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/224563/SYKEra_27_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Raitanen, E., Antikainen, R., Turunen, T., Primmer, E. ja Seppälä, J. (2017). Biomassan kaskadiperiaate ja muut politiikkatoimet. Biomassan kaskadikäytön periaate [kuva]. https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/224563/SYKEra_27_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y

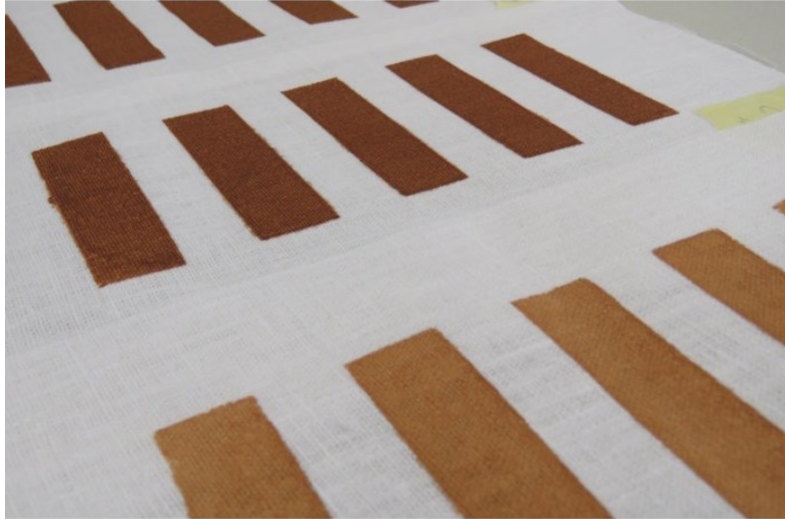
Vis, M., Mantau, U., Allen, B. (2016). Study on the optimised cascading use of wood. No 394/PP/ENT/RCH/14/7689. Final report. Brussels 2016. 337 pages

Ympäristöministeriö. (2017). Valtakunnallinen jätesuunnitelma vuoteen 2023.

https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/79699/SY_03_2017.pdf

Liite 1. Artikkelin 1

Luonnonväriaineet tekstiilien värjäyksessä: Ekologinen vaihtoehto sivuvirtamateriaaleista



23.10.2023 ■ Uusiologi ■ Tags: Bio-Osake, ekologinen, HAMK, hanke, kankaan värjäys, kankaanpainanta, kestävyys, kiertotalous, luonnonmukainen, luonnonväriaine, paju, puunkuori, Roosa Helander, Rykkeri, sävy, sivuvirta, tekstiiliteollisuus, tutkimus, väri, väriaine, värjäys, vastuullinen kuluttaminen, vastuullinen tuotanto



Luonnonväriaineiden käyttö tekstiilien värjäyksessä on noussut esiin innovatiivisena ratkaisuna, joka yhdistää ekologisuuden, kestävyuden ja upean väripaletin. Yhä useammat vaatevalmistajat pyrkivät tarjoamaan ekologisia vaihtoehtoja perinteisten synteettisten väriaineiden sijaan, kertoo Roosa Helander Hämeen ammattikorkeakoulusta.

Aina kun kuluttajat punnitsevat kestäviä ja ympäristöystävällisiä valintoja, tekstiiliala on yksi keskeisimmistä tarkastelun kohteista varsinkin tekstiilituotannon eettisyyden ja resurssien käytön näkökulmasta. Tekstiilituotannon ongelmista on puhuttu jo pitkään. Kuluttajat ovat yhä tietoisempia tekstiilialan kiistellyistä kestävyys- ja vastuullisuuskysymyksistä.

Kuluttajien lisääntyneisiin vaatimuksiin on pyritty vastaamaan kehittämällä esimerkiksi uusia tapoja eristää väriaineita luonnosta. Aiheen parissa onkin tehty viime vuosina pitkäjänteistä ja laajaa tutkimusta.

Vaikka tekstiilituotannon vastuullisuudesta keskustellaankin paljon, tietämys tuotteiden värjäyksessä käytetyistä kemikaaleista ja niiden ympäristövaikutuksista on kuluttajille vielä melko uutta.

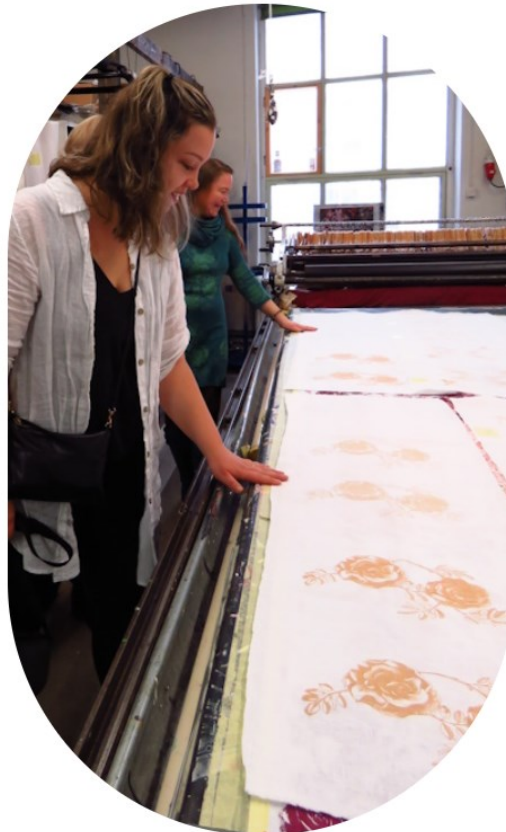
Takaisin luontoon

Perinteisesti tekstiilien värjämisessä on käytetty synteettisiä kemikaaleja, jotka ovat tehokkaita, mutta myös haitallisia sekä ympäristölle että ihmisten terveydelle. Tutkimus- ja kehitystyön edetessä on kuitenkin päätetty mennä tekstiilien värjäyksessä pari askelta taaksepäin, takaisin luontoon.

Luonnonväriaineiden hyödyntäminen tekstiiliteollisuudessa ei ole vain ekologinen valinta, vaan myös kestävä vaihtoehto, joka vastaa yhä kasvavaan kuluttajien kysyntään vastuullisesti ja kestävästi valmistettujen tekstiilien markkinoilla.

Luonnonväriaineet ovat peräisin kasveista, kukista, juurista ja jopa hyönteisistä. Ne tarjoavat upean valikoiman rikkaita ja eläväisiä värejä, jotka eivät ainoastaan ole tyylkkäitä, vaan myös kuormittavat ympäristöä merkittävästi vähemmän kuin synteettiset väriaineet.

Luonnonväriaineiden käytöllä onkin monia mahdollisia etuja, kuten vähentynyt kemikaalien käyttö, pienempi vesijalanjälki ja luonnon monimuotoisuuden säilyttäminen.



Kuva: Roosa Helander. Roosa Helander Hämeen ammattikorkeakoulusta (edessä) vierailulla Rykkerillä Forssassa. Outi Saaristo (takana) Rykkeri/Forssa Fabric Oy:sta esittelee puunkuoriväreillä painatettuja kangasnäytteitä.

Lupaavia tuloksia

Luonnonvärien hyödyntämismahdollisuuksia on tutkittu Hämeen ammattikorkeakoulussa jo vuosien ajan useammassakin eri tutkimushankkeessa ja tulokset ovat olleet lupaavia.

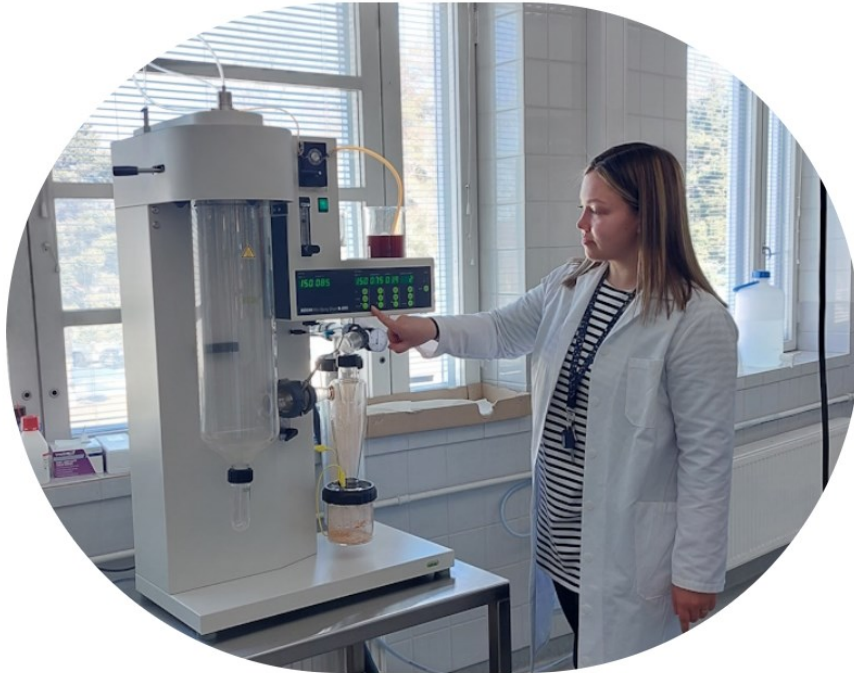
Yksi luonnonvärien kehittämiseen keskittyvistä hankkeista on [Bioraaka-aineosaamisen keskus \(BIO-OSAKE\)](#), jossa tavoitteena on yhdistää teollisuuden sivuvirtoja raaka-aineeksi tarjoavia ja hyödyntäviä yrityksiä keskenään, sekä pilotoida raaka-aineiden jalostusmahdollisuuksia ja löytää uusia arvoa nostavia käyttökohteita teollisuuden sivuvirroille.

Vaativammista puunkuorista arvokasta väriainetta

Synteettisten värien valmistaminen on halpaa, ne ovat kestäviä ja laadunvaihtelut minimaalisia, minkä vuoksi ne ovat valtavirtaa verrattuna luonnonväriin. Tilannetta pyritään muuttamaan kehittämällä uusia innovaatioita ja tapoja tuottaa väriaineita kestävästi, tinkimättä kuitenkaan lopputuotteen laadusta.

Yksi BIO-OSAKE-hankkeen pääteemoista oli tutkia sahatteollisuudessa syntyvien puunkuorten hyödyntämismahdollisuutta kankaanpainannon väriaineina.

Puunkuoret ovat sahatteollisuuden sivuvirtaa, jota tällä hetkellä hyödynnetään polttamalla energiaksi vailla muuta käyttötarkoitusta. Ajatuksena olikin löytää uusi arvoa nostava sovelluskohde vaatimattomille puunkuorille uuttamalla yksinkertaisella ja helposti skaalattavalla kuumavesiuutolla puunkuorista arvokkaita värejä sekä selvittää niiden soveltuvuutta kankaanpainantaan.



Roosa Helander esittelee sumukuivaimen käyttöä puunkuoriuutteiden kuivaamiseksi Hämeen ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa.

Tutkittavina puulajeina käytettiin männyn, kuusen ja pajun kuorta.

Ensin puunkuorista erotettiin väriainetta uuttamalla, minkä jälkeen uute sumukuivattiin, jolloin väriaineesta saatiin jauheista ja se oli helposti hyödynnettävissä.

Kankaanpainannan testaus toteutettiin yhteistyössä Forssalaisen Rykkerin kanssa, jossa puunkuorivärit yhdistettiin painoemulsion väriaineeksi pellavakankaalle.

Lopuksi värien soveltuvuutta kankaanpainantaan arvioitiin testaamalla painettujen värien valon- ja pesunkestävyyttä.

Puunkuorista uutettujen värien todettiin olevan hyvin valo kestäviä. Tulokset ennustavat värien kesto muuttumattomana jopa 15–50 vuotta, mikä on tekstiilien normaalin käyttöiän huomioiden erittäin hyvä tulos. Myös pesunkestävyysskojeiden alustavat tulokset olivat lupaavia.



Sumukuivain ja valmista kuivattua pigmenttijauhetta puunkuoriuutteista.

Uniikkeja sävyjä ekologisesti

"Luonnonvärejä on käytetty kankaan värjäämiseen varmasti yhtä kauan kuin on ollut kankaitakin. Nyt pääsimme kuitenkin kokeilemaan miten ekologiset luonnonvärit sopivat kankaanpainannassa käytettävien väripohjien kanssa käytettäväksi", Rykkerin **Marjut Pylkkänen-Kujamäki** kommentoi.

Pylkkänen-Kujamäki näkee, että luonnonväreistä saadaan hyvin kauniita ja uniikkeja sävyjä, joita ei ole mahdollista saada nykyisin käytössä olevilla pigmenteillä.

Etenkin pajunkuoriuutteella saatu väri yllätti hänet positiivisesti: väri oli helppo työstää ja sävy oli miellyttävä beige, jota tavallisesti on vaikea toistaa synteettisillä väreillä.

"Näkisin, että puunkuorivärit ovat erittäin kauniita ja sopivat erityisesti sisustustekstiileihin. Vaatteissa värien kestävyyttä täytyy vielä tutkia enemmän ja haluammekin jatkaa niiden parissa työskentelyä", Pylkkänen-Kujamäki jatkaa.

Puunkuorivärien kehittämistä ja kokeita jatketaan myös tulevaisuuden tutkimushankkeissa. Tavoitteena onkin saada puunkuoriväreillä painettu tuote kaupallistettua.

Luonnonväriaineet tarjoavat houkuttelevan vaihtoehdon perinteisille synteettisille väreille. Niiden käyttö värjäyksessä tuo tekstiileihin ainutlaatuisen, orgaanisen ilmeen samalla kun vältetään haitallisia ympäristövaikutuksia. Ne tarjoavat myös upean maanläheisen väripaletin, joka viehättää niin suunnittelijoita kuin kuluttajiaakin. Luonnonväreissä piilee valtava potentiaali, täytyy vain löytää tavat hyödyntää ja jalostaa niitä kestäväällä tavalla.

Teksti ja kuvat: Roosa Helander.



Roosa Helander toimii projekti-insinöörinä Hämeen ammattikorkeakoulun HAMK Tech tutkimusyksikössä sekä EU:n rakennerahaston rahoittamassa, Hämeen ammattikorkeakoulun ja Luonnonvarakeskuksen yhteisessä Bioraaka-aineosaamisen keskus-tutkimushankkeessa.



Aiheesta lisää



Näin rakennetaan ekologinen pakkauselämys



Jätteenkäsittelyn suomalainen vaihtoehto



Ekologinen kompensatio luonnonsuojelulakiin: "Nyt tuomme luonnonsuojelulain tähän päivään"

Liite 2. Artikkel 2**Date: 26.2.2024****Title:**

Boreal forest side streams for natural colorants and growing media

Author names and affiliationsRoosa Helander^a, Salla Leppäkoski^a, Ulla Moilanen^a, Marika Tossavainen^a, Päivi Laaksonen^a^aHäme University of Applied Sciences, Hämeenlinna, Finland**Corresponding author**Päivi Laaksonen, paivi.laaksonen@hamk.fi P.O. Box 230, 13101 Hämeenlinna, Finland**Abstract**

Bark is the largest by-product of the sawmill industry and could potentially serve as a raw material for added value chemicals and materials. Currently, most bark residue is directly utilized in energy production, but cascading use would increase the value of bark and lengthen the lifetime of the carbon bound to it. This study addressed the use of freeze- and spray-dried bark extracts of Norway spruce (*Picea abies* (L.) H. Karst), Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.) and silver birch (*Betula pendula* Roth) as bio-based colorants in fabric printing, and utilization of the extraction residues as peat substitute in growing media for plants. To evaluate the suitability of the wood bark extracts for fabric printing, hot water extraction, screen printing, colorimetric measurements and standardized accelerated lightfastness tests were carried out. Total phenolic compounds and monosaccharides of extracts were analyzed. The function and phytotoxicity of the barks and extraction residues as growing

media constituents were studied with germination test in a short-term laboratory experiment. Spruce and pine produced an equally uniform and strong color in screen-printing, and good color fastness was observed for both, indicating good potential for use as a printing dye. The best yield of total phenolic compounds and monosaccharides with the selected extraction conditions was obtained for spruce bark, whereas for birch bark, the yield was modest. Pine bark was found to be more phytotoxic than spruce and birch, but the growth-inhibiting compounds were removed with extraction, whereas the extraction of phytotoxic compounds of spruce was insufficient. Generally, the smaller amounts of bark or extraction residue showed less phytotoxicity. The obtained results encourage further investigation of cascade use of bark as a bio-based colorant as well as growing media.

Keywords:

Bark, cascade use, bio-based colorant, color fastness, growing media, phytotoxicity

1. Introduction

Cascading use of woody biomass minimizes the creation of waste and carbon dioxide emissions and adds value to the biomass. The concept of cascading principle refers to the efficient utilization of resources by promoting the repetitive use of biomaterials and the highest possible added value, and material utilization before energy use (Babuka et al., 2020; Sirkin & Houten, 1994). This creates an opportunity to lower the environmental impacts through reduced need for material production, improvement in the material efficiency and extension of the lifetime of materials before the end-of-life. Cascading is an important part of the modern circular bioeconomy and is necessary for ensuring the effective use of carbon bound to biomass (Kircher, 2021).

Wood bark is the most common by-product of the sawmill industry. Only in Europe, roundwood production in 2019 was 500 million m³, of which the share of bark varied

between 5 and 28 percent. The largest wood producing countries in Europe are Germany, Sweden, Finland and France (Giannotas et al., 2021). In addition to the current utilization of bark in energy production, bark has the potential to be employed in various applications, including horticultural use and in the production of different chemicals and materials. Moreover, a significant part of the resulting bark material also remains unused (Ajao et al., 2021; Giannotas et al., 2021).

Tree bark contains a relatively large number of extractives, such as condensed tannins, which are classified as phenolic compounds. The global annual production of condensed tannins is estimated to be approximately 150,000 tons (Yazaki, 2015) and is mainly utilized in leathermaking, foam materials and adhesives (Feng et al., 2013; Ogunwusi, 2013). The largest tannin sources are subtropical wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) and quebracho (*Schinopsis* spp. Engl.), both of which are associated with serious risks related to their habitat's current or previous state. The wattle, originally a native Australian species, is currently a leading alien invader in South Africa, whereas exploitation of quebracho in wood and tannin production has been a reason for deforestation in South America (Brewer et al., 2022; Stunnenberg & Kleinpenning, 1993). The use of the side streams of northern boreal forest industry would offer a more environmentally sustainable alternative as a tannin source (Conde et al., 2022). For example, in the Finnish boreal forests, the main commercial tree species are Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.), Norway spruce (*Picea abies* (L.) H. Karst.) and silver birch (*Betula pendula* Roth), of which Scotch pine accounts currently for 54% of the total forest area and spruce for 33% (Kellomäki et al., 2007). Especially Norway spruce and Scotch pine bark are known to contain a lot of condensed tannins. The role of tannins in wood bark is to protect wood from sunlight UV radiation and prevent the growth of bacteria and fungi (Raitanen et al., 2020).

The history of natural colorants dates back to the early days of our civilizations. However, synthetic dyes and pigments replaced natural ones soon after their discovery, as they are

inexpensive to manufacture, durable and have minimal quality variations, which is why they are mainstream in the global market compared to natural colors (Affat, 2021). With today's increased awareness of the environmental issues, the use of natural colorants has gained attention as an alternative for synthetic dyes and pigments used in fabric dyeing and printing (Rather et al., 2017). The biggest disadvantage of synthetic colorants used by the textile industry is that many of them are harmful and non-biodegradable chemicals (Lellis et al., 2019; Singh & Chadha, 2016). Natural colorants are often obtained from different plant parts, for example, leaves, seeds, flowers, roots, and bark. Some known industrial plant-based tannin colors are obtained, for example, from *Acacia arabica* (Lam.) Willd., *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir., *Saraca asoca* (Rob.) W.F.de Wilde and *Terminalia arjuna* (Roxb. ex DC.) Wight & Arn. bark (Shahid-ul-Islam et al., 2013). Utilizing these species to produce tannins is problematic, as they grow in tropical areas where deforestation threatens the survival of ecosystems. Also, a common issue of natural colorants is their low stability compared to synthetic dyes, which may reduce their lifetime. The purpose of research of natural colorants is to change the situation by developing new innovations and ways to produce dyes sustainably without compromising the quality of the final product.

The cascade principle relies on the utilization of material at the highest possible value. Therefore, utilization of extraction residue after extraction of tannins enhances circular bioeconomy. Bark extraction residue has previously been studied as a source of energy and raw material in biochar production (Rasi et al., 2019; Routa et al., 2020). Biochar produced from the extraction residue can be utilized as growing media mixed with peat (Rasi et al., 2019) although bark can also be mixed with peat without a pyrolysis process. Peat is the most common growing media material in professional horticulture in Europe. Reducing the use of peat in horticulture due to the greenhouse gas mitigation strategy, peat has been mixed with other materials such as wood fibers, green compost, composted bark, and coir pith (Hirschler et al., 2022). Some of the compounds that bark contain, e.g., phenolic compounds and oil, are phytotoxic to plants (Amri et al., 2012; Ortega et al., 1996). Extraction

removes phytotoxic compounds from the bark, and therefore extraction residue could be more suitable for growing media (Ortega et al., 1996).

The aim of this study was to explore the suitability of hot water extracted and spray-dried Scotch pine, Norway spruce and silver birch bark extracts for textile screen-printing, and to evaluate the potential of extraction residues for horticultural growing media as substitutes for peat. Hot water extraction and spray-drying were chosen as treatment methods due to how easily they are scaled as the possibility of industrial production is considered. To evaluate the suitability of spray-drying as a drying method, freeze-drying was used as a control method for the wood bark extracts. Freeze-drying is a milder process and is known to preserve the properties of sensitive compounds well. To investigate the yield of extraction, the dry matter content and total phenolic content of the original water extracts of the bark were analyzed. As part of the process of investigating and comparing the composition of spray-dried and freeze-dried extracts, their total phenolic content and monosaccharides were analyzed. The stability of the screen prints on textile pigmented with bark dyes were evaluated using a standardized light exposure test method. To evaluate the potential of extraction residue as a growing media for plants, phytotoxicity of non-extracted barks, extraction residues, and extracts were studied on a laboratory scale. The work contains a sustainable cascade use approach for large quantity biomasses that are currently underutilized but may offer a feasible substitute in the areas of textile and package printing as well as in horticulture.

2. Materials and methods

2.1 Materials

This study examined the wood bark extracts of three different species: Scotch pine (*P. sylvestris*), Norway spruce (*P. abies*) and silver birch (*B. pendula*). The bark materials were obtained in wintertime (delivered on January 2022) from an industrial sawmill (Koskisen Oy, Päijät-Häme, Finland). Before extractions, the bark materials were dried and stored in the dark and in room temperature and chopped into roughly 1x1 cm size particles. The extractions were carried out within two months of the arrival of the bark material. Whatman No. 1 cellulose filter (Ø 150 mm, pore size 11 µm, Schleicher & Schuell, Dassel, Germany) was used in the filtration of extracts. For total phenolic content analysis, Gallic acid was purchased from Acros Organics, Folin-Ciocalteu's phenol reagent from Merck, and Na₂CO₃ from VWR Chemicals. For monosaccharide analysis, analytical grade monosaccharides were used as standards. D-glucose, D-galactose, D-xylose, and D-mannose were purchased from Tokyo Chemical Industry, and D-fructose and L-arabinose from Merck. Acetonitrile was purchased from VWR Chemicals.

The fabric used in screen printing was white, softened 100% linen (Paltfort OÜ, Tallinn, Estonia) and was printed with printing emulsion (EMO-printing emulsion, CHT Germany GmbH, Germany). For phytotoxicity experiments, barks and extraction residues were mixed with commercial growing media (Kekkilä VHM 620 pH 6.0 R8060, Kekkilä-BVB, Vantaa, Finland). The filter paper used to test the phytotoxicity of extracts was Whatman 589/3 (Ø 185 mm, pore size <2 µm, Schleicher & Schuell, Dassel, Germany).

2.2 Hot water extraction

Hot water extractions of the barks were carried out in several batches of 150 g dried bark and 3000 g of deionized water in a steel pot, which were finally combined. First, a 24 h extraction was carried out at room temperature, after which the mixtures were heated (IKA® C-MAG HS7 magnetic hotplate stirrer equipped with a temperature sensor) and kept at 90 °C for 60 min. After extraction, the barks were separated from the extract by vacuum filtration through a cellulose filter. The extracts were then concentrated by evaporation in the pot at 90

°C into dry matter content of approximately 15% and stored in a freezer at -23 °C until they dried. The extraction residues were dried in an oven at 45 °C for 24 h and stored in darkness at room temperature for further use in the phytotoxicity tests.

2.3 Drying of extracts

The concentrated bark extracts were spray-dried (Mini Spray Dryer Büchi B-290, Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) at 120 °C inlet and 75 °C outlet temperature, with the solution feed of 270 mL h⁻¹ and maximum aspiration (100%). The moisture content of the spray-dried powder was 6-7%.

Freeze-drying was used as a control method for spray-drying, and it was performed using a lab scale freeze dryer (LyoCube, Alpha 1-4 LSC Plus, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz, Germany). Heating shelf temperature was set at 15 °C, and the cold trap temperature was 50 °C. Samples were dehydrated in the chamber with an internal pressure of 100 Pa produced by the vacuum pump. The obtained spray-dried and freeze-dried powders were stored in darkness at room temperature.

2.4 Determination of dry matter content

The dry matter (*DM*) content of both the extracts and the spray-dried powders were determined to verify the yield of extraction and the drying extent. The desired amount of sample (m_2) was weighed into the tared crucible (m_1). The sample was then dried in a crucible in an oven at 90 °C for 24 h, after which the crucible and the dried sample were weighed (m_3). Drying was continued and weighing was done until the samples reached a constant weight. Each sample was analyzed in triplicate. The percentage of dry matter content was calculated using the equation:

$$DM \% = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

2.5 Determination of total phenolic content

The total phenolic content of the extracts was determined from the samples using the Folin-Ciocalteu method (Singleton & Rossi, 1965) at the wavelength of 765 nm. Gallic acid (0–200 mg L⁻¹) was used as a standard ($R^2 = 0.9988$). The results were expressed as gallic acid equivalents (GAE). The samples were prepared by dissolving 0.5 g of dried extract in 100 mL of ultrapure water. Each sample was analyzed in triplicate.

2.6 Determination of monosaccharides

Monosaccharides were determined with a high-performance liquid chromatography system with a refractive index detector (HPLC-RID, Shimadzu Nexera i-series LC-2040C, Japan). The analysis was performed at 25 °C with the Phenomenex Luna Sugar column (25 cm X 4.6 mm, 3 µm particle size) and the guard column Sugar (4 x 3.0 mm). Acetonitrile (AcN): H₂O (80:20, v/v) at flow rate of 1.5 mL min⁻¹ was used as a mobile phase. The running time was 25 min and injection volume was 20 µL. Stock solutions for standards of individual monosaccharides (glucose, xylose, fructose, galactose, mannose, and arabinose) were dissolved in ultrapure water, and the working solutions were prepared in concentrations of 0.25–2.5 mg ml⁻¹. The 2.5 mg ml⁻¹ concentration was diluted with 100% AcN, whereas the lower concentrations were diluted with AcN: H₂O (80:20). Samples were dissolved in ultrapure water (50 mg mL⁻¹), diluted with 100% AcN (1:2), and filtered with 0.45 µm syringe filters (Phenomenex, Clarify-PVDF 13 mm). Quantification was based on the peak area of external standards. Each sample was analyzed in triplicate.

2.7 Fabric printing

Fabric printing was carried out with spray-dried pine and spruce bark extracts using the screen-printing method (Purushothama, 2018). In this study, screen printing was carried out by hand using an artisanal method where the printing paste or dye is applied on the screen and

pushed through the open parts onto the fabric. First, 1.5 g of the spray-dried bark extract powder was mixed with 3 g of boiling water, after which 6.2 g of printing emulsion was added to the mixture. The finished mixture was then screen-printed by hand with a squeegee on white linen fabric. After the color dried, the print was ironed with Miele HM 5316 Professional rotary ironer at 120 °C. Heat treatment was needed to affix the printing emulsion to the fabric.

2.8 Accelerated sunlight exposure test of the printed fabric

The accelerated sunlight exposure tests of printed fabric specimens were conducted in a SUNTEST CPS+ lightfastness tester (Heraeus Instruments; Hanau, Germany) equipped with a Xenon arc lamp of correlated color temperature 5500 K to 6500 K. The irradiance was controlled at $(42 \pm 2) \text{ W m}^{-2}$ in the wavelength range of 300 nm to 400 nm and the black panel temperature was $47 \pm 3^\circ\text{C}$. The Xenon arc, when appropriately filtered, produces radiation that is a good simulation of average indoor daylight throughout the UV and visible region (Gabriel-chemie, n.d.). Three textile samples printed with spray-dried extract of either spruce or pine were exposed for a total of 7 days (168 h).

The color fastness was determined visually by the method described in standard ISO 105-B02 (SFS 105-B02/2014). Standard method number 2 was adapted, where a part of each sample was exposed for 0, 24, 72 and 168 h and the changes in the color were inspected. The method is based on a comparison between the fading of blue wool reference (ISO Blue Wools, James Heal, US) and the sample material. The blue wool scale is developed to characterize the lightfastness of a variety of colored materials, such as paintings, textiles, and prints. The reference consists of eight fabric samples with known color fastness increasing regularly from 1 to 8. Blue wool reference 1 indicates very poor lightfastness and references 7 to 8 excellent lightfastness (see Figure 6). The sample's color fastness is the number of the blue wool reference which exhibits similar color changes. If the color change is between two references, the grade can be reported as 3-4, for example (SFS 105-

B02/2014). After the test, samples were allowed to condition in the dark at room temperature for 24 h before assessing the color fastness.

2.9 Color measurements

The changes in the color of textile samples due to irradiation were measured using a Datacolor 600 reflectance spectrophotometer. In all color measurements, d/8 geometry and D65 illuminant were used, and specular reflectance was included. Using the CIE- $L^*a^*b^*$ color measuring system, based on the D65 light source (according to the CIE Commission Internationale de l'Eclairage), L^* , a^* , and b^* parameters were measured and ΔE^* was calculated. In the CIE- $L^*a^*b^*$ system, the L^* axis represents the lightness (L^* varies from 100 for white to 0 for black) and a^* and b^* are the chromaticity coordinates ($+a^*$ is for red, $-a^*$ is for green, $+b^*$ is for yellow, and $-b^*$ is for blue). L^* , a^* and b^* values were used to calculate the overall color change ΔE^* using the following equation:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2)$$

where ΔL^* , Δa^* and Δb^* are the differences between the coordinate values of exposed and non-exposed areas of L^* , a^* and b^* .

The first color measurements were performed prior to any exposure to artificial light irradiation (0 h). After the lightfastness test, the specimens were allowed to condition in the dark at room temperature for 24 h before measuring the color change. Subsequently, the color measurements were performed on all areas exposed for 24, 72 and 168 h of light irradiation, the latter being the maximum period.

2.10 Determination of phytotoxicity

The phytotoxicity of barks, extraction residues and extracts were evaluated using standard method SFS-EN 16086-2:2011 (2012), which is based on the determination of cress

(*Lepidium sativum*) seed germination and root development inhibition in comparison to control treatment. First, mixtures containing peat, and 10 or 25% of pine, spruce or birch bark or their extraction residues (v/v) were prepared. A sample of 100% peat was used as a control treatment. Experiments were conducted in Petri dishes (100 x 100 x 15 mm; Phoenix Biomedical Products; Murcia, Spain) that contain 150 mL of mixtures. In all treatments, mixtures were moistened with tap water into optimal growing moisture content as described in the standard before filling the Petri dishes.

Since the extraction was assumed to remove some phytotoxic compounds, e.g., tannins and phenolic compounds from bark, phytotoxicity of extracts were tested separately to reveal their possible hampering effects on seed germination and root development. The extracts (5 mL) were applied to filter papers placed at the bottom of the Petri dishes. Tap water was used as the control treatment.

Ten cress seeds were sown on each Petri dish. Petri dishes were incubated in darkness in a growth chamber (FitoClima 600PLH; Aralab; Rio de Mouro, Portugal) at 25 °C for 72 h. All the treatments were carried out with six replicates.

The number of germinated seeds and root lengths were measured after incubation (Figure 1). The average germination rates (*AGR*) were calculated using germination rates in each replicate. The average root lengths per plant (*ARLP*) were calculated using Equation 3. The Munoo-Liisa vitality index (*MLV*), which accounts for both the germination rates and the root lengths of germinated seeds compared to the control treatment, was calculated using Equation 4.

$$ARLP(mm) = \frac{\frac{\sum RL_1}{NGS} + \frac{\sum RL_2}{NGS} + \dots + \frac{\sum RL_6}{NGS}}{6} \quad (3)$$

where $RL_1, RL_2, RL_3, RL_4, RL_5,$ and RL_6 are root lengths per plant in each replicate and NGS is the number of germinated seeds in each replicate.

$$MLV(\%) = \frac{(GR_1 \cdot RL_1) + (GR_2 \cdot RL_2) + \dots + (GR_6 \cdot RL_6)}{6 \cdot (GR_c \cdot RL_c)} \cdot 100 \quad (4)$$

where $GR_1, GR_2, GR_3, GR_4, GR_5,$ and GR_6 are the germination rates in each replicate, GR_c is the average germination rate in the control, $RL_1, RL_2, RL_3, RL_4, RL_5,$ and RL_6 are root lengths per plant in each replicate and RL_c is the average root length in the control.

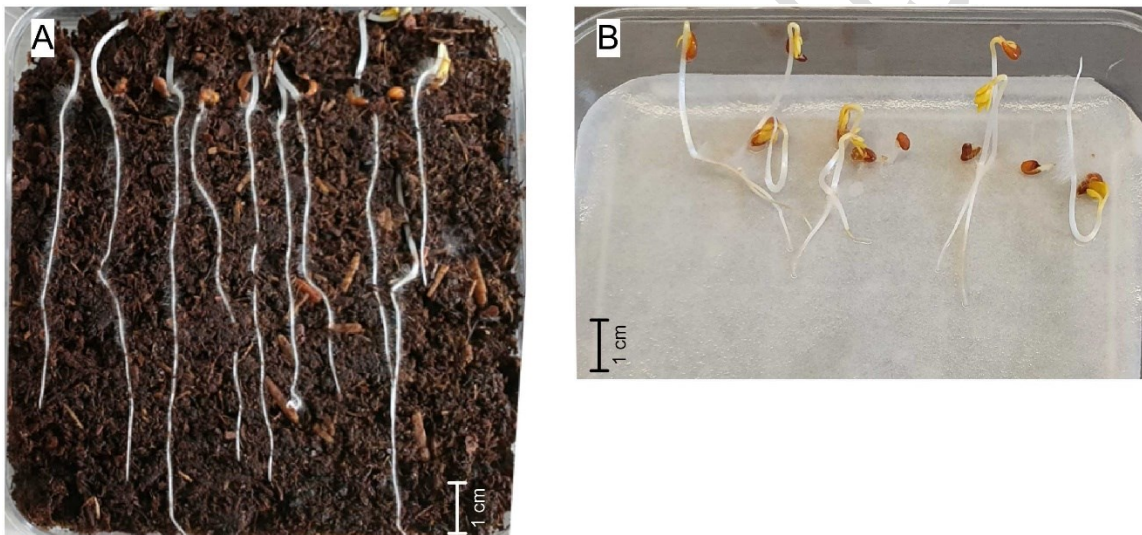


Figure 1. Example of germinated seeds and roots grown in treatment containing A) bark mixed with peat and B) extract on filter paper.

2.11 Statistics

The analysis of statistical differences in the *AGR* and *ARLP* in different treatments were performed using one-way ANOVA. Tukey's test was used as a post hoc test. The normal distribution and homogeneity of variances were tested by the Shapiro-Wilk and Levene's tests by using residuals. Statistical analyses were performed using JMP Pro version 16.2.0 (SAS Institute Inc.) at a significance level of $p < 0.05$. The analyses were carried out separately for treatments that contained barks or extraction residues mixed with peat and for extracts applied to filter papers.

3. Results and discussion

3.1 Analytics of wood bark extracts

3.1.1 Dry matter content of the wood bark extracts

The dry matter content (%) of the hot water extracts was determined to measure the yield of extraction. The obtained dry matter content in the extract for spruce corresponded to 17% and for pine, 4.0% of the weight of the original bark. Birch extract was not dried or studied further as a textile colorant due to the low dry matter yield of only 2.4% (See Figure 2).

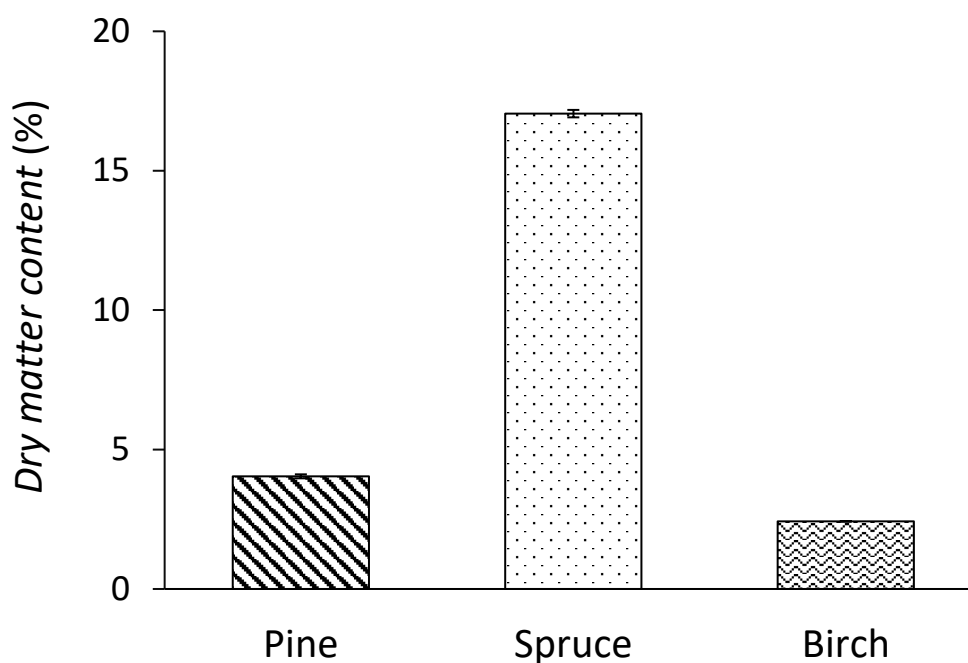


Figure 2. The dry matter content of the hot water extracts of pine, spruce, and birch as a percentage (%) of the original bark weight (n=3).

The hot water extraction method chosen in the study resulted in a higher dry matter yield for spruce than pine extract. Estimating the yield and success of extraction is a challenge, because the amount of extracts in the wood bark is affected by so many factors, such as the time elapsed since it was harvested, the way the bark is stored, the location and growing conditions of the tree and the time of year it was harvested (Routa et al., 2020). However, 17% of the weight of the original spruce was extracted to water, which was a promising result in terms of possible commercial exploitation. According to Kemppainen et al. (2014), up to 21% of the spruce bark dissolves in hot water extraction at temperatures of 60-90 degrees. However, the extraction time used in this research was 60 min instead of Kemppainen's 120 min. The dry matter content in spruce extracts obtained in other previous studies were significantly lower than in this work. The obtained dry matter content of the pine extracts, on

the other hand, has varied depending on the species (Bertaud et al., 2012; Bianchi et al., 2015; Kemppainen et al., 2014).

3.1.2 Total phenolic content of the wood bark extracts

The total phenolic content of the original bark extracts (GAE g⁻¹bark) are presented in Figure 3. From the original extracts, spruce bark had the highest total phenolic content of 0.06 g GAE g⁻¹. The total phenolic content in the pine and birch extracts was the same (0.01 g GAE g⁻¹).

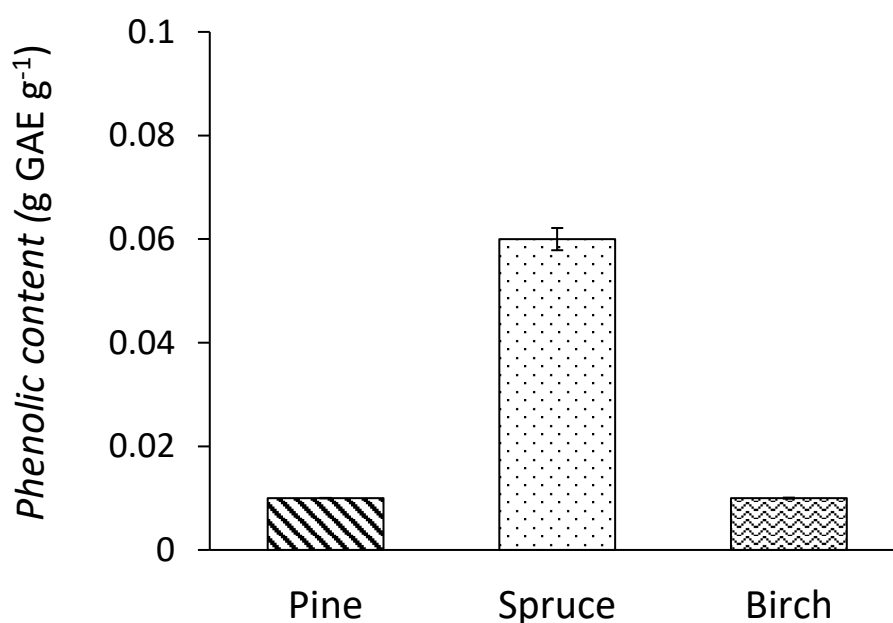


Figure 3. The total phenolic content (g GAE g⁻¹ bark) of the wood bark extracts of pine, spruce and birch (n=3).

The utilized extraction method and the conditions seem to be best suited for the spruce bark among the studied tree species because the spruce bark extract had the highest total phenolic content. Although the phenolic content obtained in previous studies varies slightly, for spruce bark extract it has been shown to be higher in relation to the phenolic content of pine bark

extract (Bertaud et al., 2012; Bianchi et al., 2015; Kilpeläinen et al., 2023; Popescu (Stegarus) et al., 2023).

3.2. Analytics of dried wood bark extracts

3.2.1 Total phenolic content and monosaccharides of the dried wood bark extracts

The total phenolic contents (g GAE g⁻¹ dried extract) of the dried wood bark extracts are presented in Figure 4. The total phenolic contents of freeze-dried and spray-dried pine bark extracts were 0.32 and 0.17 g GAE g⁻¹. The total phenolic contents of freeze-dried and spray-dried spruce bark extracts were the same (0.28 g GAE g⁻¹). It is noticeable that spray-drying had a negative effect on the total phenolic content of the pine bark extract, while it did not seem to influence the total phenolic content of the spruce bark extract.

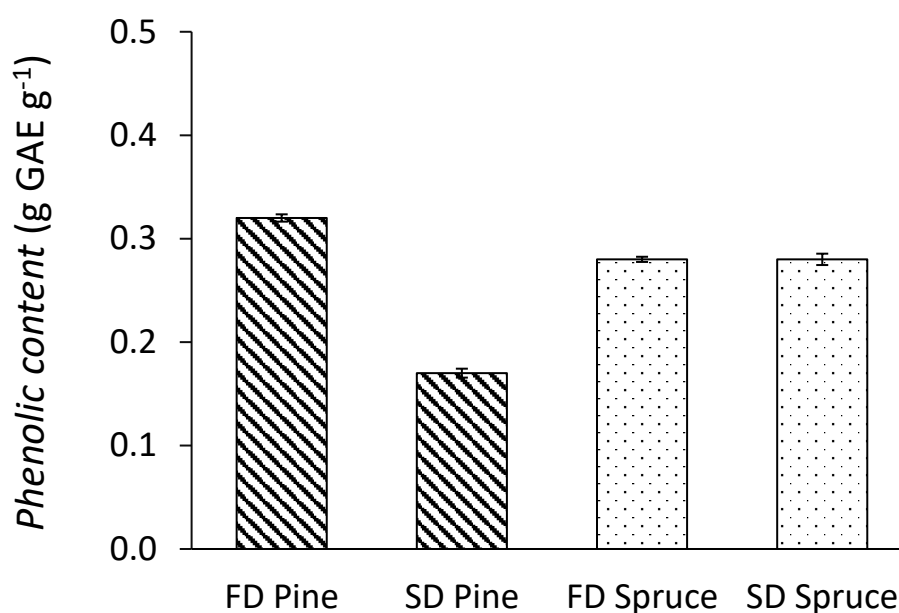


Figure 4. The total phenolic content (g GAE g⁻¹ dried extract) of freeze-dried (FD) and spray-dried (SD) wood bark extracts of pine and spruce (n=3).

The monosaccharide concentrations of the dried wood bark extracts are presented as a percentage (%) of freeze- and spray-dried extracts in Figure 5. The monosaccharides of the original wood bark extracts could not be determined, as the concentrations were below the lowest quantification limit. In the freeze-dried pine extract, the fraction of monosaccharides was 3.4% of the extract, while in the spray-dried pine extract, the proportion of monosaccharides in the extract was 15.6%. In the freeze-dried and spray-dried spruce extracts, the fractions of monosaccharides were 1.8 in both of the extracts. The concentrations of monosaccharides in the freeze-dried extracts corresponded to the results of previous studies (Bianchi et al., 2015).

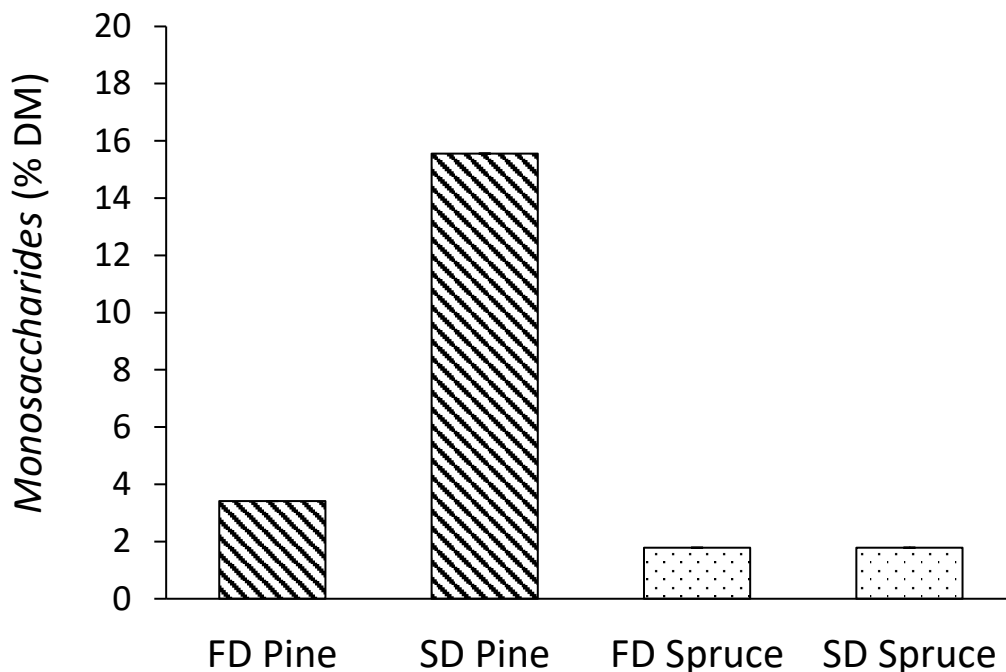


Figure 5. Monosaccharides (% dry matter) in the freeze-dried (FD) and spray-dried (SD) wood bark extracts of pine and spruce (n=3).

The analyzed monosaccharides were fructose, glucose, galactose, xylose, mannose, and arabinose. The results are presented in Table 1 as a percentage (%) of the dried extract.

Fructose and glucose were detected in all samples. The concentrations of arabinose were under LOQ in all samples. In both pine samples, concentrations of xylose were under LOQ, whereas it was not detected in the spruce extracts. Mannose and galactose did not exist in any of the samples. The amounts of both fructose and glucose were considerably higher in spray-dried than freeze-dried pine extract. Since we could not measure the monosaccharide contents of the extracts before drying, the result after freeze-drying is assumed to reflect the original composition of the extract.

Table 1. Composition (% of dry weight) (n=3) of the monosaccharides in the freeze-dried (FD) and spray-dried (SD) wood bark extracts of pine and spruce.

Sample	Fraction of dry extract (%)			
	Fructose	Glucose	Arabinose	Xylose
FD Pine	0.6 ± 0.03	2.80 ± 0.17	<LOQ	<LOQ
SD Pine	8.31 ± 0.08	7.24 ± 0.07	<LOQ	<LOQ
FD Spruce	1.14 ± 0.01	0.65 ± 0.01	<LOQ	ND
SD Spruce	1.10 ± 0.01	0.69 ± 0.09	<LOQ	ND

LOQ = Limit of quantitation

ND = Not detected

Fructose LOQ < 0.125 mg ml⁻¹

Glucose LOQ < 0.250 mg ml⁻¹

Arabinose LOQ < 0.06 mg ml⁻¹

Xylose LOQ < 0.275 mg ml⁻¹

Freeze-drying was used as a control method for spray-drying, as it is a milder process and is known to preserve the properties of sensitive compounds well. Therefore, it was possible to evaluate the effect of spray-drying on the composition of the wood bark extracts. Spray-drying did not seem to influence the total phenolic content of spruce bark extract, but the total phenolic content of the pine bark extract decreased, which indicates the degradation of phenolic compounds in the conditions of spray-drying. The reason for the difference in the thermal stability of the extracts can be in their original composition. In a previous study, a clear decrease in the thermal stability of condensed tannins in various bark extracts has been observed as a consequence of increased presence of co-extracted monosaccharides (Gaugler & Grigsby, 2009). When comparing the compositions of pine and spruce extract in our study, the higher monosaccharide content after spray drying of the pine extract could be the explanation for lower thermal stability of phenolic compounds, although the difference between the total amount of monosaccharides was not remarkably high. The composition of the extracts is influenced not only by the unique properties of the species, but also the varying levels of degradation or leaching of free monosaccharides post-tree felling. Investigation of the influence of the bark storage duration and the storing conditions on the concentrations of extracted monosaccharides is crucial for gaining a deeper understanding of whether these differences are primarily linked to inherent characteristics specific to each tree species (Bianchi et al., 2015).

3.2.3 Lightfastness of wood bark extracts in fabric printing

The color of the prints pigmented with spray-dried pine and spruce bark extracts were measured and their CIE- $L^*a^*b^*$ coordinates are presented in Table 2. The difference in phenolic content between the extracts does not seem to influence the color produced by the bark extracts, as spruce and pine bark produced an almost identical color in fabric printing. Besides having a similar starting color, the prints behaved almost identically in the

lightfastness test as well (Figure 6). Both had good lightfastness, the rating based on visual inspection given on a scale of 1 to 8 was 5-6. Both colors darkened at the beginning of the test before starting to fade.

Table 2. CIE- $L^*a^*b^*$ values of pine- and spruce-colored printing fabrics before light exposure.

Sample	L^*	a^*	b^*
Pine	41.9	18.1	23.7
Spruce	41.3	17.1	23.6

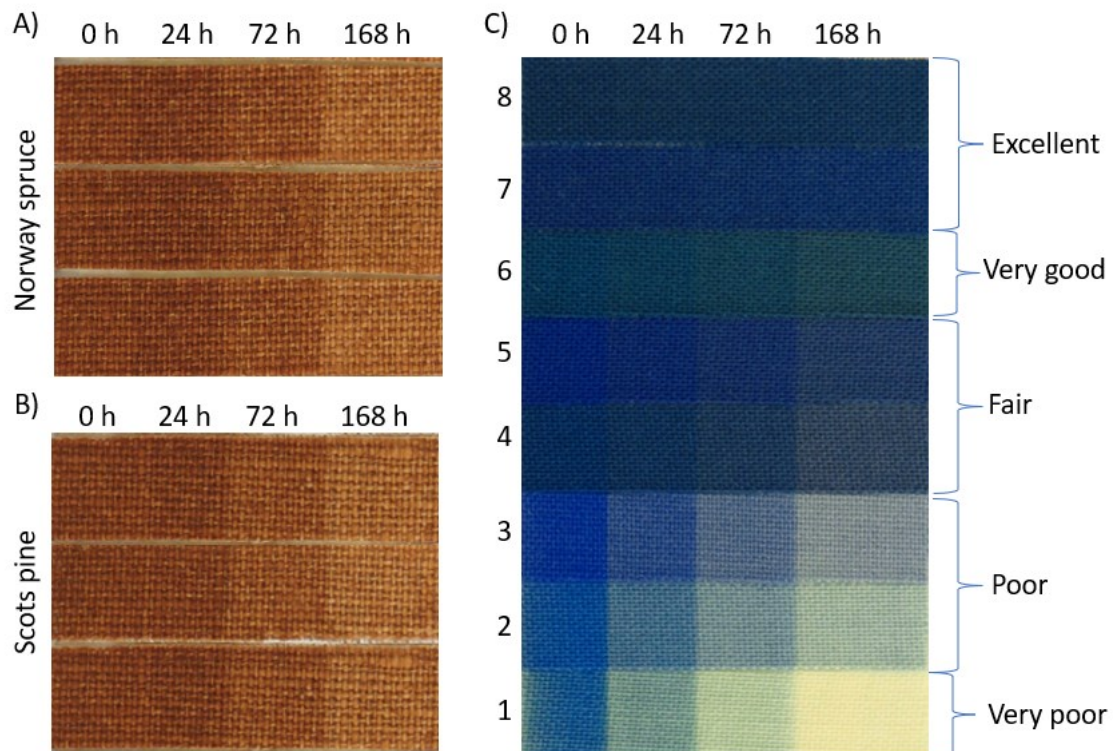


Figure 6. Printed fabric samples after the accelerated lightfastness test. A) Spruce B) Pine and C) Blue wool reference.

The total color change was also measured spectrophotometrically, and the results are presented in Figure 7. The total color change (ΔE^*) of both tree bark extracts corresponded to the colorfastness of 5-6 according to the blue wool reference, which supports the visual fastness assessment. A decrease in the L value below zero indicates a decrease in lightness and darkening of the samples at the beginning of the test.

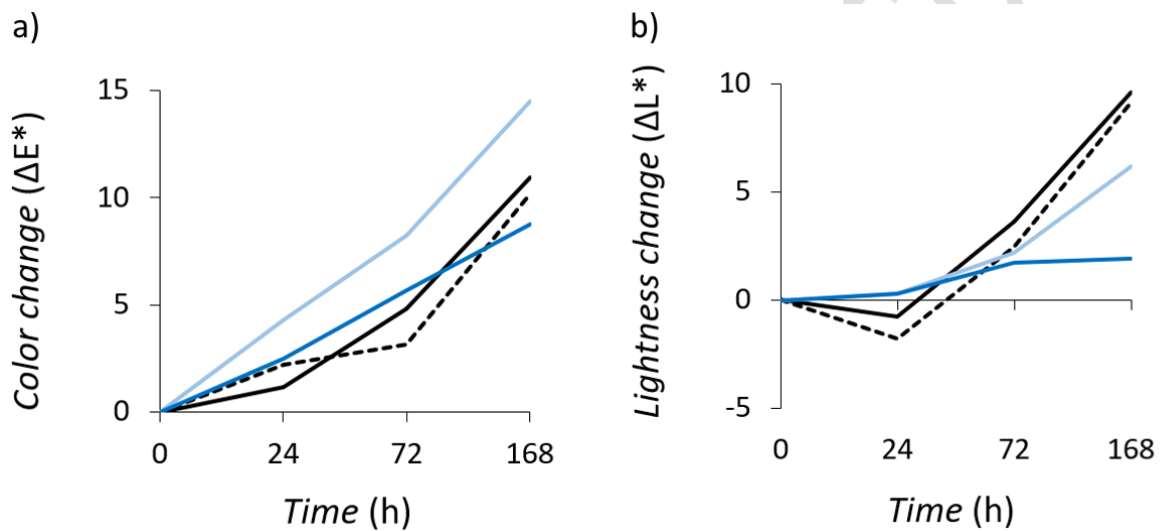


Figure 7. a) Color change (ΔE^*) and b) Lightness change (ΔL^*) of spruce and pine samples compared to blue wool reference 5 and 6. Colors of the samples: light blue = blue wool 5, blue = blue wool 6, black = pine, dotted black = spruce.

According to Gottsegen (1992), the lightfastness ratings have a corresponding number of megalux hours (Mluxh) of exposure before fading becomes noticeable. It has been studied that the blue wool reference 5 takes 32 Mluxh, and reference 6 100 Mluxh before fading can be visually noticed. For example, exposure to indirect indoor lighting (120 to 180 lux) for an

average of 12 h a day is equal to 0.53 - 0.79 Mluxh each year, which implies that the bark extract prints would maintain their color without visible change for up to 100 years if used indoors.

Both pine and spruce go through slight darkening at the beginning of the light exposure. In an earlier study, the color change of freshly extracted tannins from willow bark upon exposure to light have been observed and explained as a consequence of light-induced polymerization of the phenolic compounds (Lohtander et al., 2021). Especially catechin compounds, which both pine and spruce also contain (Jyske et al., 2020), have been shown to cause darkening upon reactions caused by light or oxidative enzymes (Lohtander et al., 2021). After these chemical changes, the light fastness of the color is very high and the increase in molecular weight was also shown to lead to higher mechanical integrity in the case of willow bark extract.

3.3 Suitability of barks and extraction residues for growing media

3.3.1 Phytotoxicity of barks and extraction residues

AGRs and *ARLPs* in different treatments are shown in Table 3. *AGRs* in treatments containing bark were from 68 to 88%, and from 82 to 90% in treatments with extraction residue. In comparison to peat control (*AGR* 88%), only addition of pine bark (25%) (*AGR* 68%), pine extraction residue (10%) (*AGR* 82%), and spruce bark (25%) (*AGR* 78%) resulted in lower germination rates. However, these differences were not statistically significant ($p > 0.05$). Statistically significant differences were only found between the treatments containing pine bark (25%) and birch extraction residue (10%), where *AGRs* were 68 and 90%, respectively.

ARLPs varied from 45 to 58 mm in treatments with bark and from 42 to 62 mm in treatments containing extraction residue. In all, treatments containing 25% bark, and in the treatment

with spruce extraction residue (25%), the *ARLPs* were shorter ($p < 0.05$) than in-extraction residue treatments with pine (10 and 25%) or spruce (10%). In all other treatments, the *ARLPs* were statistically equal ($p > 0.05$) (Table 3).

MLV combining both germination rates and root lengths of germinated seeds compared to control treatment (reference value 100%) is an indicator of phytotoxicity in the legislation of fertilizer products (*Fertilizer Product Act 711/2022, 2022*). The law aims to protect humans, animals and the environment from negative effects caused by potential pathogens, toxic elements, weed seeds and other impurities in growing media. A lack of phytotoxic compounds is an important quality factor in growing media used in horticulture because it has a direct impact on crop yield and quality. The target value for *MLV* in the Finnish Act on Fertilizer Products is set at 70%. Values below the target value should be considered an indication of potential phytotoxic compounds in the tested material.

MLVs were from 65 to 110% in treatments containing barks and from 79 to 114% in treatments with extraction residues (Table 3). In comparison to control, the *MLVs* were higher ($> 100\%$) in treatments containing the bark of spruce (10%) and birch (10%), and in treatments with extraction residue of pine (10 or 25%), spruce (10%), and birch (10%).

Higher *MLVs* were obtained in treatments with pine extraction residues (104 and 111%) than with corresponding barks (99 and 65%). In the treatments containing 10% of spruce bark or extraction residue, *MLVs* were over 100% in both treatments. In comparison, higher volumes (25%) of the same material resulted in lower *MLVs* in both treatments (80 and 79%). Nearly equal *MLVs* were obtained in treatments with 10% of birch bark and extraction residue (110 and 106%), while in treatment with 25% of birch extraction residue, *MLV* was higher (96%) than in treatment with unextracted bark (86%).

Table 3. Average germination rate (*AGR* %, mean \pm sd), average root length per plant (*ARLP* mm, mean \pm sd) and Munoo-Liisa vitality index (*MLV* %) of the treatments containing 10 and 25% of bark

or extraction residues of pine spruce or birch. Peat was used as a control treatment. Means in the same column that do not share the same letter, are significantly different according to Tukey's test ($p < 0.05$). (n=6)

Barks and extraction residues	<i>AGR</i> (%)	<i>ARLP</i> (mm)	<i>MLV</i> (%)
Pine bark (10%)	88 ± 12 ab	52 ± 4 abcd	99
Pine bark (25%)	68 ± 15 b	45 ± 4 cd	65
Pine extraction residue (10%)	82 ± 13 ab	59 ± 3 a	104
Pine extraction residue (25%)	88 ± 8 ab	59 ± 3 a	111
Spruce bark (10%)	88 ± 8 ab	56 ± 4 abc	105
Spruce bark (25%)	78 ± 15 ab	47 ± 3 bcd	80
Spruce extraction residue (10%)	87 ± 14 ab	62 ± 10 a	114
Spruce extraction residue (25%)	87 ± 10 ab	42 ± 5 d	79
Birch bark (10%)	88 ± 10 ab	58 ± 5 ab	110
Birch bark (25%)	88 ± 4 ab	45 ± 8 cd	86
Birch extraction residue (10%)	90 ± 6 a	55 ± 8 abc	106
Birch extraction residue (25%)	85 ± 10 ab	52 ± 7 abcd	96

Peat control	88 ± 8 ab	53 ± 6 abcd	100
--------------	-----------	-------------	-----

Obtained results of *AGRs*, *ARLPs* and *MLVs* suggest that most of the studied barks and extraction residues are suitable for constituents of growing media since *MLVs* were above the 70% target value. With pine, *ARLPs* were longer and *MLVs* were higher in extraction residue than with bark, which indicates that growth-hampering compounds were removed in extraction. Results are in line with the previous studies that show that the removal of growth-inhibiting compounds, such as phenolic acids, decrease the phytotoxicity of cork oak (*Quercus suber* L.) bark (Ortega et al., 1996). However, in spruce, hot water extraction probably did not remove enough of the phytotoxic compounds, and thus *ARLPs* were shorter and *MLVs* were lower with a higher volume (25%) of bark or extraction residue. This suggests that spruce bark contains compounds that cause phytotoxic symptoms at higher concentrations. In previous studies, methanol extraction of spruce bark removed, e.g., syringic acid (Popescu et al., 2023) which is also found to be phytotoxic to different plant species (Rob et al., 2020).

The higher volume (25%) of tested bark or extraction residue, except pine extraction residue, led to shorter root lengths and lower *MLVs* compared to a lower volume (10%) of corresponding bark or extraction residue. This suggests that either phytotoxic symptoms occur with higher amounts of bark or extraction residue, or the higher amount weakens the structure of growing media, e.g., porosity. Bark in general is usually composted, aged, or pretreated, e.g., leached or soaked, before using it as a constituent of growing media to reduce immobilization of nitrogen caused by colonization of micro-organisms, to avoid pathogens and weed seeds, and to eliminate problems induced by phytotoxic compounds (Carlile, 2008; Gruda et al., 2009; Hirschler et al., 2022; Sax & Scharenbroch, 2017).

3.3.2 Phytotoxicity of wood bark extracts

Extracts were studied separately to confirm their possible phytotoxicity (Table 4). *AGRs* in treatments containing pine extract (*AGR* 23%) and spruce extract (*AGR* 30%) were lower ($p < 0.05$) than with birch extract (*AGR* 73%) and water control (*AGR* 82%). *ARLPs* in treatments were from 15 to 22 mm, and the differences between the treatments were not statistically significant ($p > 0.05$). The *MLVs* were almost equal in control and in birch bark extract treatments (100 and 96%), whereas the use of pine and spruce extracts decreased *MLVs* (33 and 59%).

Table 4. The average germination rate (*AGR* %, mean \pm sd), average root length per plant (*ARLP* mm, mean \pm sd) and Munoo-Liisa vitality index (*MLV* %) of the treatments containing pine, spruce or birch extracts or tap water as a control treatment. Means in the same column that do not share the same letter are significantly different according to Tukey's test ($p < 0.05$). (n=6)

Extracts	<i>AGR</i> (%)	<i>ARLP</i> (mm)	<i>MLV</i> (%)
Pine extract	23 \pm 19 b	16 \pm 10 a	33
Spruce extract	30 \pm 19 b	22 \pm 4 a	59
Birch extract	73 \pm 18 a	16 \pm 4 a	96
Water control	82 \pm 8 a	15 \pm 3 a	100

Low *MLV* in treatment containing pine extract verified the results obtained in experiments with pine bark and bark extraction residue. The phytotoxicity of pine extracts as well as pine

bark was obvious, whereas pine extraction residue did not inhibit growth, because the phytotoxic compounds were removed via extraction. According to the resulting *MLVs*, spruce extracts were less phytotoxic than pine extracts, even the total phenolic content measured in spruce extract was higher than in pine extract. It is obvious that the total amount of extracted phenolic compounds do not explain the obtained differences in phytotoxicity between the pine, spruce, and birch extracts. The phenolic content and composition of the barks of different tree species varies and, e.g., spruce bark contains certain phenolic compounds such as chlorogenic and syringic acids, which are not found in pine bark (Popescu et al. 2023). Phytotoxic syringic acid, existing in high concentrations in spruce bark (Popescu et al. 2023), is poorly soluble in water (Vilas-Boas et al., 2019), and thus, it was not extracted with hot water extraction used in this study. This also explains why the *MLVs* in spruce bark and extraction residue treatments were nearly equal. Birch extract did not exhibit phytotoxic symptoms, which suggests that extracted compounds were not phytotoxic to plants. This study supports earlier findings of Naasz et al. (2009), who showed that concentrations of phytotoxic compounds such as phenolic acids and terpenes are very low in paper birch (*Betula papyrifera* Marshall) bark.

4. Conclusions

This study focused on exploring the suitability of hot water extracted and spray-dried Scotch pine, Norway spruce and silver birch bark extracts for textile screen-printing application and evaluation of the potential of extraction residue for horticultural growing media as a substitute for peat. The results obtained largely supported the initial hypothesis of hot water extraction and spray-drying being feasible methods for obtaining tannin-containing powder from wood bark. The best yield with the selected extraction conditions for total phenolic content and dry matter was achieved for spruce bark. The extraction yield of birch, on the other hand, was so

low that it was not processed further and was therefore not spray-dried or tested at all. Both spruce and pine produced an equally uniform and strong color in a screen-printing application, and no significant differences in color fastness were observed. Both extracts showed good color fastness in the accelerated lightfastness test. Most of the tested barks and extraction residues were found suitable for growing media constituency in respect of obtained *MLVs* in comparison to the limits of fertilizer products. Especially with pine, extraction removed growth-inhibiting compounds. Phytotoxicity of birch extracts were not obtained, and the lower *MLV* with higher bark content was probably caused by other factors, such as the structural properties of bark. As a conclusion, cascade use of wood bark originating from the northern boreal forest species can create a basis for the development of bio-based colorants and growing media.

CRedit authorship contribution statement

Roosa Helander: Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Methodology, Visualization, Writing - original draft. Salla Leppäkoski: Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Methodology, Visualization, Writing - original draft. Ulla Moilanen: Conceptualization, Formal analysis, Funding acquisition, Methodology, Project administration, Supervision, Writing - original draft, Writing - review & editing. Marika Tossavainen: Conceptualization, Funding acquisition, Methodology, Project administration, Supervision, Writing - review & editing. Päivi Laaksonen: Conceptualization, Data curation, Funding acquisition, Methodology, Project administration, Supervision, Writing - review & editing.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Päivi Vähäjärvi for conducting the monosaccharide analysis, Rykkeri Oy for printing the screen-printed fabric samples and Maarit Julkunen for helping in phytotoxicity tests.

Funding: The European Regional Development Fund (ERDF) is acknowledged for supporting the work by funding the project “Center of competence for bio-based raw materials (BIO-OSAKE)” (Grant A77473)

Submitted manuscript

References

- Affat, S. S. (2021). *Classifications, Advantages, Disadvantages, Toxicity Effects of Natural and Synthetic Dyes: A review*.
- Ajao, O., Benali, M., Faye, A., Li, H., Maillard, D., & Ton-That, M. T. (2021). Multi-product biorefinery system for wood-barks valorization into tannins extracts, lignin-based polyurethane foam and cellulose-based composites: Techno-economic evaluation. *Industrial Crops and Products*, *167*, 113435. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113435>
- Amri, I., Gargouri, S., Hamrouni, L., Hanana, M., Fezzani, T., & Jamoussi, B. (2012). Chemical composition, phytotoxic and antifungal activities of Pinus pinea essential oil. *Journal of Pest Science*, *85*, 199–207. <https://doi.org/10.1007/s10340-012-0419-0>
- Artificial-Weathering-en.pdf*. (n.d.). Retrieved September 5, 2023, from <https://gabriel-chemie.com/storage/Artificial-Weathering-en.pdf>
- Babuka, R., Sujová, A., & Kupčák, V. (2020). Cascade Use of Wood in the Czech Republic. *Forests*, *11*(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/f11060681>
- Bertaud, F., Tapin-Lingua, S., Pizzi, A., Navarrete, P., & Petit-Conil, M. (2012). *DEVELOPMENT OF GREEN ADHESIVES FOR FIBREBOARD MANUFACTURING, USING TANNINS AND LIGNIN FROM PULP MILL RESIDUES*.
- Bianchi, S., Kros拉克ova, I., Janzon, R., Mayer, I., Saake, B., & Pichelin, F. (2015). Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species. *Phytochemistry*, *120*, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2015.10.006>
- Brewer, K., Lottering, R., & Peerbhay, K. (2022). Remote sensing of invasive alien wattle using image texture ratios in the low-lying Midlands of KwaZulu-Natal, South Africa. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, *26*, 100769. <https://doi.org/10.1016/j.rsase.2022.100769>
- Carlile, W. R. (2008). THE USE OF COMPOSTED MATERIALS IN GROWING MEDIA. *Acta Horticulturae*, *779*, 321–328. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2008.779.39>
- Conde, M., Combalia, F., Baquero, G., Ollé, L., & Bacardit, A. (2022). Exploring the feasibility of substituting mimosa tannin for pine bark powder. A LCA perspective. *Cleaner Engineering and Technology*, *7*, 100425. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100425>
- Feng, S., Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M., & Xu, C. (Charles). (2013). Valorization of bark for chemicals and materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *26*, 560–578. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.024>
- Fertilizer Product Act 711/2022 (2022). <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2022/20220711>

- Gaugler, M., & Grigsby, W. J. (2009). Thermal Degradation of Condensed Tannins from Radiata Pine Bark. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29(4), 305–321.
<https://doi.org/10.1080/02773810903165671>
- Giannotas, G., Kamperidou, V., & Barboutis, I. (2021). Tree bark utilization in insulating bio-aggregates: A review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 15(6), 1989–1999.
<https://doi.org/10.1002/bbb.2291>
- Gottsegen, M. (1992). A Suggested Exhibition /Exposure Policy for Works of Art on Paper. *Journal of the International Institute for Conservation: Canadian Group*.
<https://studylib.net/doc/7343724/a-suggested-exhibition--exposure-policy-for-works-of-art-...>
- Gruda, N., Rau, B., & Wright, R. (2009). Laboratory Bioassay and Greenhouse Evaluation of a Pine Tree Substrate Used as a Container Substrate. *European Journal of Horticultural Science*, 74, 73–78.
- Hirschler, O., Osterburg, B., Weimar, H., Glasenapp, S., & Ohmes, M.-F. (2022). Peat replacement in horticultural growing media: Availability of bio-based alternative materials. *Thünen Working Paper*, Article 320334. <https://ideas.repec.org//p/ags/jhimwp/320334.html>
- Jyske, T., Kuroda, K., Keriö, S., Pranovich, A., Linnakoski, R., Hayashi, N., Aoki, D., & Fukushima, K. (2020). Localization of (+)-Catechin in *Picea abies* Phloem: Responses to Wounding and Fungal Inoculation. *Molecules*, 25(12), Article 12.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122952>
- Kellomäki, S., Peltola, H., Nuutinen, T., Korhonen, K. T., & Strandman, H. (2007). Sensitivity of managed boreal forests in Finland to climate change, with implications for adaptive management. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 363(1501), 2339–2349. <https://doi.org/10.1098/rstb.2007.2204>
- Kempainen, K., Siika-aho, M., Pattathil, S., Giovando, S., & Kruus, K. (2014). Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars. *Industrial Crops and Products*, 52, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.009>
- Kilpeläinen, P., Liski, E., & Saranpää, P. (2023). Optimising and scaling up hot water extraction of tannins from Norway spruce and Scots pine bark. *Industrial Crops and Products*, 192, 116089.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116089>
- Kircher, M. (2021). Bioeconomy – present status and future needs of industrial value chains. *New Biotechnology*, 60, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.09.005>
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>

- Lohtander, T., Grande, R., Österberg, M., Laaksonen, P., & Arola, S. (2021). Bioactive Films from Willow Bark Extract and Nanocellulose Double Network Hydrogels. *Frontiers in Chemical Engineering*, 3. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fceng.2021.708170>
- Naasz, R., Caron, J., Legault, J., & Pichette, A. (2009). Efficiency Factors for Bark Substrates: Biostability, Aeration, or Phytotoxicity. *Soil Science Society of America Journal*, 73(3), 780–791. <https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0058>
- Ogunwusi, A. A. (2013). Potentials of Industrial Utilization of Bark. *Journal of Natural Sciences Research*, 3(5), 106.
- Ortega, M. C., Moreno, M. T., Ordovás, J., & Aguado, M. T. (1996). Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. *Scientia Horticulturae*, 66(1), 125–132. [https://doi.org/10.1016/0304-4238\(96\)00900-4](https://doi.org/10.1016/0304-4238(96)00900-4)
- Popescu (Stegarus), D., Frum, A., Dobrea, C., Cristea, R., Gligor, F., Vicas, L., Ionete, R., Sutan, N., & Georgescu, C. (2023). Comparative Antioxidant and Antimicrobial Activities of Several Conifer Needles and Bark Extracts. *Pharmaceutics*, 16(1), 52. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16010052>
- Purushothama, B. (2018). *Handbook of Value Addition Processes for Fabrics*. WOODHEAD PUBLISHING INDIA PVT LTD. <https://dokumen.pub/handbook-of-value-addition-processes-for-fabrics-9789385059445-9789385059926-9385059920.html>
- Raitanen, J.-E., Järvenpää, E., Korpinen, R., Mäkinen, S., Hellström, J., Kilpeläinen, P., Liimatainen, J., Ora, A., Tupasela, T., & Jyske, T. (2020). Tannins of Conifer Bark as Nordic Piquancy—Sustainable Preservative and Aroma? *Molecules*, 25(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/molecules25030567>
- Rasi, S., Kilpeläinen, P., Rasa, K., Korpinen, R., Raitanen, J.-E., Vainio, M., Kitunen, V., Pulkkinen, H., & Jyske, T. (2019). Cascade processing of softwood bark with hot water extraction, pyrolysis and anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 292, 121893. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121893>
- Rather, L. J., Akhter, S., Padder, R. A., Hassan, Q. P., Hussain, M., Khan, M. A., & Mohammad, F. (2017). Colorful and semi durable antioxidant finish of woolen yarn with tannin rich extract of *Acacia nilotica* natural dye. *Dyes and Pigments*, 139, 812–819. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.018>
- Rob, M. M., Hossen, K., Iwasaki, A., Suenaga, K., & Kato-Noguchi, H. (2020). Phytotoxic Activity and Identification of Phytotoxic Substances from *Schumannianthus dichotomus*. *Plants*, 9(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/plants9010102>

- Routa, J., Brännström, H., & Laitila, J. (2020). Effects of storage on dry matter, energy content and amount of extractives in Norway spruce bark. *Biomass and Bioenergy*, *143*, 105821. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105821>
- Sax, M. S., & Scharenbroch, B. C. (2017). Assessing Alternative Organic Amendments as Horticultural Substrates for Growing Trees in Containers¹. *Journal of Environmental Horticulture*, *35*(2), 66–78. <https://doi.org/10.24266/0738-2898-35.2.66>
- SFS-EN ISO 105-B02:2014. (2014). *TEXTILES. TESTS FOR COLOUR FASTNESS. PART B02: COLOUR FASTNESS TO ARTIFICIAL LIGHT: XENON ARC FADING LAMP TEST*. SFS Online.
- SFS-EN 16086-2:2011. (2012) Soil improves and growing media. Determination of plant response. Part 2: Petri dish test using cress. SFS Online.
- Shahid-ul-Islam, Shahid, M., & Mohammad, F. (2013). Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications – a review. *Journal of Cleaner Production*, *57*, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.004>
- Singh, Z., & Chadha, P. (2016). Textile industry and occupational cancer. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, *11*(1), 39. <https://doi.org/10.1186/s12995-016-0128-3>
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, *16*(3), 144–158. <https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144>
- Sirkin, T., & Houten, M. ten. (1994). The cascade chain: A theory and tool for achieving resource sustainability with applications for product design. *Resources, Conservation and Recycling*, *10*(3), 213–276. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90016-7)
- Stunnenberg, P., & Kleinpenning, J. (1993). The Role of Extractive Industries in the Process of Colonization: The Case of Quebracho Exploitation in the Gran Chaco. *Tijdschrift Voor Economische En Sociale Geografie*, *84*(3), 220–229. <https://doi.org/10.1111/j.1467-9663.1993.tb00655.x>
- Vilas-Boas, S. M., Vieira, V., Brandão, P., Alves, R. S., Coutinho, J. A. P., Pinho, S. P., & Ferreira, O. (2019). Solvent and temperature effects on the solubility of syringic, vanillic or veratric acids: Experimental, modeling and solid phase studies. *Journal of Molecular Liquids*, *289*, 111089. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111089>

Yazaki, Y. (2015). Utilization of Flavonoid Compounds from Bark and Wood: A Review. *Natural Product Communications*, 10(3), 1934578X1501000333.
<https://doi.org/10.1177/1934578X1501000333>

Submitted manuscript