

9.3.2021

Hemiselluloosan tehokas hyödyntäminen biojalostuksessa  
A75825

# Tuotteet ksylaanisesta hemiselluloosasta

Ahola Juha, Mikola Marja, Romakkaniemi Idamaria  
Kemiallisen prosessitekniikan yksikkö, Teknillinen tiedekunta, Oulun  
yliopisto, PL 4300, 90014 OULUN YLIOPISTO



*Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma*



Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020



## Sisällysluettelo

1	Johdanto	3
2	Bulkkituotteet	3
2.1	Furfuraali	3
2.2	Etanoli	4
3	Rehut ja ravintolisät	5
3.1	Ksylitoli	5
3.2	Ksylo-oligosakkaridirehut	5
3.3	Ravintolisät	5
4	Korkeanlisäarvon tuotteet	8
4.1	Kalvot ja pinnoitteet	8
4.2	Hydrogeelit	8
4.3	Emulgaattorit	9

# 1 Johdanto

Laajassa mitassa ksylaanisesta hemiselluloosasta valmistettavia kaupallisia tuotteita ovat furfuraali ja ksylitoli. Etanolia ksyloosista on mahdollista valmistaa, vaikkakin glukoosi on pääasiallinen raaka-aine etanolin valmistukseen. Ksyloosista on mahdollista valmistaa butanolia tai maitohappoa biokemiallisin keinoin, mutta tyypillisesti raaka-aineena on glukoosia sisältäviä jätteen kaltaisia sivuvirtoja.

Ksylo-oligosakkarideja käytetään rehulisinä ja yksi ksylo-oligosakkaridivalmiste on saanut uuselintarvikestatuksen Euroopan unionissa, joten nämä ovat potentiaalisia käyttökohteita olemassa olevin ja ilmeisesti kasvavien markkinoiden vuoksi.

Korkean lisäarvon tuotteista emulgaattorit ja hemiselluloosaa sisältävät kalvot ovat lupaavimpia ja ehkä lähimpänä kaupallista sovellutusta. Emulgaattoreina käyttökohteet voivat olla sekä tekniset sovellutukset, kuten emulgaattorit maaleissa, että elintarvike-emulgaattorit esimerkiksi muiden polysakkaridien, kuten guarkumin sijaan. Teknisiltä ominaisuuksiltaan käyttökelpoisia kalvoja voidaan valmistaa muokatuista hemiselluloosista ja seostamalla hemiselluloosaa muiden kalvoja muodostavien materiaalien kanssa. Kaupallista läpimurtoa ei ole kuitenkaan saavutettu. Hemiselluloosan käyttöä hydrogeelien valmistukseen tutkitaan, mutta niiden ominaisuudet eivät ole fossiilisten vastineiden tasolla.

Tässä raportissa on tarkasteltu tarkemmin bulkkituotteista furfuraalia ja etanolia; rehuista ja ravintolisistä ksylitolia ja ksylo-oligosakkarideja sekä korkean lisäarvo tuotteista kalvoja ja pinnoitteita, hydrogeelejä sekä emulgaattoreita.

## 2 Bulkkituotteet

### 2.1 Furfuraali

Furfuraalia valmistetaan pentoosipitoisista biomassajakeista. Merkittävä raaka-ainelähde on maatalousjätteet, kuten bagassi ja maissintähkät. Tyypillisesti furfuraalia on valmistettu näistä biomassoista Quaker Oats -prosessilla ja sen varianteilla sekä Kiinassa käytetyllä panosprosessilla, joissa kaikissa biomassan pentaanit hydrolysoidaan ja dehydratoidaan rikkihappokatalyytin avulla ja reaktori lämmitetään suoralla höyräytöllä. Tällöin saadaan laimea (n. 5 %) furfuraali-pitoinen vesiliuos ja hapan, rikkihappopitoinen kiintoainejäännös. [Zeitsch 2000, Dashtban et al. 2012] Biomassan konvertointiin furfuraaliksi on esitetty autokatalyyttisiä prosesseja, kuten Rosenlew-prosessi [Zeitsch 2000] ja muita

haihtuvien happojen, kuten muurahaishappo ja suolahappo, katalysoimia prosesseja. Ksyloosin ja kylaaniptoisten hydrolysaattien käyttöä furfuraalin tuotantoon on jonkin verran tarkasteltu kirjallisuudessa [Millan et al. 2020, Alonso et al. 2017]. Furfuraalille ei ole spot-hintaa, jolloin hinta-arviot perustuvat harvoin julkistettuihin kahdenvälisiin sopimushintoihin ja tullitilastoihin. Julkisten lähteiden perusteella furfuraalin maailmanmarkkinahinta on vaihdellut välillä 800 - 1600 \$/t. Suuri osa furfuraalista hydrataan furfuryylialkoholiksi. [Zeitsch 2000]. Merkittävimpiä Kiinan ulkopuolisia furfuraalin tuottajia ovat maatalousjätteitä raaka-aineena käyttävät Aurus Speciality Company (Thaimaa), Laxmi Furals Private Limited (Intia), Pennakem LLC (USA) ja Illovo Sugar Africa (Etelä-Afrikka). Euroopan suurin furfuraalin valmistaja on Lenzing AG (Itävalta), joka tuottaa furfuraalia liukosellun valmistuksen sivutuotteena [Lenzing 2020]. Sappi Group kertoo kehittäneensä prosessin furfuraalin valmistamiseksi liukosellun tuotannon sivuvirroista ja suunnittelee sen kaupallistamista [Sappi 2020]. Lisäksi furfuryylialkoholin ja muiden furfuraalijohdannaisien valmistajana TransFurans Chemicals (Belgia) on merkittävä toimija.

## 2.2 Etanoli

Ksyloosia (pentooseja) voidaan fermentoida etanoliksi hiivojen (sienten) tai bakteerien avulla. [Naidua 2018] Ksylaanit tulee hydrolysoida fermentoituviksi monosakkarideiksi kemiallisten ja biokemiallisten käsittelyjen avulla. Entsymaattiseen hydrolyysiin tarvitaan sopiva seos entsyymejä, jotta kylaaniin monimuotoinen rakenne sivuhaaroineen saadaan pilkottua monomeereiksi. [Deutschmann & Dekker 2012] Ksyloosipitoisia hydrolysaatteja voidaan fermentoida etanoliksi yli 80 % saannolla käyttäen muokattua *Zymomonas mobilis* kantaa, muokattua *Saccharomyces cerevisiae* kantaa ja natiivia *Pichia stipitis* kantaa. Tutkimuksessa käytetty *Z. mobilis* ei fermentoinut arabinoosia, mannoosia eikä galaktoosia. Lisäksi on tarkasteltu hemiselluloosahydrolysaattien monosakkaridien ja oligomeerien seoksen fermentoitumista *Spathaspora passalidarum*, *Candida shehatae* ja *Pichia stipitis* kannoilla. Näistä tuloksista voidaan päätellä, että oligomeeritkin fermentoituvat jossain määrin etanoliksi. [DE-FG36-06GO16108, M001 2010] Polttoaine-etanolin hinta Euroopassa on viime aikoina vaihdellut välillä 750 - 1000 \$/t. [Mizik et al. 2020]

## 3 Rehut ja ravintolisät

### 3.1 Ksylitoli

Ksylitoli on laajimmin valmistettu ksylaani pohjainen tuote. Sitä käytetään makeuttajana ja sillä on havaittu kariesta estäviä vaikutuksia. Ksylitoli valmistetaan ksyloosista hydraamalla. Se onkin suosittu ainesosa esim. purukumeissa, hammastahnoissa ja diabetest tuotteissa. Nykyisin ksylitolia valmistetaan valtaosaltaan kemiallisin keinoin metallikatalyytin avulla. [Naidua 2018, Deutschmann & Dekker 2012] Biokemiallisia tuotantotapoja on kehitetty, mutta ne eivät ole laajamittaisessa käytössä. Ksylitolin valmistamiseen on käytetty kohtuullisen puhtaita ksyloosivirtoja. Viime aikoina on tarkasteltu myös epäpuhtaampien virtojen käyttöä erityisesti biokemiallisissa tuotantotavoissa. [Wang et al. 2016, Prabhu et al. 2020] Ksylitolin hinta vaihtelee valmistusmaan ja laadun mukaan. Teollisuuslaatuisen ksylitolin hinta on suuruusluokkaa 3000 \$/t. [Zauba 2018]

### 3.2 Ksylo-oligosakkaridirehut

Markkinoilla on jo joitakin ksylo-oligosakkarideja sisältäviä rehuja tai rehulisiä kanoille ja sioille. Ksylaaniin vaikuttavina on havaittu eläinten kasvun nopeutuvan ja rehunkäytön hyötysuhteen parantuneen. Vaikutusmekanismina on ksylo-oligosakkaridien fermentoituminen eläinten elimistössä lyhytketjuisiksi rasvahapoiksi ja tätä kautta muuntunut ruoansulatuselimistön bakteerikanta. Ksylaaniin käytetään kohtuullisen laajasti ainakin Yhdysvalloissa. [Carvalho et al. 2013, Cho et al. 2020] Yksi tällaisten rehulisten tuottajista on brittiläinen ABVista Ltd.

Ksylaaniin hemiselluloosauutteita on tutkittu myös lehmien rehun osana. Niiden on havaittu parantavan kuitujen hyödyntämistä ruoansulatuksessa. [Herrick et al. 2012]

### 3.3 Ravintolisät

Ksylo-oligosakkaridit eivät hajoa ihmisen ruoansulatuselimistössä. Niitä voidaankin ajatella prebiooteiksi ja liukoisiksi kuiduiksi. Ksylo-oligosakkarideilla on nähty monia etuja, kuten suoliston toiminnan paraneminen ja paksusuolen-syöpäriskin väheneminen; kalsiumin imeytymisen paraneminen ja kariekselta suojaaminen. Ksylo-oligosakkarideja käytetään makeuttajana vähäkaloriseen ruokavalioon tarkoitetuissa tuotteissa. [Carvalho et al. 2013] Prebiootteina

tehokkaimpia ovat 2-5 monomeeriyksikön pituiset oligomeeriketjut. Tuotteen puhtaudella on merkitystä vaikuttavuuteen. Erityisesti uronihappo-jäännöksillä on havaittu olevan negatiivisia vaikutuksia ruoansulatuksessa. [Deutschmann & Dekker 2012] Tyypilliset tuotteet sisältävät alle 10 monomeeriyksikön mittaisia oligomeeriketjuja valtaosan oligosakkarideista ollessa 2-5 monomeeriyksikön mittaisia. [Cano et al. 2020] Ksylo-oligosakkaridin markkinahinta määräytyy sopimushintana. Ravintolaatuista ksylo-oligosakkaridia on saatavilla markkinoilta noin 35-50 \$/kg hintaan. [Focus Technology Co., Ltd 2020]

Ksylo-oligosakkaridit on hyväksytty Euroopan unionissa uuselintarvikkeeksi ksylo-oligosakkaridien muodostamana seoksena, joka on saatu maissintähkistä hydrolyysillä. [Komission asetus 2018/1648]. Päätöksen pohjana on Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen (EFSA) arviointipaneelin [EFSA NDA Panel 2018] arviointi kolmesta Longlive Europe Food Division Ltd:n valmistamasta ksylo-oligosakkaridituotteesta. Taulukossa 1 on esitetty vaadittava kemiallinen koostumus ksylo-oligosakkaridiseokselle uuselintarvikkeena.

Taulukko 1. Uuselintarvikkeen 'ksylo-oligosakkaridit' kemiallinen koostumus. [Komission asetus 2018/1648].

Ominaisuus	Jauhe 1	Jauhe 2	Siirappi
Kosteus (%)	≤ 5,0	≤ 5,0	70–75
Proteiini (g/100 g)	< 0,2		
Tuhka (%)	≤ 0,3		
pH	3,5–5,0		
Hiilihydraattien kokonaispitoisuus (g/100 g)	≥ 97	≥ 95	≥ 70
Ksylo-oligosakkaridien pitoisuus (kuiva-aineesta) (g/100 g)	≥ 95	≥ 70	≥ 70
Muut hiilihydraatit (g/100 g)	2,5–7,5	2–16	1,5–31,5
Monosakkaridit yhteensä (g/100 g)	0–4,5	0–13	0–29
Glukoosi (g/100 g)	0–2	0–5	0–4
Arabinoosi (g/100 g)	0–1,5	0–3	0–10
Ksyloosi (g/100 g)	0–1,0	0–5	0–15
Disakkaridit yhteensä (g/100 g)	27,5–48	25–43	26,5–42,5
Ksylobioosi (XOS DP2) (g/100 g)	25–45	23–40	25–40
Sellobioosi (g/100 g)	2,5–3	2–3	1,5–2,5
Oligosakkaridit yhteensä (g/100 g)	41–77	36–72	32–71
Ksylotrioosi (XOS DP3) (g/100 g)	27–35	18–30	18–30
Ksylotetraoosi (XOS DP4) (g/100 g)	10–20	10–20	8–20
Ksylopentaosi (XOS DP5) (g/100 g)	3–10	5–10	3–10
Ksyloheksaosi (XOS DP6) (g/100 g)	1–5	1–5	1–5
Ksyloheptaosi (XOS DP7) (g/100 g)	0–7	2–7	2–6
Maltodekstriini (g/100 g)	0	20–25	0
Kupari (mg/kg)	< 5,0		
Lyijy (mg/kg)	< 0,5		
Arseeni (mg/kg)	< 0,3		

## 4 Korkeanlisäarvon tuotteet

### 4.1 Kalvot ja pinnoitteet

Yleisimmin ksylaanista voidaan valmistaa kalvoja yhdistettynä muihin materiaaleihin. Ksylaanista on tosin onnistuttu valmistamaan kalvoja myös ilman seosaineita. Hydrofiilinä ksylaanit suojaavat öljyjä ja rasvoja vastaan, mutta voivat läpäistä vettä. Ksylaanikalvoilla on usein matala hapen ja aromiaineiden läpäisevyys. Vedenpitävyyttä ja mekaanista kestävyyttä voidaan parantaa seostamalla ksylaaneja muiden polymeerien, kuten polyvinyylisetaatin kanssa. [Naidua 2018] Kalvon ominaisuuksiin vaikuttavat ksylaanin rakenneominaisuudet, kuten kiteisyys, polymerisointiaste ja substituenttien säännöllisyys. Esimerkiksi liukoisesta arabinoksylaanista valmistetuilla filmeillä murtovenymä on noin viisi kertaa suurempi kuin liukenemattomasta arabinoksylaanista valmistetuilla. Näissä liukoisissa ksylaaneissa on enemmän arabino-sivuketjuja. Yleisesti mitä epäsäännöllisempi ja substitutoituneempi ksylaaniketju on, sitä vähemmän kiteinen materiaali on ja kalvonmuodostus on todennäköisempää. Esimerkiksi asetyyli- ja metyyli-glukuroni-happoryhmien irtoaminen kadottaa ominaisuudet kalvon muodostumiselle. Pehmentiminä käytettävillä sorbitolilla, ksylitolilla ja glyserolilla voidaan parantaa kalvon joustavuutta. [Faryar 2019] Lisäksi on valmistettu kalvoja ksylaani-nanoselluloosa ja ksylaani-kitosaani -seoksista. Ksylaania on myöskin karboksymetyloitu karboksymetyyliksylaaniksi (CMX) ja tästä on valmistettu kalvoja. [Naidua 2018] Kalvojen tapaan ksylaanipohjaista hemiselluloosaa on tutkittu paperipinnoitteen raaka-aineeksi. Muokkaus voidaan tehdä ristosilloittajilla esimerkiksi saman kaltaisilla menetelmillä, joita on käytetty tärkkelykselle. [Farhat 2017]

### 4.2 Hydrogeelit

Hydrogeelit ovat ristosilloitettua polymeeriverkkoa, joka voi absorboida vettä huomattavan määrän kuivamassansa nähden. Monia ksylaanipohjaisia hydrogeelejä on syntetisoitu ja havaittu ne teknisesti käyttökelpoisiksi useisiin sovellutuskohteisiin lääkeaineiden kantajista raskasmetallien poistoon vesistä. [Naidua 2018] Erilaisia monomeereja on käytetty hydrogeelien muodostamiseksi hemiselluloosista mm. akryylihappoa, maleiinihappoa ja metakryylihappoa. Näistä akryylihappoa on laajasti käytetty syntetisoimisessa ja se on havaittu tehokkaaksi hydrogeelien muodostajaksi. Ristosilloittajina on käytetty akryyliamideja ja tioleja. [Hu et al. 2018] Pahimanolis et al. [2015] ovat esittäneet yhden metodin tioli-alkeeni reaktion hyödyntämisestä ksylaanien ristosilloituksessa.



### 4.3 Emulgaattorit

Hemiselluloosauutteita voidaan käyttää emulgaattoreina. Koivusta uutetun glukuronoksyalaanin on havaittu pitävän alkydihartsin-veden seoksen stabiilina ainakin kuukauden ajan. Siten sitä on mahdollista käyttää emulgaattorina alkydimaaleissa. [Mikkonen et al. 2019] Hemiselluloosat yleisesti muodostavat emulsion, jossa vesi on jatkuvana faasina. Hemiselluloosan käyttöä rajoittaa niiden herkkyys mikrobikontaminaatioille ja hapettumiselle. Hemiselluloosan stabiilisuutta voidaan lisätä modifioinneilla, kuten asetyloinnilla, metyloinnilla tai karboksimeyloinnilla. Myös ristisilloitusta on käytetty emulgaattorien valmistuksessa hemiselluloosasta. Modifioimaton ksylaani on emulgointi-ominaisuuksiltaan verrattavissa polyoksietyleenisorbitaanimonolauraattiin (Tween 20, E432), joka on kaupallinen emulgaattori. [Olorunsola 2018]

# Lähdeluettelo

- Alonso DM, Hakim SH, Zhou S, Won W, Hosseinaei O, Tao J, Garcia-Negron V, Motagamwala AH, Mellmer MA, Huang K, Houtman CJ, Labbé N, Harper DP, Maravelias CT, Runge T, Dumesic JA (2017) Increasing the revenue from lignocellulosic biomass: Maximizing feedstock utilization. *Sci. Adv.* 3: e1603301
- Cano ME, Alberto García-Martin A, Morales PC, Wojtusik M, Santos VE, Kovensky J, Ladero M (2020) Production of Oligosaccharides from Agrofood Wastes. *Fermentation* 6, 31
- Carvalho AFA, de Oliva Neto P, Da Silva DF, Pastore GM (2012) Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis. *Food Research International* 51 (1), 75-85
- Cho HM, Gonzalez-Ortiz G, Melo-Duran D, Heo JM, Cordero G, Bedford MR & Kim JC (2020) Stimbioticsupplementation improved performance and reduced inflammatory response via stimulating fiber fermentingmicrobiomein weaner pigs housed in a poor sanitary environment and fed an antibiotic-free low zinc oxide diet. *PLoSONE* 15 (11): e0240264. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0240264>
- Dashtban M, Gilbert A & Fatehi P (2012) Production of furfural: Overview and challenges. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* 4, 44
- Deutschmann R & Dekker RFH (2012) From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research. *Biotechnology Advances* 30, 1627–1640
- DE-FG36-06GO16108, M001 (2010) Value prior to pulping, final report. October 8, 2010
- EFSA NDA Panel (EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies), Turck D, Bresson J-L, Burlingame B, Dean T, Fairweather-Tait S, Heinson M, Hirsch-Ernst KI, Mangelsdorf I, McArdle HJ, Naska A, Neuhäuser-Berthold M, Nowicka G, Pentieva K, Sanz Y, Siani A, Sjödin A, Stern M, Tome D, Vinceti M, Willatts P, Engel K-H, Marchelli R, Pöting A, Poulsen M, Schlatter JR, Turla E and van Loveren H (2018) Scientific opinion on the safety of xylo-oligosaccharides (XOS) as a novel food pursuant to Regulation (EU) 2015/2283. *EFSA Journal* 2018;16(7):5361, 20 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5361>
- Farhat W, Vendittia R, Quicka A, Tahab M, Mignardb N, Becquartb F & Ayouba A (2017) Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. *Industrial Crops & Products* 107, 370–377

Faryar R (2019) Conversion of xylan into value-added products. Doctoral dissertation, Lund, Sweden: Division of Biotechnology, Lund University

Gómez Millán G, Bangalore Ashok RP, Oinas P, Llorca J & Sixta H (2020). Furfural production from xylose and birch hydrolysate liquor in a biphasic system and techno-economic analysis. *Biomass Conv. Bioref.* <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00702-4>

Focus Technology Co., Ltd (2020) Made in China < <https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Xylooligosaccharide.html> >  
Viitattu 10.10.2020

Herrick KJ, Hippen AR, Kalscheur KF, Anderson JL, Ranathunga SD, Patton RS & Abdullah M (2012) Lactation performance and digestibility of forages and diets in dairy cows fed a hemicellulose extract. *J. Dairy Sci.* 95:3342–3353

Hu LS, Du MH & Zhang JP (2018). Hemicellulose-Based Hydrogels Present Status and Application Prospects: A Brief Review. *Open Journal of Forestry*, 8, 15-28.

KOMISSION TÄYTÄNTÖÖNPANOASETUS (EU) 2018/1648 luvan antamisesta ksylo-oligosakkaridien saattamiseksi markkinoille uuselintarvikkeena Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EU) 2015/2283 mukaisesti ja komission täytäntöönpanoasetuksen (EU) 2017/2470 muuttamisesta.

Lenzing (2020) LENZING™ for Biorefinery Products < <https://lenzingindustrial.com/Application/the-lenzing-biorefinery> > Viitattu 10.10.2020

Mikkonen KS, Kirjoranta S, Xu C, Hemming J, Pranovich A, Bhattarai M, Peltonen L, Kilpeläinen P, Maina N, Tenkanena M, Lehtonen M & Willför S (2019) Environmentally-compatible alkyd paints stabilized by wood hemicelluloses. *Industrial Crops & Products* 133, 212–22

Mizik T, Nagy L, Gabnai Z & Bai A (2020) The Major Driving Forces of the EU and US Ethanol Markets with Special Attention Paid to the COVID-19 Pandemic. *Energies* 13, 5614

Naidua DS, Hlangothib SP & John MJ (2018) Bio-based products from xylan: A review. *Carbohydrate Polymers* 179, 28–41

Olorunsola EO, Akpabio EI, Adedokun MO & Ajibola DO (2018) Emulsifying Properties of Hemicelluloses. In: Karakuş S (Eds.) *Science and Technology Behind Nanoemulsions*. IntechOpen ISBN: 978-1-78923-571-5.

Pahimanolis N, Kilpeläinen P, Master E, Ilvesniemi H & Seppälä J (2015) Novel thiol- amine- and amino acid functional xylan derivatives synthesized by thiol–ene reaction. *Carbohydrate Polymers* 131, 392–398

Prabhu AA, Bosakornranut E, Amraoui Y, Agrawal D, Coulon F, Vivekanand V, Kumar Thakur V & Kumar V (2020) Enhanced xylitol production using non-detoxified xylose rich pre-hydrolysate from sugarcane bagasse by newly isolated *Pichia fermentans*. *Biotechnol Biofuels* 13,209

Sappi (2020) Furfural < <https://www.sappi.com/furfural> > Viitattu 10.10.2020

Singh RD, Banerjee J & Aroran A (2015) Prebiotic potential of oligosaccharides: A focus on xylan derived oligosaccharides. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre* 5, 19–30

Wang H, Li L, Zhang L, An J, Cheng H & Deng Z (2016) Xylitol production from waste xylose mother liquor containing miscellaneous sugars and inhibitors: one-pot biotransformation by *Candida tropicalis* and recombinant *Bacillus subtilis*. *Microb Cell Fact* 15, 82

Zauba (2018) Import Export Data of India < [https://www.zauba.com/import-XYLITOL/hs-code-2905-hs-code.html#google\\_vignette](https://www.zauba.com/import-XYLITOL/hs-code-2905-hs-code.html#google_vignette) > Viitattu 10.10.2020