



1918

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
TARTU KOLLEDŽ

SÄÄSTVA TEHNOLOOGIA ÕPPETOOL

KASEKOOREST TÖKATI AJAMINE JA SELLE VÕIMALIKUD KASUTUSALAD

MAKING BIRCH BARK TAR AND ITS POSSIBLE USES

EAKI02/09

Magistritöö
keskkonnatehnika erialal
spetsialiseerumisega materjalide taaskasutusele ja ettevõtte juhtimisele

Üliõpilane: Jaana Salum

Juhendaja: Margus Lopp

Tartu 2014

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.
Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite
tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt
pärinevad andmed on viidatud.

..... (töö autori allkiri ja kuupäev)

Üliõpilase kood:

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

..... (juhendaja allkiri ja kuupäev)

Kaitsmisele lubatud: (kuupäev)

Kaitsmiskomisjoni esimees: (allkiri)

Tartu College of Tallinn University of Technology Puiestee 78, Tartu 51008		Abstract of Master's Thesis	
Author: Salum, J.		Specialty: Environmental Engineering / Materials Recycling	
Title: Making birch bark tar and its possible uses			
Pages: 51	Figures: 8	Tables: 10	Appendixes: 6
Number of volumes: 2 Volume title: Kasekoorest tõkati ajamine ja selle võimalikud kasutusalaad Place and date: Tartu 2014 Language: estonian			
<p>Making tar out of birch bark through destructive dry distillation was performed in a laboratory-scale system. The aim was to find out the best conditions which would produce maximum amount of tar. Experiments have been conducted using ordinary chemistry devices of a chemistry laboratory. Detailed description of all experiments are provided in the text. The largest quantity of tar – 29% mass fraction – was gained from the last setting: metal vessel heated by round oven above 360°C. Tar samples were analysed with GC/MS instrument. Results from GC/MS and descriptions of experiments are valuable for further research.</p> <p>Test results showed that birch bark tar is suitable as wood preservative because wood absorbs well aliphatic compounds of the tar. Another industrially important component of the tar is the fraction of phenols which is also present in birch bark. The phenolic compounds of tar serve as biocides. Although, more detailed studies are needed for testing tar as a wood preservative and for comparison it with the other preservatives. Additionally, the phenols of the tar can be used to replace phenol fraction in phenol-formaldehyde resins.</p> <p>Historically birch bark tar is also known to have healing properties because of one of the substantial amount of betulin – it is found to be effective against tumors and has an ability to treat skin irritations. Tar could be processed into soaps and salves.</p> <p>The aim of the thesis work was also to produce glue out of birch bark tar by means of further heating - this method has been known for over thousands of years. Further testing is needed to find out the method to get good quality birch bark glue.</p> <p>Making birch bark tar is industrially attractive because birch bark is available as a by-product in wood industries and is not used at its full capacity.</p>			
Keywords: birch bark, tar, glue, wood preservative, phenol, dry distillation			

SISUKORD

SISSEJUHATUS	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1. Toht ja tökat	8
1.1.1. Tõrva kasutused	9
1.1.2. Tõrvaajamise tehnoloogia	9
1.2. Kasekoore ekstraheerimine ja eraldatud ained ning nende kasutamine	12
1.3. Kasekoorest fenoolsete ühendite saamine	14
1.4. Kasetõrv liimina	14
2. TÖÖ EESMÄRK JA ÜLESANDED	15
3. MATERJAL JA METOODIKA	16
4. TULEMUSED	17
4.1. Esimesed katsed autoklaav-reaktoritega	17
4.2. Utmine 1	20
4.3. Utmine 2	22
4.4. Utmine klaaskolonnis	23
4.5. Utmine metallreaktoris	24
4.6. GC/MS analüüsid	26
4.7. Liimi valmistamine	26
5. ARUTELU	28
5.1. Võimalikud kasutusalaad	30
5.2. Liim vineeri valmistamiseks	30
KOKKUVÕTE	32
KASUTATUD KIRJANDUS	35
LISAD	39
Lisa 1. Tõrvatootmiseseade – vertikaalne tsirkulatsiooni retort	40
Lisa 2. Tõrva tootmise tehnoloogiline skeem	42
Lisa 3. Tõkatiproovide GC/MS analüüsitulemused	43
Lisa 4. Katsemeetod F7 + F7.1	49
Lisa 5. Tõkatiproovide aineklassid	50
Lisa 6. Tõkati koostisainete keemistemperatuurid	51

SISSEJUHATUS

Suur vene keemik Mendelejev on kirjutanud: "Metsa keemilised produktid kujutavad endast hindamatuid aardeid Venemaale." Just looduslike ühendite keemia ongi pakkunud viimasel ajal huvi paljudele teadlastele, kuna seni kasutusel olnud ressursid hakkavad ammendumas ning vihjeid probleemsete teemade lahendamiseks võib leida ka rahvapärimestest ja legendidest. Eesti rahvapärimestes on kase kohta kasutatud nimetust kui "andja puu": mitmed ilusad laulud, luuletused ja lood on pühendatud kasele – just tema mitmekülgse kasulikkuse pärast. Kase koore keemilise koostise uurimine on huvipakkuv juba selle tõttu, et isegi aastaid metsa all kõdunenud puu koor on puutumata mädandavatest bakteritest ja seentest.

Tehnoloogilisest ja majanduslikust vaatepunktist on kask tähtis kaubanduspuu puidu- ja paberitööstuses. Tootmises tekkiv kasekoor on hetkel jääkprodukt, mida põletatakse peamiselt tööstusettevõtete endi katlamajades lisaenergia tootmiseks. Seega ei kvalifitseeru kasekoor jäätmeks, kuna seda kasutatakse energia tootmiseks ja seeläbi on tegemist materjali taaskasutusega. Kasekoor ongi hea kütus: ta on madala süttimistemperatuuriga ja kõrge kütteväärtusega. Seejuures on tema kütteväärtus ca 30% suurem kui kasepuidul endal (kasepuidul 6,8 MJ/kg ja kasekoorel 9,4 MJ/kg, 50% niiskusesisalduse juures) [1]. Kasekoore negatiivseks küljeks on põletamisel tekkiv tahm, mis võib ummistada korstnaid ja filtreid. Otepääl asuvas kasevineeritehases (tootmismahuga täisvõimsusel 50 000 m³) tekib kasekoort umbes 30 000 m³ aastas. Kuna tootmises tekkiv kasekoore jääk sisaldab kive ja muid võõrkehi, siis ei vasta see kütetoormeale esitatud nõuetele, mistõttu kasutatakse seda konkreetset jäädet hetkel pigem multšina ja täiteainena. Soomes, kus puidutöötlemise ja tselluloositootmise mahud on suuremad, tekib aastas kasetohtu ligi 200 000 tonni [2].

Eelpoolmainitud kasekoore märkimisväärsed kogused aga ka tema unikaalsed omadused ärgitavad otsima sellele paremaid tööstuslikke kasutusalasid.

Juba aastatuhandeid tagasi on kasekoort kasutatud tõkati (kasekoore tõrva nimetatakse tõkatiks) ajamiseks. Tõrva valmistamist on erinevates kirjutistes nimetatud kord "keetmiseks", siis jälle "põletamiseks"; sisuliselt on tegu utmisprotsessiga. Käesolevas magistritöös eelistab autor kasutada ajaloolist terminit „tõrva ajamine”. Aastatel 370-285 e.m.a. kirjeldas Teophrastius puude söestumist ja nendest eralduvat tõrva. Tõrv on aine, mida saadakse puidu pürolüüsil. Tõrv on tõenäoliselt vanim inimese poolt valmistatud poolsünteetiline materjal, mida juba neandertallased on kasutanud tööriistade parendamiseks.

Tõrva on aetud nii okas- (mänd, kuusk, kadakas) kui lehtpuust (saar, kask). Kõige rohkem on tõrva aetud siiski männipuust. Tõrva tootmine nii väiksemates taludes kui ka tööstuslikult on olnud levinud ka Eesti aladel, kus seda on isegi rauast suuremas mahus toodetud ja müüdud. Tõrva on kasutatud laialdaselt ka puidukaitsevahendina (impregneerimisainena), liimina, määrdena, ravimina ja paljudel muudel eesmärkidel.

Kirjalikest allikatest on teada, et eestlastel oli muinasaja lõpul arvukalt merekõlblikke laevu, seega pidi tõrvatarve siin olema üpriski suur [3]. Tõenäoliselt oli kasutatud tõrv valmistatud Eestis, sest eeldused tõrva kohapealseks valmistamiseks olid head.

Tänapäeval, mil üha populaarsemaks on muutumas puidust ökoehitised, sobib tõrv hästi kimm-, sindel- ja laudkatuste ning hoonete seinte katmiseks, nii puidukaitselistel kui ka dekoratiivsetel eesmärkidel. Tõrv sobib ka kivi- ja maapinnaga kontaktis olevate puiduosade (talade otsad, seinte alumised palgikorrad ja maasse ulatuvate postide otsad) kaitseks. [4]

Kasetõrvale pakub konkurentsi männitõrv. Viimase miinuseks on toorme kättesaadavus: nimelt kasutatakse parema kvaliteedi saamiseks tõrva toormena vaigurikkaid männikände (mis on 20-30 aastat kuivanud pärast metsa raiumist) ja männitüvede alumisi osi [4]. Kändudest ja juurtest saadakse männitõrva kuni 90%. Männitõrva ajamisel saab kasutada ka männitüvesid, kuid saadav tõrvakogus on ainult 10% ja kasutatav toore on väga kallis [5]. Tõrva ajamiseks peab männipuit olema hakitud väikesteks tükkideks (umbes 15-25 cm pikkusteks ja 5 cm paksusteks) [4]. Kasetõrva toormaterjal tekib aga kasetselluloosi- ja kasevineeritehastes kõrvalproduktina. Üha suurenevate raiemahtude tõttu pole kasetõrva puhul toorainepuudust karta ja tõkati ajamiseks sobiva suurusega tükid tekivad tootmisprotsessi käigus, vajamata täiendavat töötlemist.

Tõkati laiem kasutus eeldab vaid täiendavate katsetuste läbiviimist tema puidukaitseliste omaduste võrdlemiseks teiste kasutusesolevate looduslike kaitsevahenditega.

Käesolevas töös keskendutakse kasekoorest tõkati ajamise efektiivseima meetodi leidmisele. Efektiivsus antud juhul tähendab suurima võimaliku tõkatikoguse saamist. Katsetused on läbi viidud laboritingimustes kasutades olemasolevaid ja spetsiaalselt valmistatud laboriseadmeid. Sobiva protsessi tingimuste leidmine oli aeganõudev protsess – mitmed esialgsed katsed nurjusid ning ei andnud soovitud tulemusi, samuti puudus spetsiaalne pürolüüsiseade. Katsete läbiviimiseks sobivate tingimuste leidmisel ei saanud tugineda täpselt üheleegi konkreetsele katsekirjeldusele, kuna seni on laboritingimustes sellisel viisil proovinud tõkati valmistada vaid üksikud arheoloogid, kelle töö peamiseks eesmärgiks on tõkatileidude tuvastamine ja tõestamine ning katse kirjeldused on olnud väga üldsõnalised. Rohkem on uuritud kasekoore komponentide eraldamismeetodeid kaasates kemikaale ning keerulisi tehnoloogiaid. Töö autori jaoks on aga just huvipakkuv muistse tehnoloogia kasutamise võimalikkus ja sobivus tänapäevases kontekstis, mil taas pööratakse lihtsamate tootmisviiside poole, mis ei oleks energiamahukad ja kulukad.

Siiski tasub mainimist ainus antud teemaga kõige enam haakuv Eestis läbiviidud uurimus suusatõrvade keemiliste ja füüsikaliste omaduste analüüsi kohta [5], kus uuriti tõrvatootmisel saadava männitõrva kvaliteeti suusamäärdena ning selle võimalikku tootmiskahtu. Kõnealune töö sisaldab lihtsat tõrvatootmiseadme joonist, mis on reprodutseeritud ka antud magistr töö lisas (lisa 1) ja mis andis kasulikku teavet ka käeoleva töö tegemisel. Samuti asub lisa (lisa 2) tõrvatootmise tehnoloogiline skeem.

Laboris läbiviidud katsed viidi läbi erinevate purustatud ja jahvatatud kasekoore fraktsioonidega, kuid kuna erinevatest fraktsioonidest saadud tõkatiproovid suurt ei erinenud, siis sellele edaspidi tähelepanu ei omistatud.

Autori jaoks oli huviäratav leid ka see, et tōkatit on aastatuhandeid tagasi kasutatud liimina. Sellega on liimitud tōriistu ning savipotte. Seega vōiks kaseliim leida ka tōnapāeval kasutust. Autori esialgse idee kohaselt vōiks valmistada 100% kasesisaldusega vineeri, kus kasespoonid liimitakse omavahel kokku kasetōkatist valmistatud liimiga. Eestis on tōöstusliku huvi tōttu enam uurimisel olnud pōlevkiviōlist saadavad komponendid ja neist valmistatud vaigud.

Magistritōō pāevakajalisust tōendab hiljuti ilmunud lühike artikkel Soomes asuva Pōhja-Euroopa suurima tehnilise uuringukeskuse VTT poolt, kus mainitakse kasekoorel pōhinevate toodete vōimalikku tootmise tasuvust Soomes. [6]

Kāesoleva tōō esimeses peatūkis antakse ũlevaade tōrvaajamise ajalooist ning on kirjeldatud tōrvaajamise tehnoloogiast, mille pōhjal saab tuua paralleele autori poolt lābiviidud tehnoloogiast ũlesehitusega. Kuigi tōrva all on rohkem mōeldud mānnitōrva, vōib siiski laiendada mānnitōrva ajamise tehnoloogiast ka teistele tōrvadele, sh kasetōrvale. Lisaks on teemaks tōnapāevased kasekoore keemiliste koostisosade kasutusvōimalused ning fenoolide eraldamisvōimalused.

Jārgnevates peatūkkides kirjeldatakse tōkati ajamise erinevaid katsemetodeid koos saadud mōōtetulemustega, lisatud on fotod katseseadmetest parema ettekujutuse saamiseks.

Viimaseks arutletakse leitud kirjanduse andmete ning katsetel saadud tulemuste ũle ning tehakse tōpsemaid ettepanekuid tōnapāeval tōöstusliku tōkatitootmise alustamiseks.

Tōō lisas (lisa 3) on toodud tōkati analũisi tulemused.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Kasekoor koosneb välisest kihist (toht) ja sisemisest kihist (niin). Umbes 80% kasekoorest moodustab niin, mis sisaldab kuni 10% parkainet – täpsemalt veeslahustuvaid polüfenoole [7]. Niines toimub toitainete edasikandmine. Kasekoores sisalduv orgaaniline ühend betuliin, mida on kuni 30% koore kuivkaalust, teeb kasekoore unikaalseks selle ühendi allikaks [8],[9]. Betuliinikristallid, mis sisalduvad korgikoe rakkudes, annavad kasekoore väliskihile valge värvuse. Tohus sisaldub ka rasvhapetega seotud naturaalne polümeer suberiin, mis täidab koore kaitsemehhanismi ülesannet (sisaldus kuni 30%, olenevalt liigist).

1.1. Toht ja tökat

Kasetoht on koore surnud, sitke ja nahkjase osa, mis laseb tüvel jämedamaks kasvada. Toht on õhu- ja vedelikukindel ning samuti halb soojus- ja elektri juht. Toht on poole kergem kui vesi (520 kg/m³).

Tohu füüsikalisi omadusi on põhjarahvad ammusest aegadest ära kasutanud [10]. Tohupalakaid laoti katusteks või mätas- ja laudkatuse aluskihiks; neist meisterdati tohuonne; punuti jalavarje (viisud, säärikud), anumaid (märsid, torbikud, koguni keedunõud); tohus on küpsetatud kakkusid ja kala (tohukala); et niiskus ei pääseks jalga vaevama, pandi tohukiht saapa talla vahele (kriuksuga saapad). Märgumatu tohuga kaeti paate ja seda kasutati võrgupüügil ujukitena (pullud), võrgukivid mässiti tohuribaga vitserõngasse.

Tõrva ajamine on vana kunst, mille meie ajaarvamise algul Läänemere äärde jõudnud soomesugu rahvad õppisid tõenäoliselt baltlastelt. Balti keeltest on laenatud ka sõna tõrv (leedu derva, läti darva) [11]. Tohust utmise teel saadav tökat kuulub rahvameditsiini ravimite varasalve ja hiljem on seda kasutatud haavu raviva Višnevski salvi koostises [10].

Tõrvaajamine oli tähtis elatusala Soomes ja Rootsis ning alates 16. sajandi lõpust ka oluline eksporditükk. Eestis põletati tõrva peamiselt oma tarbeks ning vähesel määral ka kohalikuks müügiks – eelkõige vahetuskaubaks. Tõrva müümisel esines aga ka võltsimisi – tõrva koguse visuaalseks suurendamiseks segati selle hulka nt sõnnikut, vett, tuhka vms. Eesti tõrvatööstuse õitseajaks oli I maailmasõja-järgne periood, mil erinevate toodete, sh tõrva, import oli katkenud. Olukorra stabiliseerudes aga ilmnes, et soodsam on siiski tõrva sisse vedada, kui seda suhteliselt algelisel moel kohapeal toota. Tõrvavabrikutega kaasnes ka suur tulekahjuoht ning Eesti ajakirjanduse analüütilisest bibliograafiast võib leida mitmeid teadaolevaid põlenguid maailmasõdade vahelisest ajajärgust. [12]

Koduse tõrvaajamise oskused häabusid aga II maailmasõja lõpus, mil kogu senine ühiskonnakorraldus muutus radikaalselt. 1950. aastatel tõrjus puutõrva lõplikult välja põlevkivitõrv. Tõrvapõletamisoskuste taaselustamine algas 1990ndate aastate alguses. Tänapäeval põletatakse Eestis kvaliteetset tõrva juba mitmel pool (Saaremaal Lümandas ja

Põlvamaal Rasinas). Kindlasti võiks seda märgatavalt rohkem teha, kuid selleks, et tekiks suurem nõudlus, tuleks tõrva häid omadusi edasiselt uurida ja erinevaid kasutamisevõimalusi veelgi agaramalt propageerida. [12]

1.1.1. Tõrva kasutused

Enne kasutamist aeti tõrv soojaks, et see puitu paremini kataks. Vahel hoiti tõrvatud asju sel eesmärgil ka kuuma päikese käes.

Tõrva tarvitati puidu mädanemise vastu. Igal aastal tõmmati kuuma puutõrvaga üle rautamata vankrirattad ja reejalased, et muuta neid vastupidavamaks. Tõrvati pilbas- ja laastkatuseid ning alumisi seinapalke, samuti maasse ulatuvaid aiapostide otsi, suuski jpm. Eriti rohkesti kulus tõrva mererannal ja suuremate siseveekogude ääres, kus sellega immutati paate, laevu, köisi ja kalavõrke. Saartel tõrvati ka riidest jalanõude – pättide tallad. Rannarootslased ütlesid: “Kõike, mis sa teed – tõrva!”[12]

Nahkesemete, tavaliselt pastelde ja hobuserakmete määrimiseks mõeldud tõrvale lisati searasva, sest puhas tõrv tegi naha rabedaks ning koorus kergesti maha. Searasvaga segatud tõrva kasutati ka ratta- ja saapamäärdeks.

Tõrv oli ka hinnatud rahvameditsiini ravim, mis pidi aitama üheksa haiguse vastu. Sellega võiti haudunud varbavahesid, lõhenenud sääri ja külmavõetud kohti, samuti arvati tõrvast abi saavat nahahaiguste ja liigesevalu korral. Isegi valutavale hambale tilgutati männitõrva. Mõnikord määriti sääri tõrvaga ka parmude ja madude peletamiseks. Usuti, et ussid pelgavad tõrva lõhna ja hoiavad selle järele lõhnavatest inimestest ning majadest eemale. Palju ei tohtinud tõrva siiski korraga naha peale määrada, sest nahk võis maha tulla. [12]

Saaremaal suitsetati rabanduse saanu nina all tõrvasuitsu ja inimene hakanudki toibuma. Leili viskamisel pandi vette veidi tõrva, siis oli saunas kergem hingata ja hingamisteede haigused taandusid. Tõrvaga raviti ka tiisikusehaigeid. [12]

Parimaid luiske olevat saadud tõrva ja liiva segust [13]. Seepidele lisati samuti tõrva või vaiku: tõrvaseep arvati ära hoidvat nahahaigusi [14]. Suviti kasutati tühje tõrvaseid tünne ka kärbspüümisena: tünn toodi tuppa vanal kuul, sest usuti, et siis jääb rohkem kärbeid püümisesse [12]. Jaaniõhtuti lõõmas tõrvatünn kõrgel pika ridva otsas, andes nii valgust kui ka paksu suitsu [12].

1.1.2. Tõrvaajamise tehnoloogia

Eestis on tõrva põletatud peamiselt kolmel moel: tõrvaaukudes ehk -haudades, kummuli keeratud pajas ning erilistes tõrvaahjudes. Kõige arhailisemad olid tõrvahaudad. Need olid saviliivasesse maasse, tavaliselt künkasse kaevatud võrdlemisi madalad lehtrikujulised augud, mis täideti püstiasetatud tõrvastega (kännud, tõrvased tüveotsad) ning süüdati pealtnuult põlema. Kui kannud olid intensiivselt põlema hakanud, kaeti auk pealt

mätastega. Mõne uurija arvates võidi auk enne mätastega kinni katta ja süüdata alles hiljem selleks jäetud avadest. Niimoodi on toimitud ka näiteks Soomes. Augus tekkis suur kuumus, mille mõjul toimus utmine ning kännud ajasid tõrva välja. Lehtrikujulise haa põhi oli savitatud ja kõvaks tambitud või paekividega vooderdatud. Haa allosas oli auk, selle põhjast lähtus (tavaliselt puidust) renn, mille kaudu tõrv kogumisanumasse valgus. Aukudes põletades läks aga hulk tõrva kaotsi. [12]

Tihti aeti oma tarbeks väikesi tõrvakoguseid kummuli keeratud paja all. Sellisel juhul tõrvapuid ei põletatud, vaid kuumutati paja peale tehtud tulega. Vana pada topiti tihedalt käesid (paari sõrme jämedused pilpad lõhutud kändudest) täis ning asetati kummuli laudadest või kivist põhjale. Alla sobis lapik kivi, võimaluse korral kasutati paekivi. Kivi keskele raiuti auk, mille ümbrus õõnestati lohukujuliselt või raiuti kivisse augu suunas jooksvad kiiretaolised sooned. Augu kaudu voolas tõrv kivi all olevasse anumasse (või renni, mis viis tõrvakogumise anumani). Et tõrvapuud tulega kokku ei puutuks, savitati paja servad hoolikalt kinni. Tihti kaeti savi ka veel liivakorraga ning kui savi kütmise ajal pragunes, raputati kohe liiva peale. Seejärel seati paja ümber puud püsti ja süüdati põlema või tehti tuli paja põhja peale. [12]

Suuri tõrvakoguseid aeti vastavates ahjudes. Tõrvaahje on valmistatud nii kividest (paas, graniit, tellis), savist kui ka miinikeredest ja laevakateldest (need müüriti kiviahjude sisse). Paekiviahje on peetud paremateks, sest usuti, et raudkiviahi läheb liiga kuumaks ja kared võivad kõrbema minna. Hilisemal ajal ehitati tõrvaahi tellistest, Kagu-Eestis ka savist. Raudkatlad ja miinikered on kõige hilisemad ning on olnud kasutusel neis paikades, kus tõrvapõletamine oli elatusala, näiteks Hiiumaal. Raudkatel on õhukindlam, kuumeneb kiiremini ja nõuab vähem kütet. Siiski ei pruukinud suur katel olla ökonoomsem kui pada ja lihtne tõrvaahi: suures katlas ei saanud tõrvakad ühtlaselt kuumust, katla keskosas paiknenud kared võisid jääda tooreks ning tõrv neist välja imbumata [15]. Ka tänapäeval põletatakse kodusel viisil tõrva sageli vanades raudkateldes, bensiinivaatides jms. [12]

Tõkatit aeti enamasti kummulikeeratud pajas ja seda valmistati korraga vähem kui tõrva. Vana kase tohust sai rohkem ja paremat tõkatit (nagu vana männi kännust sai paremat tõrva). Kõige paremat tõkatit sai vanade mahalangenud kaskede pehastunud koorest. 1958. aastal Torma vallas üles kirjutatud teate kohaselt kippunud noortest kaskedest ja värskest tohust aetud tõkat saabaste külge kinni jääma – seda olnud raske nahale laiali määrada – ning nahka praguliseks tegema. Seevastu vanast pehastunud tohust aetud tõkatiga määratud saapad olevat läikinud nagu peeglid ega võtnud ka vett külge. [12]

Tõkati ajamiseks pidi toht olema kuiv ja puhas. Samblast ja muust prahist puhastatud tohutükid asetati patta serviti, et tõkat paremini välja nõrguda saaks. Paja peale tehti veidi väiksem tuli kui tõrvapõletamise puhul. "Veikese tulega tuleb akata kuumutama. Kui suure tule teed, siis kärsatab või põletab tohud ära. Siis on perses kõik see töö ja vaev... Tõkatid pead aama kannatliku meelega võtab aega mis võtab, aja peale ei tule vuadata." [16] Nii tõrva- kui ka tõkatiajamil pidi väga ettevaatlik olema, et tõrvakad või toht tuld ei võtaks. Ka tõkatiajamil tekkis tärpentini [17].

Ahju ehitus Taheva Karjamõisa tõrvaahju näitel

Ahi jaotatakse kaheks: ema- ja isaahi. Emaahjuks nimetatakse ahju sisemist plekist osa, mille sisse pannakse toormaterjal. Isaahjuks aga seda ümbritsevat ahjuosa, mis on mõeldud

kütmiseks. Ema- ja isaahju vahele jääb u. 30-50 mm vaba ruum, kus liigub tuli ja suits. Selles vahes pannakse koldest tulev õhk lõõridega liikuma, et kütmise kuumust maksimaalselt ära kasutada. [18]

Ahjul olid ka nõ teenindusluugid, et toorainet sisse laadida. Luugid pidid olema hermeetiliselt suletud, muidu läks süsi sees põlema. Tõrvased laoti ahju püstipidi, siis saab tõrv neist välja joosta. Ladumist alustati ühest servast ja nii, et üks meestest oli ahjus sees ja sättis, kuna aga teised talle kätte andsid. Niipalju kui sai, laoti sisse küljelt. Kui enam küljelt ei mahtunud laduma, tuli mees välja ja külgmine luuk pandi kinni. Kändude ladumine lõpetati pealmise luugi kaudu. Kui tõrvased sees, tihendati ahju luugid saviga võimalikult õhukindlaks ja taoti kinni. [18]

Emaahjul peab säilima ühendus välisõhuga kogu kütmise aja, kas tõrva väljavoolutoru või tärpentini võtmise süsteemi kaudu, kuna vastasel juhul tekib kütisel ahju surve ja see võib lõhkeda. Emaahju ülemine ja alumine ots olid kergelt koonuses, et tõrv saaks välja voolata. Väljavooluava ette pandi raudvarbadest koonus, mis hoidis ära puude ja söe vajumise ava ette. Tõrv voolas välja kuni 20 cm läbimõõduga betoonist või savist toru kaudu. Ahju korsten oli kolde kohal. Kolde tagumine sein oli laotud šamottkivist, et tuli tünni liialt ei kõrvetaks. Ahju vooder (isaahi) oli laotud punastest tellistest. Selle ümber ei olnud Tahevas erinevalt paljudest teistest tõrvaahjudest mulda kuhjatud. Tõrvatoru all oli suur raudplekist anum, kust ammutati kopsikuga tõrv püttidesse. Seda tehti seepärast, et vesi on võrreldes tõrvaga raskem ning vajub põhja, – nii sai puhta tõrva kätte. [18]

Ahju kütmiseks kasutati Taheva Karjamõisa tõrvaahjus eelmistest tõrvaajamistest järelejäänud sütt, mujal ka kehvema kvaliteediga puitu. Köeti ahju 12-tunniste vahetustega ja kütmine kestis umbes 3 päeva. Kütmine oli omaette kunst, kuna sellest olenes saadavate produktide hulk ning kvaliteet. Et tõrv jooksmata hakkaks, pidi mõnda aega kütma – eri andmeil mitu tundi kuni ööpäev. Tuli ei tohtinud olla liiga valus, et kared ei kõrbeks. Esmalt jooksis torust tärpentinisegust vett (mida kuivemad tõrvapuud, seda vähem). Seejärel hakkas torust tulema auru ning auruga koos ka tõrva. Mõnel pool koguti esimene, hele ja vesine nn. tõrvakusi eraldi nõusse. Räpinas kasutati seda nahkade leotamiseks, Kuusalu kandis tõrvati niisuguse heledama ja vedelama tõrvaga laevade reelinguid, sest see andis kena kollase värvitooni. Hilisema paksu musta tõrvaga võõbati laevade ja paatide keresid ja tekke [19].

Kütmise kestus olenes tõrvapuude kogusest. Kütmine lõpetati siis, kui tõrva vool vähenes ja see veel ainult niidina nirises. Emaahju tühjendamiseks tuli oodata, kuni ahi oli täielikult maha jahtunud. Kiirustamisel võisid söed hapniku ligipääsu tõttu süttida. Taheva Karjamõisa tõrvavabrikus lasti üldiselt ahjul jahtuda sama kaua kui seda köeti ehk umbes 3 päeva. Taheva Karjamõisas kestis ühe ahjutäie tõrva saamine keskmiselt ühe nädala (1 päev tühjendamine ja laadimine, 3 päeva kütmine ning 3 päeva jahtumine) ehk igas kuus jõuti teha enamasti 4 ahjutäit tõrva. [18]

Ahju mahtus korraga 20 m³ kände ja ühe kütiskorraga saadi umbes 500-600 kg tõrva ning teist samapalju (või natuke rohkem) tärpentini. Tõrva ja muude saaduste kogused siiski kõikusid suurel määral olenevalt toorme (tõrvaste) kvaliteedist (niiskuse aste, tõrva sisaldus kändudes, kändude puhtus) ning kütmisest. [18]

Männitõrva tootmise tööstusliku ahju joonis ja tõrva tootmise tehnoloogiline skeem asuvad lisas (vt. lk. 40-42).

Pigi, süsi ja muud kõrvalsaadused

Tõrvast keedeti lahtisel lõkkel pajas ka pigi (saartel nimetati seda tumaks), mille abil valmistati lõngast pigitraat. Pigi valmidust hinnati närides: vees jahutatud pigitilk ei tohtinud jääda hammaste külge. Liiga kaua keedetud pigi purunes hamba all, siis tuli keedusele lisada värsket tõrva. Mõnel pool segati tõrvasse ka nõge. Parajaks keenud pigi valati külma vette ning sellest vormiti käsitsi kanamunasuurused kakud.

Pigi valmistasid kingsepad. Talumehed tõid seda kingsepa käest. Pigitatud niidiga õmmeldi nahkesemeid, hobuseriistu ja jalanõusid [20].

Tõrva põletamisel tekkinud süsi tarvitati uuesti ahju kütmiseks või sepikodades ääsil. Kütmiseks kulus aga oluliselt vähem sütt kui ahjust saadi. Uue laari kütmiseks kulus arvestatavalt 1/3 eelmise korra söesaagist. [18]

Tõrva ajamisel võis saada ka tärpentini. See oli keerukas, nii et selle kohta on vaid üksikuid teateid piirkondadest, kus tõrvapõletamine oli elatusala. Tärpentini lisati värnitsale, et tagada värvi parem nakkuvus, kuid seda tarvitati ka arstimiseks.

1.2. Kasekoore ekstraheerimine ja eraldatud ained ning nende kasutamine

Tänapäeval on kasekoor paljude orgaaniliste ainete potentsiaalne allikas. Kasekoore (*Betula verrucosa*) ekstraktides on kindlaks tehtud mitmed triterpeenid: näiteks lupeool, betuliin, betuliini derivaadid, lupenoon jne [21]. Kasekoorest eraldatud aineid kasutatakse farmaatsiatööstuses ja ka mujal.

Näiteks avalikustab patent WO01/10885 A2 betuliini antiviruseerilised (herpesviirus) omadused. Lisaks omab betuliin HIV-viiruse vastast toimet [22], [23]. Lisaks on betuliin kõha pärssija ja röga lahustav vahend [24]. Betuliini on võimalik muuta betuliinhappeks, millel on melanoomi vastane toime. Kasekoores sisalduvast keemilisest ühendist sünteesitakse ambrettoliidi, mida kasutatakse muskuse lõhna tekitamiseks parfüümides [25]. 9,10-epoksü-18-hüdroksüoktadekaanhape on kasekoores sisalduv keskkonnasõbralik biotsiidne lisand puitkomposiitides [26]. Suberiini kasutatakse mitmes tööstuslikus rakenduses dispergandina (nt tahmalobris, savitoodetes, värvides, tsemendis, õlipuurimisvedelikes ja asfaldi emulgaatorina). Suberiin on samuti kasutatav loomasöödapelletite sideainena, konditsioneerina kuumveetöötuses, antioksidandina ja lisandina pliiakudes [27]. Polüfenoolsed polümeerid on biolagunevad ained millel on antioksidantide omadused ja neid saab kasutada iseseisvalt fungitsiididena puidukaitsevahendites. Lisaks veel on need ühendid kasutatavad kattekihi materjalidena, ko-polümeeridena, rehvitraadi liimidena, elektri juhtmete sideainetena, jäikade vahendina,ioonvahetusvaikudena, tööstusliku veepuhastuse flokulantidena, tekstiilvärvidena, toudulisanditena ja farmaatsiatööstuse ravimites, jne. [28]

Praegused meetodid isoleerimaks kasekoore keemilisi koostisosi on ebapiisavad mitmel põhjusel. Näiteks eraldatakse betuliin kase *Betula verrucosa* tohu heitmest vedelekstraheerimisel, kasutades orgaanilisi lahusteid ja järgnevat rekristallimist [21]. Kuigi olemasolevad protsessid võimaldavad saada arvestatava koguse betuliini (11-30% kuivkaalust), on neil siiski mitmed suured puudused. Näiteks on ekstraheerimisel

kasutatavaid ohtlikke orgaanilisi lahusteid keeruline käidelda, teisaldada ja kallis utiliseerida. Tüüpilisteks orgaanilisteks lahustiteks on kloreeritud süsivesinikud metüleenkloriid ja kloroform, mis on ohtlikud nii inimesele (need on toksilised või kantserogeensed) kui ka keskkonnale. Võttes arvesse ekstraheerimisprotsesside tööstusliku mõõdu, et saada betuliini tööstuslikus koguses (tonnid), on tarvis suuri koguseid orgaanilisi lahusteid. Lisaks on puuduseks orgaaniliste lahustite kõrvaldamise kõrge hind. [29]

Ekstraheerimisprotsessi täiendavaks puuduseks on jahvatatud kasekoore kasutamine. Jahvatamisprotsess on suhteliselt ebaefektiivne tööstuslik protsess, sest kuiva, purustatud või jahvatatud tohu tihedus on suhteliselt madal – u. 0,1-0,2 kg/l. Selline madal tihedus viitab ekstraktori mahu suurenemisele ja ka vajamineva lahusti koguse suurenemisele. See aga on kulukas, aeganõudev ja keskkonna seisukohalt ebasoodus vajadus. [29]

Polüfenoolsete polümeeride eraldamiseks kasekoorest on võimalik kasutada mitmeid meetodeid. Mõned neist põhinevad happetööstustel, mille puhul süsivesiniku komponendid (tselluloos ja hemitselluloos) hüdrolyüsitakse vees lahustuvateks materjalideks. Sellise lõhustava protseduuri korral ei vasta isoleeritud polüfenoolne polümeeri struktuur natiivse polüfenoolse polümeeri struktuurile ning see võib viia kasulike omaduste kadumisele. Seepärast on soovitatav hoida polüfenoolseid polümeere sellisel kujul, mis on valmis kasutamiseks, ilma neid degradeerimata ja kulukaid ning ohtlikke protseduure kasutamata. [29]

Väärtuslikke ühendeid esineb tohu kõrval ka niines. Siin on arvestatav kogus ühendeid, mida saab kasutada toorainena parfümeeria-kosmeetika-, toidu-, parkainetööstuses ning vahenditena meditsiinis ja veterinaarias. Niinest saab vesi-etanool-NaOH lahusega eraldada parkaineid, mida saab järgnevates protsessides töödelda naturaalseks antioksidantideks, biotsiidideks ja teisteks olulisteks fenoolseteks toodeteks. Alternatiivne töötlemisprotsess võimaldab koorest saada taimepigmente, mida saab kasutada toidu- ja puiduvärvina ning toidulisandina, jne. Niinest on võimalik toota enterosorbenti, millega saab ravida akuutset sooleinfektsiooni ja düsbakterioosi, mis on põhjustanud antibiootikumidele resistentsed bakterid. Kasekoorest pärinevad enterosorbendid leiavad kasutust meditsiinis ja veterinaarias. [30]

Üldiselt on võimalik optimaalse töötlemisrežiimi korral niinest saada ligikaudu 3% vaikaineid, 35-40% polüfenoolseid ja fenoolseid aineid, 15% taimepigmente ja umbes 41-42% enterosorbenti. [30]

Eelpool nimetatud keemilised koostisosad sisalduvad pürolüüsi teel kasekoorest aetud tökatis, mis seega annab kinnitust selle aine sobivusele näiteks puidukaitsevahendina või isegi liimi toormaterjalina.

Kuna puidust vineeritehases eraldatud kasekoor sisaldab mitte ainult tohu- vaid ka niineosa, siis saab eelnevate andmete põhjal kinnitada, et kooses sisaldub nii puidukaitsevahendite kui ka liimi valmistamise tarbeks vajalikke fenoolseid aineid, vaikaineid, ning teisi komponente.

1.3. Kasekoorest fenoolsete ühendite saamine

Üheks alternatiiviks fenoolsete koostisosade tootmiseks on puidu ja muu biomassi pürolüüsil saadud õlid. Kuid keerulise koostise tõttu on vajalik õlide edasine puhastamine, et saavutada sobivad fraktsioonid fenoolide eraldamiseks.

Patent WO99/38935 [31] kirjeldab biomassist õlide eraldamiseks kiirpürolüüsi meetodit. Saadusteks on gaasid ja süsi. Pärast söe eemaldamist protsessist kondenseeritakse ja seeläbi puhastatakse gaasid kahe järjestikuse jahuti abil. Pürolüüsil tekkinud õli jahutatakse kiiresti maha kasutades soojusvahetit. Kiire jahutamine tähendab jahutamist 500°C-lt 20°C-ni millisekundite jooksul. Kiire jahutamine võimaldab eraldada soovitud gaasid kondenseeruvast vedelikust, mis jääb jahutisse.

Eelpoolkirjeldatud meetodil toodetud naturaalselt vaiku on kasutatud osaliselt fenoolide asendamiseks (kuni 60%). Orgaaniliste hapete faasieraldamisel (veega pesemine, mille puhul eraldatakse õlifraktsioon – kuni 90%) saab fenoolseid fenoolvaikudes 100% ulatuses asendada. Selline vaik sisaldab juba kuni 80% fenoolseid ühendeid.

Naturaalse vaigu sisaldusega vaigusegud rahuldavad või isegi ületavad praeguste fenoolformaldehüüdvaikude omadusi. Selliselt toodetud vaigusegud sisaldavad kuni 40% naturaalselt vaiku. Termilisel eraldusmeetodil saadud vaigul on meeldiv suitsune lõhn ning vabade fenoolide sisaldus on madal (0,001-0,1 massi-%). Tööstusliku fenoolformaldehüüdvaigu vabade fenoolide sisaldus on probleemne, sest fenoolid on ohtlikud siseõhu saasteained ja avaldavad mõju töötajate tervisele.

Naturaalselt vaiku saadakse patendis kirjeldatud protsessil 15-20% olenevalt biomassi koostisest.

1.4. Kasetõrv liimina

Kasetõrv on ammu ajast tuntud kui kiviaja superliim ning kasetõrva liimina on kasutatud rohkem kui 80 000 aastat tagasi [32]. Liim olevat hoidnud Rooma impeeriumi koos. Arheoloogide sõnul liimiti Rooma impeeriumi tänastel Suurbritannia aladel katkisi savipotitükke kokku kasekoorest aetud tõrvaga. Savipotti parandati musta tõrvase liimiga. Bradfordi ja Liverpooli ülikoolide teadlased analüüsisid tõrva, mis sisaldas betuliini, lupeooli, lupenooni, allobetul-2-eeni ja teisi pentatsükilisi triterpeene [33]. Selline koostis oli sarnane värsketele kasekoorele ja värskelt aetud kasetõrvale.

Eesti teadlased on infrapunaspetspektroskoopia abil kindlaks teinud varamesoliitiliselt Pulli asulakohalt leitud kasetõrvast valmistatud liimi (kitt), mida kasutati tulekivist pistiktera liimimiseks puidust käepideme külge [34]. Lisaks leiti veel hambajälgedega tõkatitükk, mis annab aluse pidada tõkati üheks esimeseks närimiskummiks inimkonna ajaloos.

2. TÖÖ EESMÄRK JA ÜLESANDED

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on kasepuidutööstuses tekkivast kasekoorest laboritingimustes tökati ajamise tehnoloogia leidmine, mis annaks võimalikult suure tökatikoguse. Sarnast uurimistööd sellise eesmärgiga ei ole Eestis veel läbi viidud. Saadud tulemused annavad aluspõhja tökatiajamise teema edasiseks uurimiseks. Kuigi kasekoore pürolüüsi on mujal maailmas edukalt läbi viidud, ei ole tökatitootmine hetkel siiski tööstusliku skaalani ulatunud. Põhjusteks võivad olla vähene teaduslik uurimine ja teadmatus tökati kasutusvaldkondade suhtes. Seepärast püütakse antud uurimistöös välja selgitada lihtne tootmistehnoloogia ja tökati võimalikud kasutusvaldkonnad.

Katsete läbiviimiseks vajalikud seadmed on vaja leida ja seadistus paika panna, et oleks võimalik kasekoorest kui biomassist termokeemilisel töötlemisel ehk pürolüüsil ehk utmisel (puidu kuivdestillatsioon ehk kuumutamine ilma õhu juurdepääsuta) saada tökat. Kuivdestillatsiooniks on vaja õhukindlat anumad, mida kuumutatakse temperatuuridel üle 300°C. Toodetud tökat analüüsitakse gaasikromatograaf-massispektromeetriga (GC/MS).

Katsete tooraine, mis pärineb vineeritehasest kasepalgi koorimisestapist, jahvatatakse väiksemateks fraktsioonideks, et läbi viia laboriskaalas katsed.

3. MATERJAL JA METOODIKA

Kasekoor pärineb Otepääl asuvast kasevineeritehase palgikoorimisprotsessist. Kasepalgid ladustatakse enne tootmisprotsessi sisenemist laoplatsil. Järgnevalt paigutatakse palgikimbud leotusbasseini, et puit muutuks elastsemaks, tagamaks paremad treimisomadused. Basseinivee temperatuur jääb vahemikku +30...+45°C. Leotamisprotsessi käigus ladestub basseini põhja puukoorelt pärinevat prahti. Palgi koorimisel tekkiv koor ladustatakse katteta laoplatsil. Koor on u. 3-4 cm laiuste ja 15 cm pikkuste ribadena.

Katsete jaoks purustati kasekoor TTÜ materjalide taaskasutuse teadus- ja katselaboris 7 erinevasse fraktsiooni:

1. toht: osakese suurusega -355 µm
2. toht ja niin: -350 µm
3. toht ja niin: +355...-710 µm
4. toht ja niin: +710...-1400 µm
5. niin: -350 µm
6. niin: +350...-720 µm
7. niin: +720...-1400 µm

Koore eelpurustamiseks kasutati disembraatorit DS-A3 otsejahvatuse režiimis (2 korda jahvatatud erienergiaga $E_s = 2,4$ kWh/tonn). Sellel etapil eraldati niin tohust sõeltega. Toht olles väga elastne, kerge ja raskestijahvatatav pressiti graanulitesse ja jahvatati desintegraatoriga DSL-115 separatsiooni režiimiga (100-140 kWh/tonn).

Ligikaudu 100 g igast fraktsioonist on kuivatatud 110°C juures 3,5 tundi konstantse kaaluni 0,01 g täpsusega. Pärast konstantse kaaluni viimist hoiustatakse eksikaatoris (vettsiduv aine CaCl_2).

Tökatiproovide analüüsimiseks on rakendatud testmeetodit F 7 + F 7.1 / 07.95 (lisa 4). Saadused pestakse reaktoritest läbi filterpaberi kloroformi (CHCl_3) või metüleenkloriidiga (CH_2Cl_2). Filtrisse kogunenud tahke osa kuivatatakse 110°C juures konstantse kaaluni. Kolbi kogutud tökatilahus aurustatakse rotatsioonaurustil konstantse kaaluni.

Katsetulemuste paremaks ülevaateks on iga katse kirjeldus ja vastavad kaalumisel saadud tulemused koondatud järgnevasse peatükki.

4. TULEMUSED

4.1. Esimesed katsed autoklaav-reaktoritega

3 autoklaav-reaktorisse (joonis 3.1) valatakse kasekoorepuru (u. 500 mg) – puhas konstantse kaaluni viidud tohufraktsioon. Tohuga autoklaave kuumutatakse muhvelahjus 300°C juures. I katse tulemused on toodud tabelis 4.1.



Joonis 4.1. Autoklaav-reaktorid

Tabel 4.1. I katse autoklaavreaktoritega

Reaktor	Aeg, min	Kasepuru, g	Gaasid, g	Tahke osa, g	Tökat, g	Tökatit %
1	90	0,525	0,019	0,339	0,124	24
3	60	0,453	0,035	0,203	0,149	33
2	30	0,537	0,008	0,454	0,007	1

Esimesed 4 katsed nurjusid, kuna katsemeetod osutus puudulikuks või katsevahendid reostunuks. Esimestes tökati mass-spektromeetria (GC/MS) tulemustes kajastus nitrobenseeni suuri jääkkoguseid, mis tõenäoliselt pärinesid kas õppelabori vahenditelt või ebapuhtast kloroformist. Seepärast otsustati järgnevalt solvendiks kasutada garanteeritult puhast metüleenkloriidi (CH_2Cl_2) ja puhtaid vahendeid (tulemused tabelis 4.2).

Tabel 4.2. II katse autoklaavreaktoritega

Reaktor	Aeg, min	Kasepuru, g	Gaasid, g	Tahke osa, g	Tökat, g	Tökatit %
1	60	0,510	0,044	0,263	0,185	36
4	60	0,656	-	0,315	0,253	39
5	60	0,585	0,013	0,442	0,055	9
2	90	0,429	0,030	0,394	0,354	83
3	90	0,477	0,082	0,381	0,252	53

Katsemeetodi osas otsustati lisada reaktoritesse tahkeid CO₂ tükikesi hapniku väljatõrjumiseks (tulemused tabelis 4.3), sest seniste katsetuste suure tahke osa sisalduse põhjuseks kahtlustati liigse hapniku mõjul potentsiaalse tõrva ära põlemine. Kahjuks ei andnud see soovitud tulemusi, kuna katsemeetod iseenesest oli vigane.

Tabel 4.3. III katse autoklaavreaktoritega (+ CO₂ 3., 4. ja 5. reaktorisse)

Reaktor	Aeg, min	Kasepuru, g	Gaasid, g	Tahke osa, g	Tökat, g	Tökatit %
1	60	0,506	0,025	0,318	0,073	14
2	60	0,520	0,019	0,363	0,077	15
3	60	0,517	0,047	0,359	0,068	13
4	60	0,742	0,061	0,436	0,201	27
5	60	0,538	0,040	0,372	0,097	18

Proovitud sai veel vasktihendeid autoklaavreaktoritele õhukindluse tekitamiseks, kuid ka need ei võimaldanud tõrva tekkimist tõsta ja tulemusi ühtlustada ning tahke osa kogust vähendada (tabel 4.4).

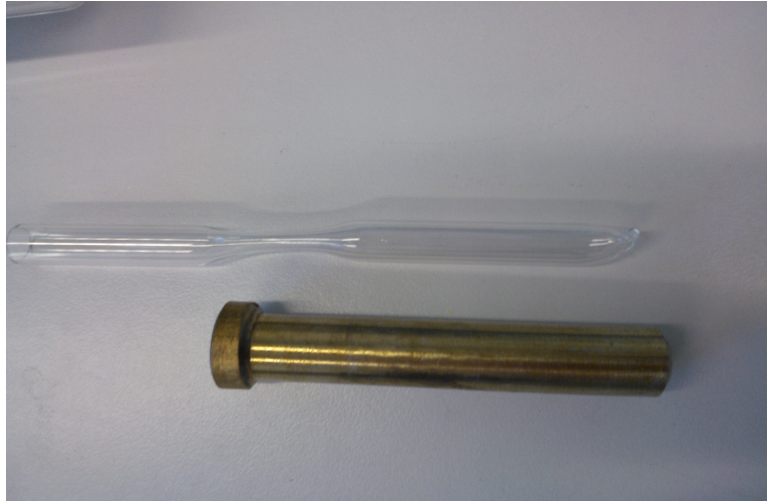
Tabel 4.4. IV katse autoklaavreaktoritega (vasktihendid)

Reaktor	Aeg, min	Kasepuru, g	Gaasid, g	Tahke osa, g	Tökat, g	Tökatit %
1	80	0,543	-	0,328	0,129	24
2	80	0,604	-	0,272	0,079	13
3	80	0,588	-	0,384	-	-
4	80	0,537	-	0,324	0,107	20
5	80	0,481	-	0,309	0,095	20

Järgnevalt võeti katsevahenditeks klaasampullid (joonis 4.2), mis sulatati klaastorust reaktori mõõtude järgi, sisestati tohupuru ja sulatati ampull täiesti õhukindlaks. Klaasampullid paigutati kuumutamiseks reaktoritesse. 2 ampulli olid ahjust välja võtmisel purunenud – ilmselt suure rõhu tõttu, mida tekitasid tohust kuumutamisel eraldunud gaasid. Tulemused tabelis 4.5.

Tabel 4.5. V katse autoklaavreaktoritega + klaasampullid

Reaktor	Aeg, min	Kasepuru, g	Gaasid, g	Tahke osa, g	Tökat, g	Tökatit %
4	80	-	-	0,064	0,037	-
5	80	-	-	0,074	0,046	-



Joonis 4.2. Reaktoritesse sisestatavat klaasampullid

Katset korraldati kuni ühtlaste tulemusteni (tabel 4.6).

Tabel 4.6. VI katse autoklaavreaktoritega + klaasampullid

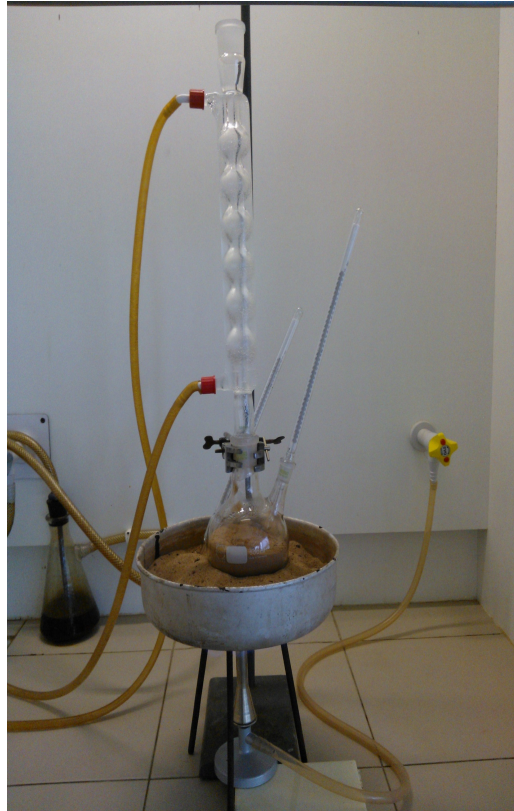
Reaktor	Aeg, min	Kasepuru, g	Gaasid, g	Tahke osa, g	Tökat, g	Tökatit %
2	80	0,305	-	0,196	0,074	24
3	80	0,403	-	0,228	0,050	12

Eelolevad katsetulemuste tabelid on mõne aspekti näitlikustamiseks ja tabelites on puuduvaid andmeid nende registreerimise luhtumise tõttu.

Katsetel ja isegi luhtunud katsetel saadi kõige rohkem tökatit vähemalt 90 minutilisel ahjus viibimisel.

4.2. Utmine 1

Katsetatud sai ka utmisega ehk kuivdestillatsiooniga liivavanni asetatud klaaskolvis (joonis 4.3). Kolvi peal oli jahutustorn, et lenduvad gaasid maha jahutades kolbi tagasi destilleeruks. Katse tulemused on tabelis 4.7. Utmisel tekkinud kolvijäägile rakendatakse veeaurudestillatsiooni (joonis 4.4).



Joonis 4.3. Utmine klaaskolvis

Katse kulg:

- 100°C juures eraldub veeaur (100°C näitab gaaside termomeeter, liiva temperatuur on sel ajal juba üle 360°C).
- 220°C (gaaside termomeeter) eralduvad gaasid, mille jahutustorn maha jahutab. Kolvi ümber mässiti vahepeal asbestriie, et temperatuur kolvi ümber ühtlane oleks
- 235°C (gaaside termomeeter) – kuumutamine lõpetatakse, sest algamas oli pürolüüs, nähtavad gaasid olid moodustunud ja kasekoor oli tumedaks värvunud ning "sisse kukkunud"
- Kuumutati u. 1 tund (+ soojenemisaeg)
- Pürolüüs hakkas varem toimuma kui järgneval katsel, sest eralduvad gaasid kondenseerusid jahutustorus ja destillaat tilkus tagasi katseanumasse, mille tõttu hakkasid need põlema.



Joonis 4.4. Utmiskatse kolvijäägi veeaurdestillatsioon

Tabel 4.7. Utmiskatse klaaskolvis veeaurdestillatsiooniga

Proov	Kasekoorepuru, g	Tökat, g	Tökatit %	Selgitus
1	50,003	0,12	1,4	veeaurdestillaat
2		0,56		tahkest osast välja loputatud

Proovide selgitus (tabel 4.7):

1. proov: Veeaur kandis edasi vees lahustumatuid aineid. Jaotusletriga lahutati veest suurema tihedusega metüleenkloriid ja selles lahustunud tökat. Segule lisati naatriumsulfaati, mis sidus sisalduvat vett. Järgnes rotatsioonaurustamine.
2. proov: Kahekaelalise katsekolvi jäägi tahke osa loputati metüleenkloriidiga läbi ja eraldati jaotusletriga (tahke osa kogunes pinnale ja metüleenkloriidi sai kraanist välja lasta). Lisatud Na_2SO_4 vee sidumiseks. Järgnes rotatsioonaurustamine.

4.3. Utmine 2

Utmine samaaegse kondenseeruvate gaaside kogumisega eraldiasetsevasse anumasse (joonis 4.5), vältides eelmisel katsel kondenseeruvate gaaside ärapõlemist. Katse tulemused tabelis 4.8. Kolvi ümber mässiti asbestriie, et oleks võimalikult ühtlane temperatuur.



Joonis 4.5. Utmine klaaskolvis samaaegsete gaaside kogumisega

Katse kulg:

- 104°C (gaaside temperatuur - GT) eraldub veeaur
- 115°C (GT) eraldub utmisvedelikku juba intensiivsemalt
- 150°C (GT) on tilkumine oluliselt vähenenud. Utmisvedeliku pinnakihil on nähtav õlilaik ja vedeliku värvus on tumedam.
- 150°C (GT) utmisvedeliku kogumisanuma vahetus (nr.3 >>> nr.5 vastu)
- 150-170°C (GT) ja u. 290°C (kolvi siseõhu temperatuur - ST) hakkas utmisvedelikku veel tilkuma
- 300°C (ST) katse lõpp. Gaase enam ei eraldu.

Tabel 4.8. Utmine samaaegse kondenseeruvate gaaside kogumisega eraldiasetsevasse anumasse

Proov	Kasekoorepuru, g	Tökat, g	Tökatit %	Selgitus
3	49,702	1,752	3,5	utmisel (kuni 150°C) kogutud kondensaat
4				vees lahustunud jäägid
5				utmisel (150-300°C) kogutud kondensaat
7				tahkest osast välja loputatud

Proovide selgitus (tabel 4.8):

3. proov: utmisel kogutud kondensaad kuni 150°C. Lahustati metüleenkloriidis ja lisati Na₂SO₄.

4. proov: 3.proovi jaotuslehtis pinnale kogunenud vee mitmekordne pesemine (läbiloksutamine) eetriga. Uttevees on fenoolid. Lisatud Na₂SO₄.

5. proov: utmisel kogutud kondensaad 150-300°C (GT) juures – väikse veesisaldusega tökat

7. proov: kahekaelalise kolvi jääk (peamiselt tahke osa). Välja loputatud metüleenkloriidiga.

4.4. Utmise klaaskolonn

Valmis sai ehitatud utmisnõu ehk retort, inspireerituna teadusliku töö joonistest suusatõrva ajamiseks (lisa 1).

Katseseadmed: muhvelahi, autotrafo, klaaskolonn, jahuti, filtri klaaskiust kangatükk. Ahi paigaldati püstasendisse statiivide abil (joonis 4.6). Autotrafoga reguleeriti käsitsi muhvelahju pinget. Klaaskolonn paigutati muhvelahju sisse nii, et väljatilkumistila ulatuks ahjust välja. Kolonni peale asetati jahuti, et tekkivad gaasid kondenseeruksid ja läbi kolonni kogumisnõusse voolaksid. Ahju temperatuuri mõõtmiseks paigaldati ka termomeeter. Tõkat koguti ahjuväliselt kolbi, et ei toimuks põlemist.



Joonis 4.6. Utmise klaaskolonn

Katse kulg:

- 170°C – esimene tilk uttevedelikku
- 210°C – jahutis on näha pruunikaid gaasilises olekus lenduvaid ühendeid
- 310°C – jahutisse kogunenud kollakad ühendid vedelduvad ja pesevad intensiivselt jahutit puhtaks. Kolonni tagasi langedes on kosta krõbisevat heli.
- Katse jooksul püütakse hoida temperatuuri vahemikus 295-315°C

- Kuna tilkumine aeglustub, siis otsustatakse tõsta temperatuur 350°C-ni (u. 1 tund pärast kuumutamise alustamist). Selle tagajärjel tilkumine intensiivistub.
- Tõstetakse temperatuur 375°C-ni, kuid klaaskolonn puruneb ja katseseadmest lahvatab leek.

Tabel 4.9. Katse klaasretordiga

Kasekoorepuru, g	Tökatit, g	Tökatit %
27,730	4,758	17

Klaaskolonna purunemise põhjuseks on ilmselt ebaühtlane kuumenemine erinevates tsoonides – läbitõmbeefekt nagu ahjudel, kui õhuga rikastamiseks tekitatakse tõmme. Kolonn on kuunenud ainult ülalt, allpool ei ole pürolüüsi toimunud, sest ahju alumine pool jahtus läbitõmbest. Ilmselt jäi tökatit kuumenemata puru sisse kinni. Seda on märgata ka katsetulemustest (tabel 4.8), et tökatit tekkis vähem kui näiteks järgmisel metallretordiga katsel, sest purunes kolonn ning katse oleks pidanud pisut kauem kestma.

4.5. Utmine metallreaktoris

Klaaskolonn asendati nüüd metalltoruga, et vältida eelneval katsel klaasi purunemist. Toru oli pikem kui ahi ja ulatus ahjust välja, et kasutada jahutustornina (joonis 4.7). Temperatuuri säilitamiseks suleti toru teflonkorgiga, mida läbis peenike gaaside väljalasketoru silikoonvooliku ja kinnitiga, et ühtlustada rõhke. Toru põhja, peenikese väljavoolutoru ette asetati metallsõel, et kasekoorepuru välja ei vajuks, samas aga tõkat välja tilguks. Ahju temperatuuri mõõtmiseks paigaldati ka termomeeter. Tõkat koguti ahjuväliselt kolbi, et ei toimuks põlemist.

Kasekoorepuru koosnes nüüd ka peale tohu veel niinest, sest järelejäänud tohukogusest ei piisanud.



Joonis 4.7. Utmine metallreaktoris

Katse kulg:

- 285°C juures tilgub vedelikku intensiivselt. Sisaldab ilmselt lipiide ja vett.
- Kogumisnõu asetatakse jäändusse, et tõkatist midagi ära ei aurustuks
- 360°C – toimub nõu vahetus (6.anuma asemel 7.anum)
- Temperatuur on 380°C, kui termomeeter eemaldatakse, sest selle skaala on max. 350°C
- Eraldub veel gaase, mis väikse leegi üles võtavad kogumisnõu suu juures
- Katse kestab 1,5 tundi

Tabel 4.10. Katse metallreaktoriga

Anum	Kasekoorepuru, g	Gaasid, g	Gaase %	Tahke osa, g	Tahket osa %	Tökatit, g	Tökatit kokku, g	Tökatit %
6	76,427	24,27	32	30,14	39	4,876	22,017	29
7						17,141		

Proovide seletus (tabel 4.10):

6.proov: uttevesi kuni temperatuurini 360°C

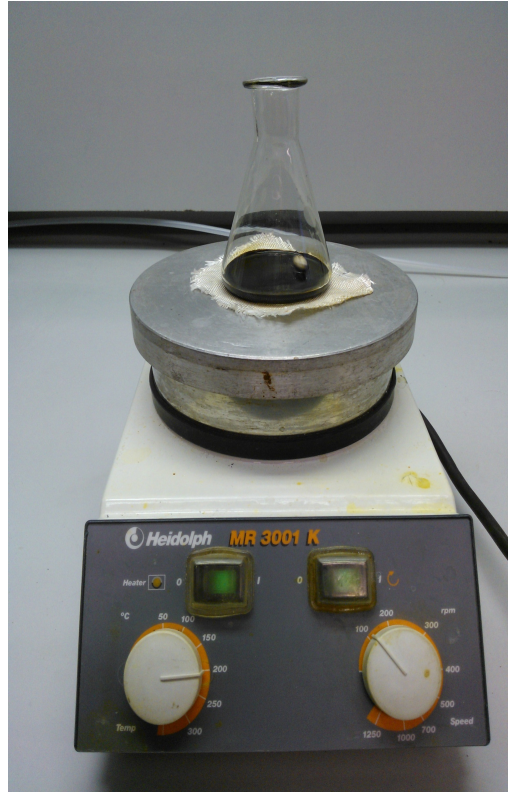
7.proov: uttevesi alates temperatuurist 360°C

4.6. GC/MS analüüsid

Gaasikromatograaf-massispektromeetri tulemused ja vastavate tökatiproovide aineklassid on töö lisa (lisa 3, lisa 5). Samuti on lisa (lisa 6) mõnede tökatis sisalduvate keemiliste ühendite keemistemperatuurid.

4.7. Liimi valmistamine

Liimi keetmiseks võeti umbes 3 g tükatit metallretordi katse 7. anumast. Keedeti 200°C juures magnetsegajaga 5 tundi (joonis 4.8). Katse lõpus on näha, et gaase eraldub veel. Tükatist jäi pärast keetmist järgi 1,3 g.



Joonis 4.8. Liimi keetmine magnetsegajaga

Liimiks see aga ei muutunud ja jäi vedelaks, sest keetmistemperatuur oli liiga madal või oleks pidanud veel kauem keetma. Keetma peaks aga temperatuuril, mis oleks piisavalt kõrge, et toimuks intensiivne keemine. Veebist leitud videotes katsetatakse kodustes tingimustes liimi moodustumist aeg-ajalt väikse koguse liimi jahutamises, mis tahkub. Arvestades, et liimi keedetakse praktiliselt lõkkes, siis võib arvata, et õige liimikeetmistemperatuur on samuti nagu tükati ajamisel u. 350-400°C, aga erinevusega, et nüüdsest pääseb ligi rohkem hapnikku, kuna hapnik teostab liimi moodustumiseks vajalikku ristsidumist. Samuti võis katse oodatava tulemuse saavutamist mõjutada suur vee hulk, mis ei olnud keetmisajaga veel jõudnud aurustuda ning tükat selle mõjul ei saanudki pakseneda.

5. ARUTELU

Käesoleva magistritöö katsete oodatuid tulemus saavutati viimase katseseadistuse puhul (utmine metalltorus), mille tulemusena saadi pürolüüsitud kasekoorepurust 29% tükatit. Kirjanduses puuduvad võrdlusandmed tükati koguste saamise kohta. Seega võib antud katse tulemusi lugeda rahuldavaks.

Arheoloogilise taustaga uurimistöös kirjeldatud töögrupi tükatiamine on läbi viidud 340-400°C juures. Alates 400°C betuliini kogus kahaneb kiiresti. Edasise temperatuuritõusuga kaovad betuliin ja lupeool täielikult. Samas ei saa tükatit toota temperatuuridel alla 340°C, sest vaiguline osa ei sulanud nendel temperatuuridel. [32]

Antud magistritöö puhul võib kinnitada eelneva arheoloogilise taustaga katsetuse õiget temperatuurivalikut, sest tõepoolest tekkis tükatit koguseliselt rohkem kõrgematel temperatuuridel – 350-400°C. Samas kui esimeste katsete puhul valitud maksimaalne 300°C-ine temperatuur võimaldas vaid alla 5% tükatisaagikust.

Kirjandusest kasekoore tiheduse (ka erinevate fraktsioonide tiheduse) leidmisel on võimalik ligikaudselt välja arvutada, kui palju tükatit saaks toota näiteks Otepää vineeritehasest tekkivast kasekoorest (30 000 m³ aastas). 0,35-0,71 mm osakese suurusega kasekoore tihedus on 285,9 kg/m³ (arvutatud keskmine, sest 0,250-0,450 mm kasekoore tihedus on 300,7 kg/m³ ja 0,450-0,850 mm kasekoore tihedus on 271,0 kg/m³ [35]. Vaatluse alla on võetud viimase kõige oodatuid tulemusega utmiskatse kasekoorest tooraine osakese suurus; tooraine koosnes nii tohufraktsioonist kui ka peenemast tohuniine segafraktsioonist.

Arvutuseks vajalik kasekoorekogus on seega

$$30\,000\text{ m}^3 \cdot 285,9\text{ kg/m}^3 = 8\,577\,000\text{ kg}$$

Tükatit tekib vastava osakese suurusega fraktsioonist antud pürolüüsi tingimustel 29%. Seega oleks aastane tükatikogus ühe tehase kasekoorejätmetest 2 487 330 kg ehk 2 487 tonni.

Võib teha ka ligikaudse arvutuse kasekoorest, mida ei ole jahvatatud. Järgnevad andmed on aga väga spekulatiivsed, kuna tükatiamine katset tehast pärineva osakese suurusega ei ole tehtud. Purustamata kasekoore tihedus üldiselt jääb vahemikku 452-559 kg/m³ [36]. Seega tekiks tükatit u. 4 398 tonni (30 000 m³ * 505,5 kg/m³ * 0,29).

Kuigi kasekoor purustati ja jahvatati katsete laboris läbiviimise jaoks, siis ei ole tükati tööstuslikuks tootmiseks vineeritehasest pärinevate ribade edasine purustamine vajalik. Kuna kooreribad on niikuinii omavahel kaootiliselt segunenud ja ei ole joondatud püstiasendisse (nagu kirjeldatud kirjanduse ülevaate all asuvas tõrvaajamise tehnoloogia peatükis), mis hõlbustaks tükati väljanõrgumist, siis on jahvatatud koore puhul põhimõtteliselt sama olukord, lihtsalt mass on ühtlasem. Pigem võib eeldada, et tükilise kuju puhul valgub tükat igast tükist isegi paremini kuumast tsoonist välja, sest ühtlase massi puhul jääks tükat samasse massi kinni ja põleks ära. Ka männitõrva ajamiseks raiuti kannud ja juured lihtsalt väiksemateks tükkideks, seda kindlasti ka põhjusel, et kodumajapidamises ei olnud vahendeid, millega toorainet veel väiksemaks tükeldada ning ilmselt ei tooks see ka loodetud tõrvakoguse suurenemist.

Kasekoore jahvatamine ja purustamine on aga vajalik juhul, kui tohust ja niinest aetud tükat on väga erineva koostisega ja sellest tulenevalt ka erineva kvaliteediga, olenedes

kasutusvaldkonnast. Jahvatamisel ilmnes, et sitkem tohuosa jäi sõelale, samas kui rabadam niineosa purunes kergemini. Nii saab lihtsa eraldamistehnoloogiaga ka selle probleemi lahendada. Lisaks on võimalik kasutada õhkklassifikaatorit: väiksema tihedusega toht läbib suurema vahemaa õhuvoolus kui tihedam niin.

Kuid jahvatamisel tuleks arvestada ka sellega, et sel juhul võib osa toorainest kavatsetava kasutuseta jääda. Nimelt >0,450 mm suurusega osakesi saadakse massist vaid 5,9%, samas kui osakesi suurusega üle 2 mm saadakse 70,7% [35]. Seega ei ole mõttekas kasekoort jahvatada alla 2 mm suurusega osakesteks.

Ajalooliste tõrvaahjude arengus võib märgata tõrvaajamise tehnoloogia pidevat parendamist, et suurendada tõrvasaagikust. Põliste tõrvahaudade vähenemine tõrvasaagikus oli selle tõttu, et tõrv lihtsalt põles sõna otseses mõttes ära, kuna tooraine pandigi põlema. Kuigi süttimisel kaeti tõrvahaud kinni mätastega, siis ei olnud see piisavalt õhukindel ning täielik põlemine jätkus mingil määral.

Järgneva kummulikeeratud paja puhul lahendati tooraine ärapõletamise probleem ja kuumutamise toimus väljastpoolt, st toorainet ei pandud enam protsessi toimumise jaoks põlema.

Tõrvaahi sarnaneb oma ehituse poolest aga kõige rohkem käesolevas uurimistöös raames valmistatud viimase katseseadistusega (vt. ptk. Utmine metallreaktoris). Sarnaselt tõrvaahju tehnoloogiale tilkus laborikatse puhul madalatel temperatuuridel tärpentinisegust vett. Seda seetõttu, et kuigi koorepuru oli viidud konstantse kaaluni, sisaldas see mingil määral vett. Ajaloos on vee eemaldamiseks tõrva soojendatud – sel puhul kogunes vesi pinnale ning selle sai ära kallata. Tõkati veesisaldus ei ole tootmisel aga probleemiks, sest madalamatel temperatuuridel tekkiva esialgse vedeliku saab koguda eraldi anumasse nagu katsetelgi. Ajaloolise eeskuju kohaselt saaks esmaselt tilkuvat vedelikku samuti kasutada heledama kaitsevahendina. Ka võib tekkivat tärpentinisegust vett kontsentreerida eraldades vee.

Eesti lähemas ajaloos on tõrvast keedetud liimi (pigi) ning seda pajas lahtisel tulel. Siiski ei ole teada, et saadud liimiga ka midagi liimitud oleks, vähemalt mitte männipigiga. Põhjuseks võib olla liimi madal kvaliteet, mis seab aga vastuollu neandertallaste valmistatud kaseliimi niivõrd hea kvaliteedi, et see kõlbas tööriistade valmistamiseks ja sealjuures erinevast materjalist esemete kokkuliimimiseks. Teadaolevalt segati kasekoorest valmistatud liimi hulka ka mesilasvaha ja rasva, et parandada liimi omadusi, sest see kippus habras olema. Hapruse võis aga põhjustada eelpoolmainitud liimi liiga kaua keetmine. Siiski oleks huvitav järgneval uurimisel katsetada ka liimikeetmist, mille jaoks on aga vaja suuremaid tõkatikoguseid, mida õppelaboris oleva sisseseadega on ebaefektiivne saavutada.

Tõkatitootmise kõrvalproduktiks tekib ka tahke osa ehk süsi. Saadud sütt võiks tootmisprotsessis uuesti kasutada ahju kuumutamisel või väljutada protsessist ning kõrvalproduktina grillisöena kasutada. Tavapäraselt valmistatakse grillsütt lehtpuust, sest vaigurikka okaspuu süsi annab grillitavale toidule kõrvalmaitse.

Eelpoolmainitud männitõrva ajamisest ülejäänud söekogusest kulus kõigest 1/3 uueks kütmiseks. Siiski peab arvestama, et kindlasti on söe kvaliteet ning kogus teistsugused kui kasekoore ribadest tekkinud süsi. Seega jääb selline arutlus kõigest spekulatsiooniks ning vajalik on teema lähem uurimine.

Samuti peaks hindama, kas pürolüüsil lisatõkati kogumine gaaside kondenseerimise teel on

mõttekas või kas tasub tekkivaid gaase kasutada hoopis ahju kütmiseks nagu on arvestatud männitõrva kui suusamäärde tootmise tehnoloogilises protsessis.

Uurimist vajaks veel erineva vanuse ja hoiustamistingimustega kasekoorest aetud tōkat, sest pärimuste järgi on erinevust märgatud. Noore puu koorest aetud tōkat pidi nahksaabaste külge enam nakkuma kui pehastunud tohust aetud tōkat, samuti oli esmamainitud tōkat hapram ning muutis saapanaha praguliseks [37]. See annab aluse järeldada, et keemiline koostis on erinev.

5.1. Võimalikud kasutusala

Kuna tōkat sisaldab palju alifaatseid ühendeid, siis imendub see hōlpsalt puidu sisse ja on veekindel, pealgi on seda hea peale kanda, sest on vedel.

Tōrvaga võib niiskuse eest kaitsta nii laastukatuseid kui ka palkmajade seinu. Taas on hakatud valmistama puupaate, mida saab veekindlaks muuta tōrva abil. Tōrva saab tarvitada ennetavaks roostetōrjeksi.

Ilmastikuoludele vastupidamine on tōkati kui puidukaitsevahendi puhul teaduslikult katsetamata. Looduslike materjalide, sh tōkati, vastupidavuse katsetamise vastu on huvi üles näidanud Hiiumaal tegutsev MTÜ Ajaloolised Vōtted, mille projekti raames kantakse siinses kliimas kõige tüüpilisemate ehituslahenduste mudelitele või fragmentidele identsetes oludes erinevaid uuritavaid materjale. MTÜ kodulehel väidetakse, et "suure tõenäosusega tõestatakse, et paljud üldlevinud tänapäevased puidukaitsevahendid mitte ei kaitse puitu, vaid kiirendavad puidu hävimist." [38]

Betuliini sisaldus tōkatis annab sellele raviomadused. Seega saab tōkatist nagu teistestki tōrvadest valmistada nahale kasulikku seepi. Nahahaiguste haavade raviks saab valmistada juba ajaloost tuntud Višnevski salvi, mille koostisse tōkat kuulus ja mida ka tänapäeval toodetakse, kuid Eesti ravimiamet pole seda tunnustanud.

5.2. Liim vineeri valmistamiseks

"Vaik" on üldine mõiste kirjeldamiseks nii naturaalseid kui ka sünteetilisi liime, mille liimiomadused tulenevad nende võimest polümeriseeruda terviklikul ja ennustataval moel. Enamus tööstuslikest vaikudest on sünteetilised ja tavaliselt pärinevad naftast. Kaks kõige olulisemat sünteetiliste vaikude klassi on fenoolformaldehüüd- ja ureaformaldehüüdvaigud. Peamine kasutus on sideainena puittoodete liimides.

Fenoolformaldehüüdvaiku (PF – phenol formaldehyde) kasutatakse niiskuskindluse pärast välistes tingimustes. Seepärast on see kasutatavaim vineeri, suunatud laastuplaadi (OSB) ja puitlaastplaadi tootmisel. Nagu nimetuski viitab on PF liimide peamiseks koostisosadeks fenool ja formaldehüüd. Kuigi lõpp-tootes on tegelikult segu fenoolformaldehüüdist, naatriumhüdrosiidist (katalüsaatorina) ja veest, vajadusel lisanditest. Formaldehüüdvaigus saadakse metanoolist, tavaliselt toodetud maagaasist. Teine koostisosa fenool toodetakse benseenist ja propüleenist. Vaik tootena on tumepruun vedelik, mis on poolikult polümeriseerunud ja ristseotud. Lõppkasutuseks töödeldakse vaiku kuumutades ilma

katalüsaatorita piisaval ajavahemikul, et toimuks lõplik polümeriseerumine ja ristsidumine kondensatsioonireaktsioonide kaudu. Vaba formaldehüüdi lendumine vaigu tootmisel ja kasutamisel on aga oht inimeste tervisele. Lisaks on formaldehüüdi tootmise kulud kasvanud, seepärast on päevakajaliseks muutunud alternatiivsete materjalide kasutuselevõtt puidu liimimiseks.

Puukoort ja koore fenoolseid koostisosi on kasutatud osaliselt asendamaks naftal põhinevaid fenoolseid vaigu sünteesis [39]. On leitud, et vedeldatud (männi)koore vaigul on mõned omadused (nt kiirem tahenemine) isegi paremad kui tööstuslikul vaigul, kuid 50%-line fenoolide asendamine kooreekstraktidega annab tööstusliku vaigu omadustele sarnaseid tulemusi [40].

Kuna kasekoor sisaldab samuti fenoolseid ühendeid, siis on see üsna perspektiivikas fenoolide allikas kasvõi tööstuslikus liimis osaliseks asendamiseks. Seda ei ole siiski veel kasetõrvaga katsetatud ning jäi katsetel tekkiva liiga väikse tökatikoguse tõttu proovimata. Kaseliimiga vineeri saaks kasutada ökomööbli ja teiste siseviimistlusmaterjalide valmistamiseks, kuna nendest ei eralduks kahjulikke formaldehüüdaureid. Naftal põhinevatest liimidest eralduvad aurud on kantserogeensed ning võivad põhjustada ka lühiajalisi sümptomeid nagu vesised silmad, põletav tunne ninas ja kurgus ning nahaärritust. Sellised probleemid kombineerituna naftahindadega ja murega jätkusuutlikkuse pärast sunnivad mõtlema alternatiivsetele variantidele.

KOKKUVÕTE

Tökatiajamine labori tingimustes õnnestus ning tulemused on paljulubavad. Kuna tooraine kasekoore näol on puidutööstuses pidevalt tekkiv, siis on kasekoore töötlemine ja ühe variandina sellest tökati ajamine ligi 30%-lise saagisega väga perspektiivne. Katseseade koostamisel lähtuti kirjanduses leiduvatest tökatiajamise kirjeldustest ja kasutati laborivahendeid. Katsete läbiviimisel osutus kuumutamistemperatuur vahemikus 360-400°C kõige soodsamaks, mil tekkis suurim kogus tökatit. Viimane katse viidi läbi spetsiaalses torureaktoris, mida kuumutati rõngasahjus, tökat koguti ahjust allpoololevasse kolbi. Väljatöötatud parim katseseadistus laboritingimustes vajab kindlasti edasiarendamist kogudes lisaks tökatile ka tekkivaid gaase.

Töö käigus analüüsitud tökatiproovid on heaks alustalaks edasisele koostööle keemikute ja tehnoloogide vahel, kelle abil saaks välja töötada efektiivseima tehnoloogia tökati ajamiseks ja sellest keemiliste ühendite eraldamiseks. Tökati ajamine peaks aga autori arvates jääma lihtsaks tehnoloogiaks vältides ohtlikke kemikaale, mis vähendaksid ideaalsena tunduva kasekoore termilise töötlemise keskkonnaohutust. Ideaalsus väljendub kõikide tökatiajamise saaduste taaskasutamises: tökat kui põhiprodukt, puugaas ja süsi kui täiendav kütus ning puugaasist eraldatud keemilised ühendid.

Termilise eraldamise tehnoloogiaga saadud tökatit võib ilma edasise töötlemiseta kasutada puidukaitsevahendina – see on antibakteriaalne ja sisaldab alifaatseid ühendeid ja fenooli, mis näitavad, et tegemist on biotsiidiga ning sobib immutamiseks. Küll aga vajab tökat kui puidukaitsevahend katsetamist ilmastikuoludele vastupidamisel.

Tökatist valmistatud liimi ei õnnestunud katsetel saada vahendite ja aja piiratuse tõttu. Kuigi huvipakkuv oleks liim siiski valmistada ning välja selgitada saadud liimi kvaliteet. Ometigi on tökatit aastatuhandeid liimina kasutatud tööriistade valmistamiseks. Liimiks sobib tökat seetõttu, et sisaldab fenoolseid ühendeid. Ideaaliks oleks 100%-line kasevineer, mille kihte liimitakse kasekoorest valmistatud liimiga. Küll aga on sellise vineeri kvaliteet ehk tööstuslikust sfäärist väljajääv, kuna tökat on väga keerulise sisaldusega koosnedes ka liimiks mittevajalikest komponentidest. Siiski on kasekoorest eraldatud fenoolide fraktsioon olnud edukaks aseaineks tööstusliku liimi koostises.

Kokkuvõtvalt on tökatit läbi aegade kasutatud

- puidukaitsevahendina pilbas- ja laastukatustele, palkidele jt puitosadele
- immutusvahendina paatidele, laevadele, köitele, kalavõrkudele
- määrdena (lisatud rasva) nahkesemetele, saabastele, ratastele
- ravimina nahavigastuste, nahahaiguste, liigesevalu, rabanduse, hingamisteede haiguste korral

- ravinärimiskummina
- seebi valmistamiseks
- tõrjevahendina putukate (parnud, sääsed) ja madude peletamiseks
- kərbsepüünisena
- teritusvahendi luisu valmistamiseks (tõrva ja liiva segu)
- pigi valmistamiseks – pigitatud niidiga õmmeldi nahkesemeid, hobuseriistu ja jalanõusid
- liimi valmistamiseks

Tökati ajamisega tööstuslikult Eestis ei tegeleta, kuigi potentsiaal on olemas. Põhjuseks võib olla puudulik teadmine tökati kasutusvõimaluste kohta. Väljapakutud kasutus puidukaitselahendina ei ole siiani olnud atraktiivne, kuna sama otstarbega sünteetilistel kemikaalidel on kinnitatud katsetulemused ja looduslikest vahenditest on männitõrv hästi tuntud. Käesoleva uurimistöõ tökati proovide analüüsid aga kinnitavad tökati sobivust puidu kaitsmiseks. Mainimata ei saa jätta ka tökatis sisalduvate kasulike ühendite potentsiaali kosmeetika- ja ravimitööstuses, kasvõi tökatisseebi või salvi näol. Tökati kasutusala jaoks on ülalnimetatud tegelikult olnud juba aastasadu ja -tuhandeid, kuid tehnoloogia kiire arengu juures on traditsioonilised võtted ja nende abil saadavad materjalid jäänud unustusehõlma. Tänu üldisele arengule on tööstuses materjalide kogused kordades suurenenud ja antud juhul on see tökati tootmisele igati kasulik, kuna kasepuitu niikuinii kasutatakse ning tooraine saamiseks peaks eemaldama kaselt ainult koore, siis peab sellelegi kasutuse leidma ning tökati ajamine on üks tootlikumaid võimalusi.

Tänuavaldused

Täna käesoleva magistr töö juhendajat professor Margus Loppi meeldiva koostöö eest. Samuti keemiatehnika doktorit Jaan Uustalu konsultatsioonide eest.

Suured tänud: Aleksander-Mati Müürisepp, Marju Laasik, Juta-Doris Lille, Jakup Karjus, Dmitri Goljandin (TTÜ materjalide taaskasutuse teadus- ja katselabor), Kaarel Siirde, Kristin Lippur, Kaie Laane, Alo Soone, LabKlaas, UPM-Kymmene Otepää AS.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Asur, V. Eesti suuremate saeettevõtete kõrvaltoodangu summaarne energiasisaldus.– *Luuu Metsanduskooli artiklid ja uurimused V*, 20. Luua: Luua Metsanduskool ja autorid, 2006. [WWW] http://www.luuu.edu.ee/userfiles/file/kasulikud_lingid/artiklid/artiklid2006.pdf (13.05.2014)
2. Paper and wood insights, 2006. <http://www.forestindustries.fi> (statistics for 2006).
3. Tvauri, A. Tõrva- ja lubjatootmine Eestis muinas-, kesk- ja uusajal: teadusprojekt. Tartu Ülikool, 2006-2009.
4. Loit, M. Tõrv. Ajalugu, valmistamine ja kasutamine [WWW] http://www.ecooil.ee/files/documents/torva_keetmine.pdf (13.04.2014)
5. Kreinin, A. Suusatõrvade keemiliste ja füüsikaliste omaduste analüüs. Lepingulise teadusliku töö nr. TK-8013 aruanne. Tallinna Polütehniline Instituut, kehalise kasvatuse kateeder. Tallinn: Tallinna Polütehniline instituut, 1969.
6. Birch Bark Compounds Offer a Wealth of Business Opportunities [WWW] http://www.vtt.fi/news/2014/13022014_suberin_betulin.jsp?lang=en (13.04.2014)
7. Chernyaeva, G.N., Dolgodvorova, S.Ya., Bondarenko, S.M. Ekstraktivnye veshchestva berezy. Krasnoyarsk: 1986.
8. Elkman, R. *Holzforsch*, 1983, 37, 205.
9. Ohara, S., et al. *Mokuza Gakkaishi*, 1986, 32, 266.
10. Keppart, V. Valge kasetohu saladused.– *Eesti Loodus*, 1999, 9, 364-366.
11. *Eesti Rahva Muuseumi korrespondentide vastuste arhiiv KV 658*, 99-111.
12. Rattus, K. Kuidas meil ajast aega tõrva on aetud.– *Eesti Loodus*, 2005, 9. [E-ajakiri] http://www.loodusajakiri.ee/eesti_loodus/artikkel1219_4941.html (13.04.2014)]
13. Leinbock, F. Etnograafilisi teateid Hiiumaalt.– *Eesti Rahva Muuseumi etnograafiline arhiiv*, 1925, 549
14. Promm-Järvesoo, A. Ambla khk.– *Eesti Rahva Muuseumi etnograafiline arhiiv*, 1937, 103–115
15. Ilves, A. Männipuu tõrva valmistamine, Kadrina.– *Eesti Rahva Muuseumi korrespondentide vastuste arhiiv*, 1976, 43
16. Tammepuu, P. Kodusest tökatiaamisest, Torma.– *Eesti Rahva Muuseumi korrespondentide vastuste arhiiv*, 1958, 413-414
17. Õis, K. Tõrvaajamine, Simuna.– *Eesti Rahva Muuseumi korrespondentide vastuste arhiiv*, 23
18. Taheva Karjamõisa tõrvaahju ajalugu [WWW] http://parmu.ee/ökoküla/?page_id=30 (13.04.2014)
19. Kivilomp, N. Tõrvapõletamine, Räpina.– *Eesti Rahva Muuseumi korrespondentide vastuste arhiiv*, 1983, 149
20. Martin, H. Küsimusleht nr. 28, Helme.– *Eesti Rahva Muuseumi korrespondentide vastuste arhiiv*, 1941, 35
21. Eckerman, C. *Paperi ja Puu*, 1985, 3, 100.

22. Pisha, E., Chai, H., Lee, I.-S. *et al.* Discovery of betulinic acid as a selective inhibitor of human melanoma that functions by induction of apoptosis.– *Nature Medicine*, 1995, 1 (10), 1046-1051.
23. Fujioka, T., Kashiwada, Y., Kilkuskie, R.E., Cosentino, L.M., Ballas, L.M., Jiang, J.B., Janzen, W.P., Chen, I.S., Lee, K.H. Anti-AIDS agents, 11. Betulinic acid and platanic acid as anti-HIV principles from *Syzigium claviflorum*, and the anti-HIV activity of structurally related triterpenoids.– *Journal of Natural Products*, 1994, 57, 243-247.
24. Jinuhua, W. *Zhongguo Yaoxue Zazhi*, 1994, 29 (5), 268-71.
25. Seoane, E. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1982, 1837-1839.
26. Sweitzer, P., *et al.* Induction of resistance in barley against *Erysiphe graminis* by free cutin monomers.– *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 1996, 49 (2), 103-120.
27. McGraw-Hill Concise Encyclopedia of Science & Technology, Fourth Edition, 1998.
28. Pizzi, A. Forest Products Biotechnology: Wood bark extracts as adhesives and preservatives./ eds. A. Bruce, J. Palfreyman. London: Taylor & Francis, 1998, 167-181.].
29. Krasutsky, P. A., Carlson, R.M., Nesterenko, V.V., Kolomitsyn, I.V., Edwardson, C.F. Birch bark processing and the isolation of natural products from birch bark: WO1/10885 A2, 2001. [Online] espacenet (16.10.2013)
30. Kuznetsova, S.A., Levdansky, V.A., Kuznetsov, B.N., Shchipko, M.L., Ryazanova, T.V., Kovalchuk, N.M. Obtaining tanning agents, dyes, and enterosorbents from bast of a birch bark.– *Chemistry for Sustainable Development*, 2005, 13, 399-407. [WWW] <http://www.sibran.ru/upload/iblock/2d7/2d711bd409dcb8851d7af95c46287e82.pdf> (07.03.2014)
31. Freel, B., Graham, R., Giroux, R. Natural resin formulations: WO99/38935, 1999. [Online] espacenet (10.04.2014)
32. Koller, J., Baumer, U., Mania, D. High-Tech in the Middle Palaeolithic: Neandertal-Manufactured Pitch Identified.– *European Journal of Archaeology*, 2001, 4 (3), 385-397. [Online] Sage Journals (11.04.2014)
33. Charters, S., Evershed R.P., Goad, L.J., Heron, C., Blinkhorn, P. Identification of an Adhesive Used to Repair a Roman Jar.– *Archaeometry*, 1993, 35 (1), 91-101.
34. Vahur, S., Kriiska, A., Leito, I. Investigation of the Adhesive Residue on the Flint Insert and the Adhesive Lump Found from the Pulli Early Mesolithic Settlement Site (Estonia) by Micro-ATR-FT-IR Spectroscopy.– *Estonian Journal of Archaeology*, 2011, 15 (1), 3-17.
35. Miranda, I., Gominho, J., Mirra, I., Pereira, H. Fractioning and Chemical Characterization of Barks of *Betula pendula* and *Eucalyptus globulus*.– *Industrial Crops and Products*, 2013, 41, 299-305. [Online] Elsevier (13.04.2014)
36. Bhat, K.M., Anatomy, basic density and shrinkage of birch bark. – *IAWA Bulletin*, 1982, 3 (3–4), 207–213.

37. Tõrvaajamine. [WWW] <http://www.erm.ee/et/Avasta/Rahvakultuur/Toovotted/Torvaajamine> (13.05.2014)
38. Katse-uuringute ala. [WWW] <http://www.ajaloolisedvotted.ee/tarkus.html> (13.05.2014)
39. Yazaki, Y.; Collins, P. J. Wood adhesives based on tannin extracts from barks of some pine and spruce species.– *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1994, 52, 307–310.
40. Zhao, Y.; Yan, N.; Feng, M. Characterization of phenolformaldehyde resins derived from liquefied lodgepole pine barks.– *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2010, 30, 689–695.

LISAD

Lisa 1. Tõrvatootmisseade – vertikaalne tsirkulatsiooni retort

Materjal joonise juurde:

- 1 - kuivatamise ja kuivmenetluse tsoon
- 2 - koonus söe kokkusurumiseks
- 3 - jahutustsoon
- 4 - kondensatsiooni süsteem
- 5 - gaasiahi
- 6 - pihusti gaasi ja masuudi süütamiseks
- 7 - õhu juurdevool
- 8 - masuudi paak
- 9 - gaaside retsirkulatsiooni toru

Seadme ja protsessi kirjeldus

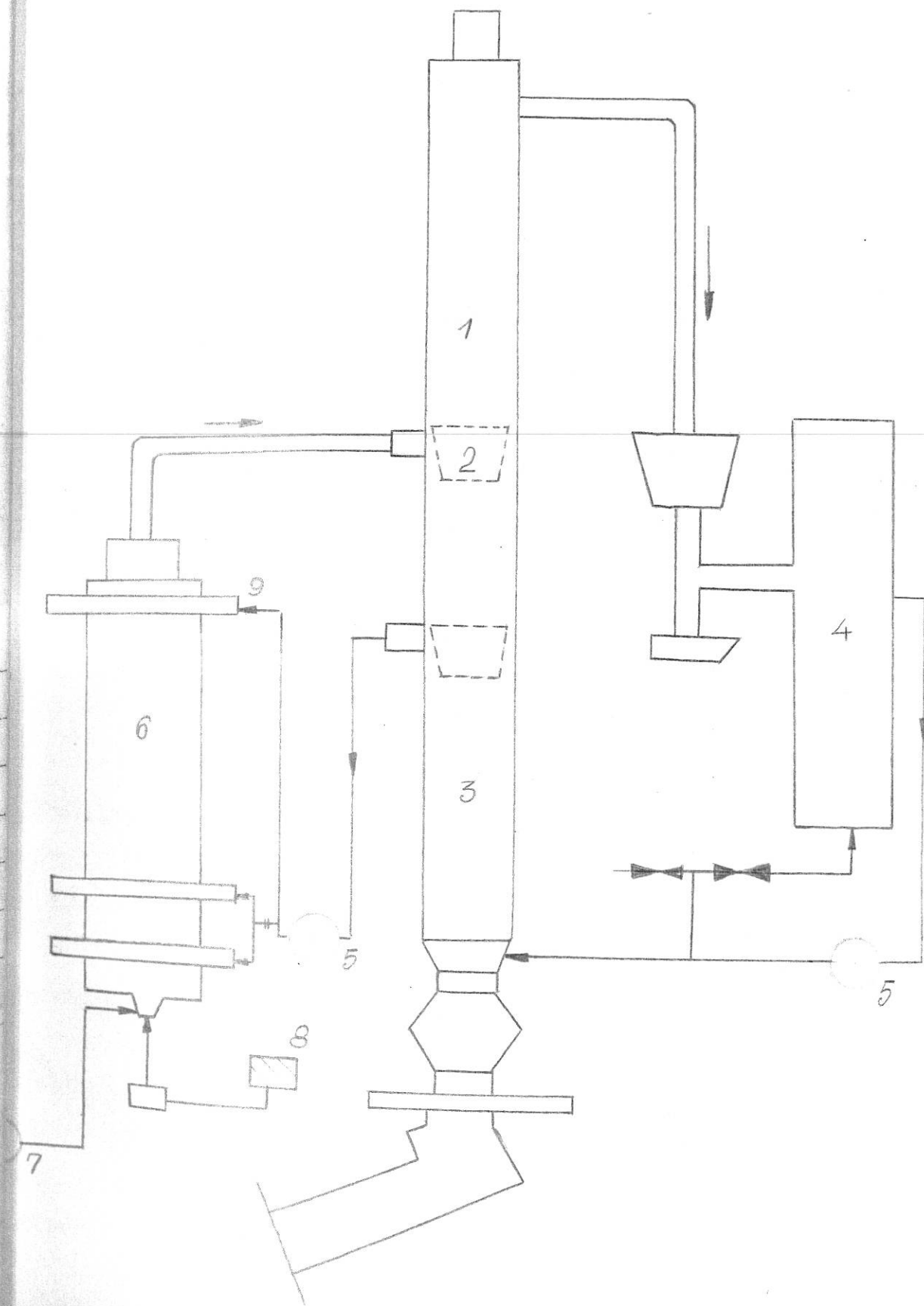
Retort koosneb kahest osast, mis on üksteisest eraldatud koonustega. Ülemine osa on puude kuivatamiseks ja söestamiseks. Alumises osas toimub söe jahutamine. Läbides koonuse soojusekandja, annab puidule ära soojuse kuivmenetluse ja kuivatamise tsoonis ning koos pürolüüsil saadud lenduvate produktidega väljub retordi ülemisest osast kondensatsioonisüsteemi temperatuuriga 100-130 kraadi.

Retordi sisemine diameeter on 2,7 m, kasulik kõrgus (kuivatamise tsoon, söe kokkusurumise tsoon ja jahutamine) on 15,1 m, üldkõrgus 26 m.

Iga 15-30 min järel lastakse retorti toormaterjali niiskusesisaldusega 10-15% ja niisama suure intervalli järel lastakse alt välja mahajahutatud süsi. Kui retort on hästi välja reguleeritud, siis ta kasutab vähe kütust, kuna küttena kasutatakse uuesti ära puidugaasid. Selliselt reguleeritud retort võib töötada ilma täiendava küttega.

Kõik suuremad tehased töötasid selliste retortidega.

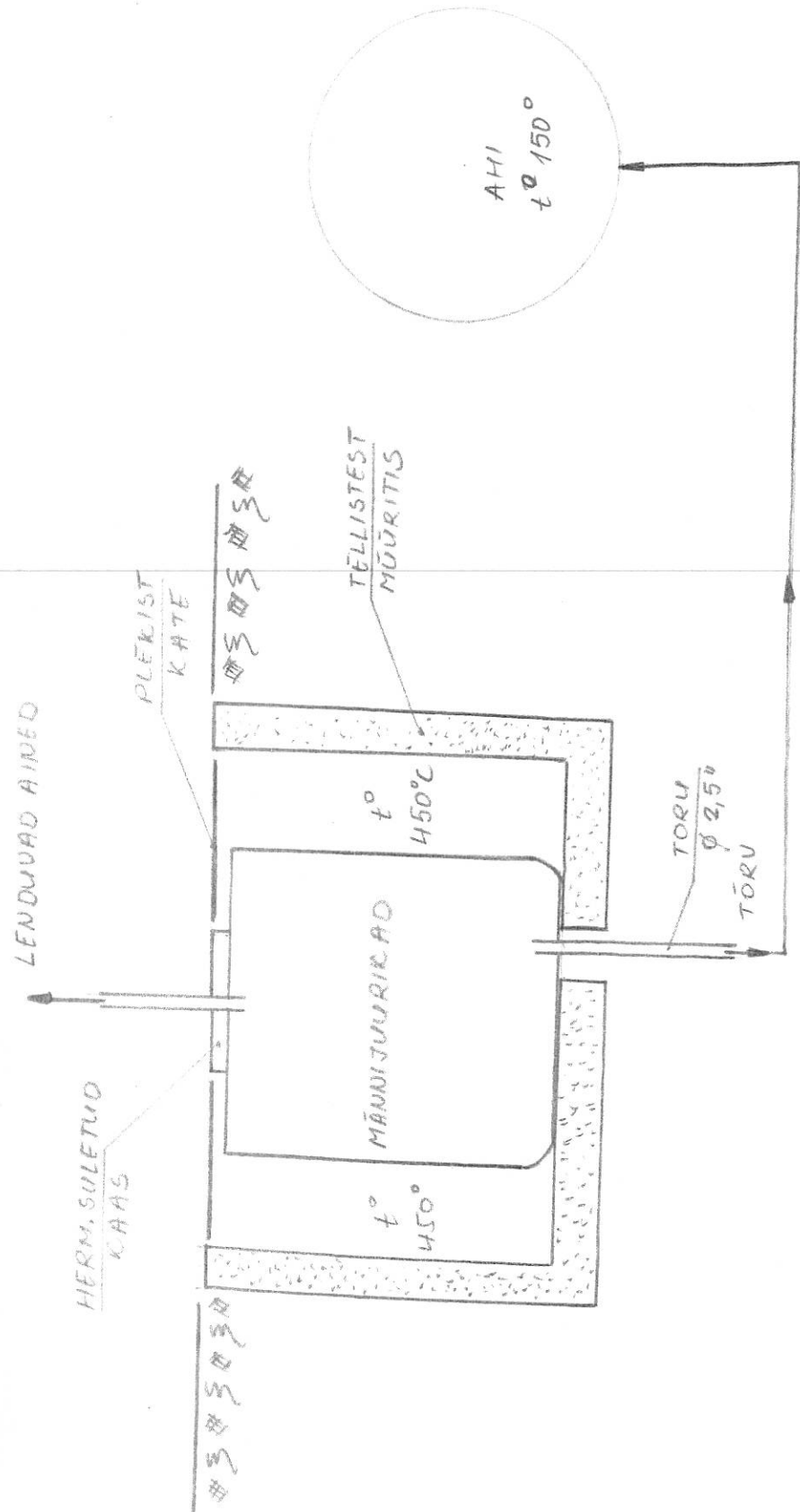
Lisa 1. Tõrvatootmiseseade - vertikaalne tsirkulatsiooni retort



Vertikaalne tsirkulatsiooni retort

Lisa 2. Tõrva tootmise tehnoloogiline skeem

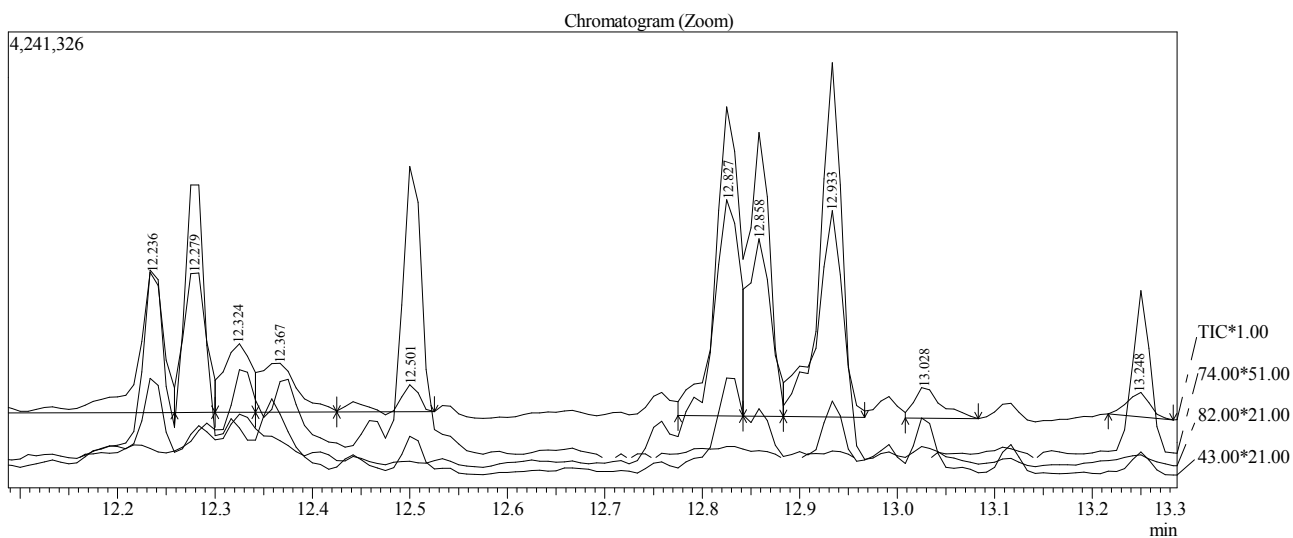
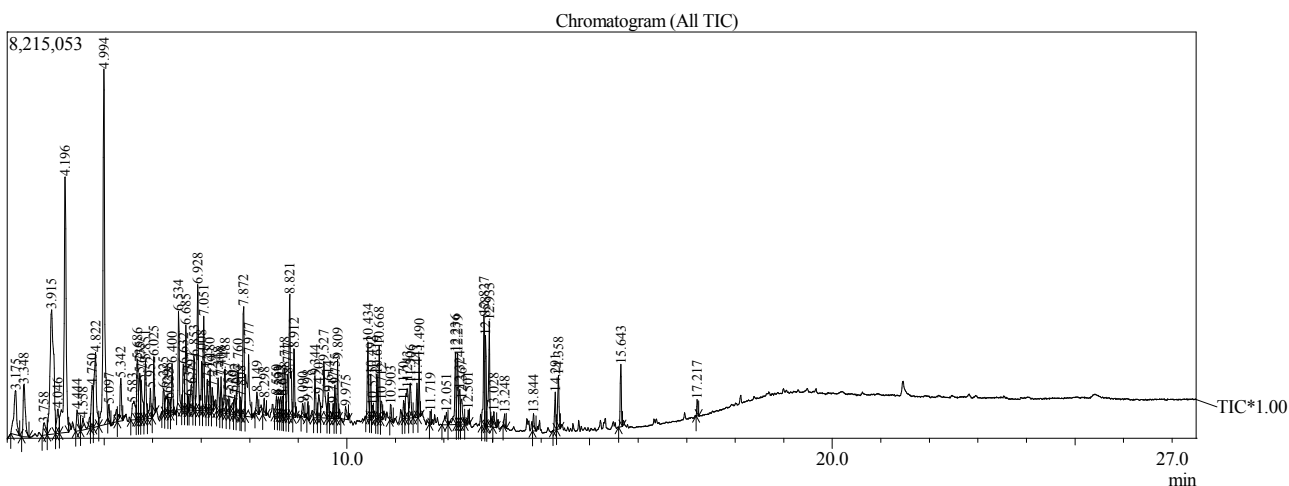
JOON. 3



Lisa 3. Tökatiproovide GC/MS analüüsitulemused

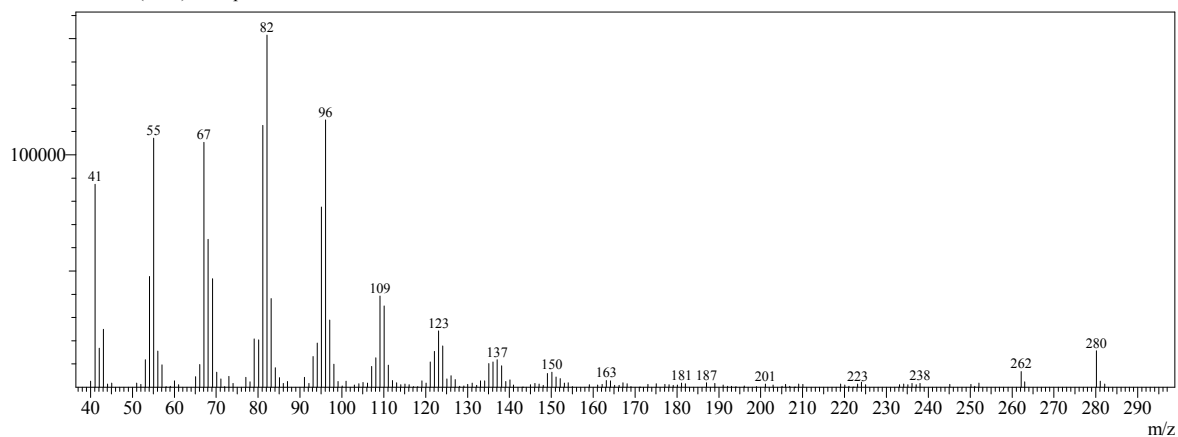
Utmine 1. Utmiskatse klaaskolvis veeaurudestillatsiooniga - 1.proov, veeaurudestillaat

C:\GCMSsolution\Data\Project1\2014.01.23. Salum 1.run2.QGD



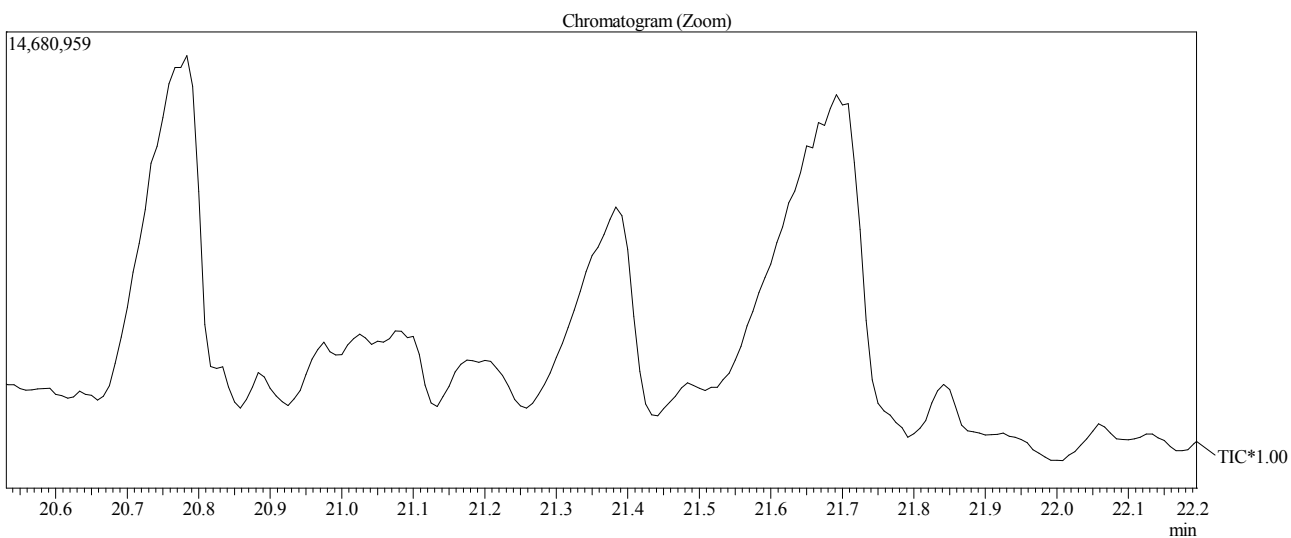
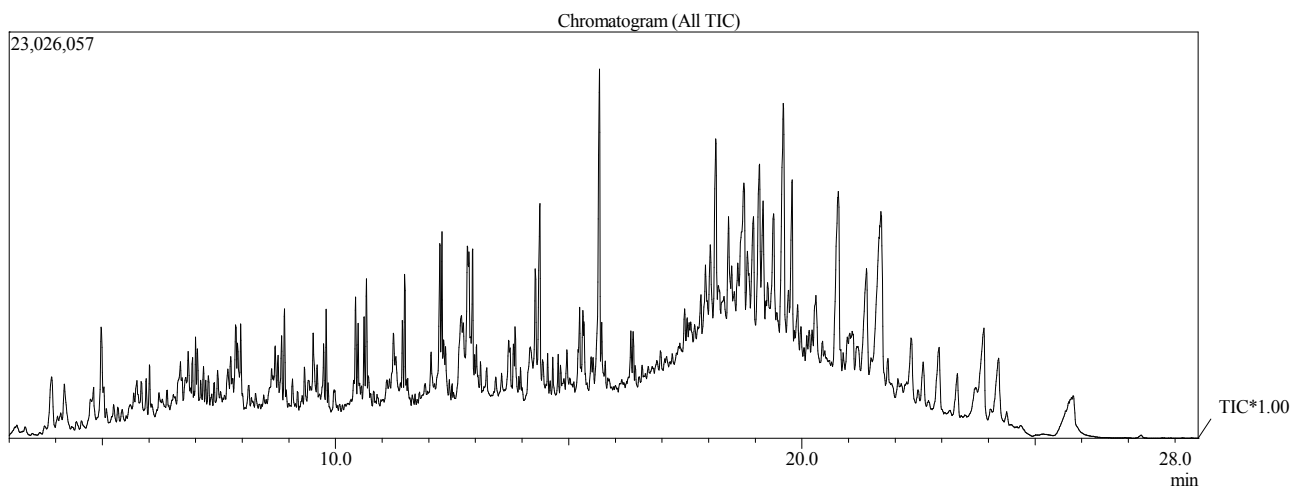
Spectrum

Line#:1 R.Time:12.933(Scan#:1193)
 MassPeaks:158
 RawMode:Single 12.933(1193) BasePeak:82.10(151502)
 BG Mode:12.900(1189) Group 1 - Event 1 Scan



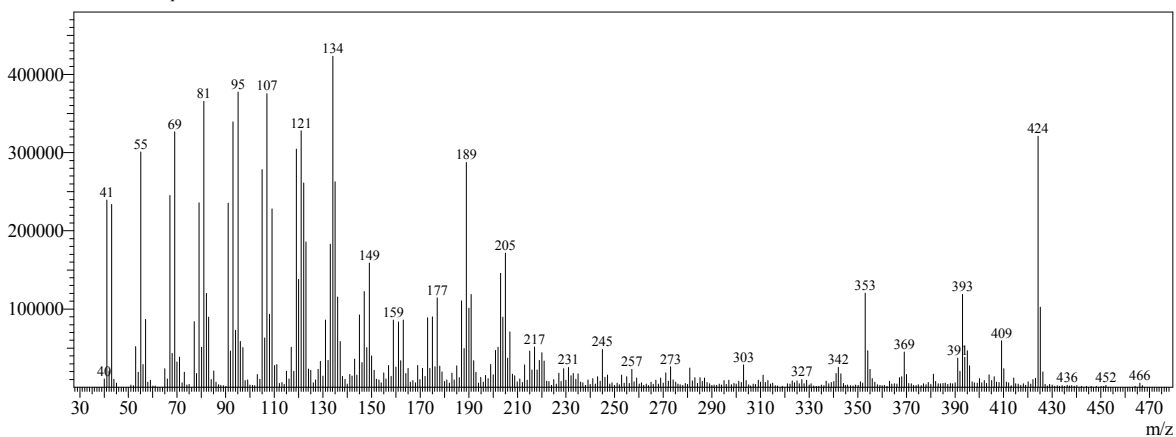
Utmine 1. Utmiskatse klaaskolvis veeaurdestillatsiooniga - 2.proov, tahkest osast välja loputatud jääk

C:\GCMSolution\Data\Project1\2014.01.29. Salum 2..QGD



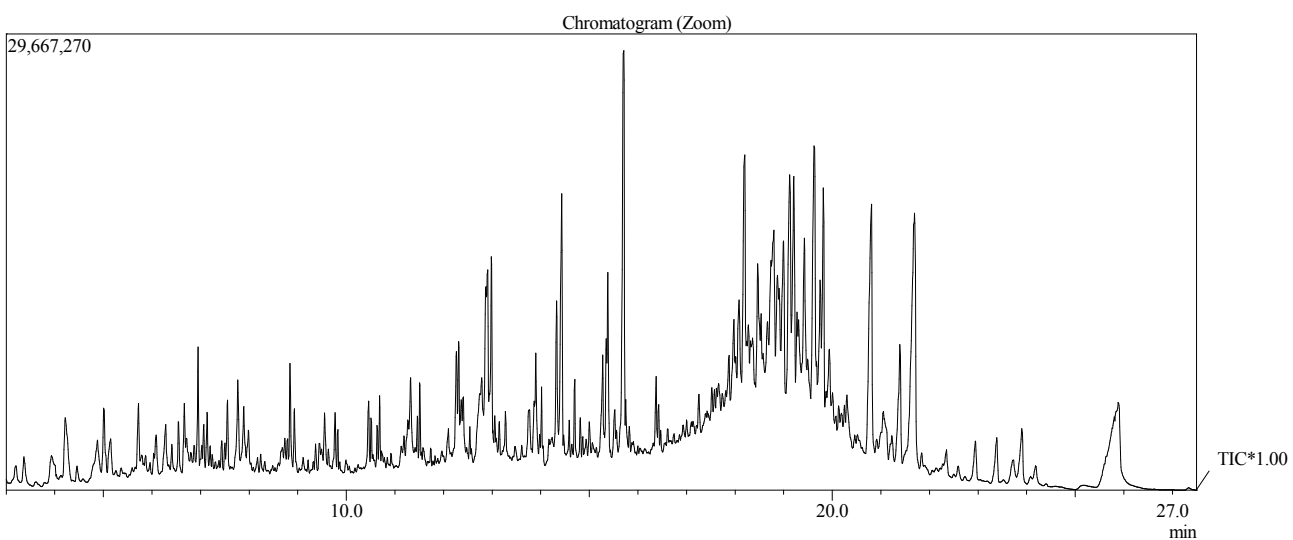
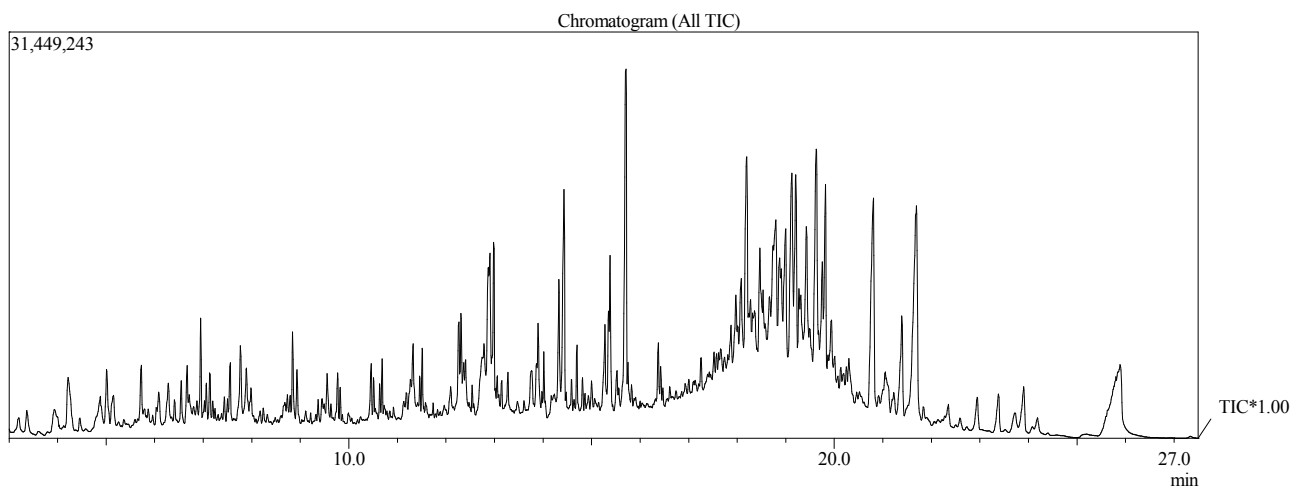
Spectrum

Line#:1 R.Time:20.775(Scan#:2134)
MassPeaks:400
RawMode:Single 20.775(2134) BasePeak:134.10(423281)
BG Mode:None Group 1 - Event 1 Scan



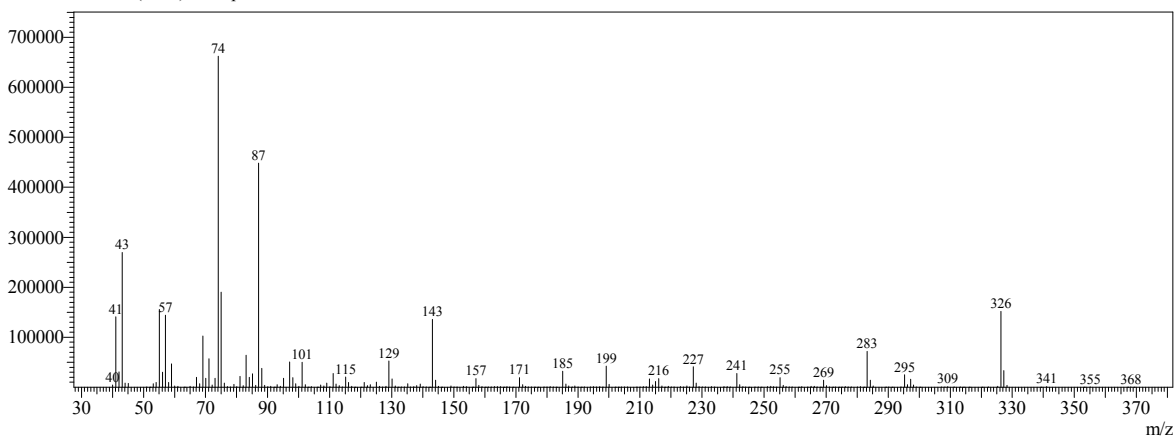
Utmise 2. Utmiskatse klaaskolvis kondenseeruvate gaaside kogumisega - 5.proov, utmisel (150-300°C) kogutud kondensaat

C:\GCMSolution\Data\Project1\2014.01.23. Salum 2.qgd



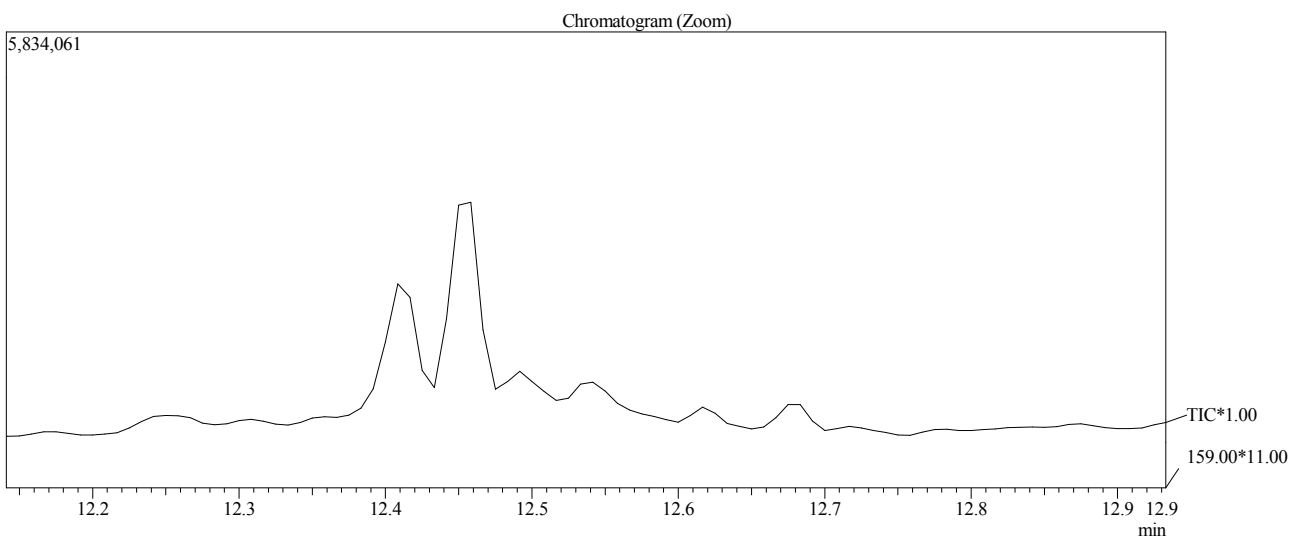
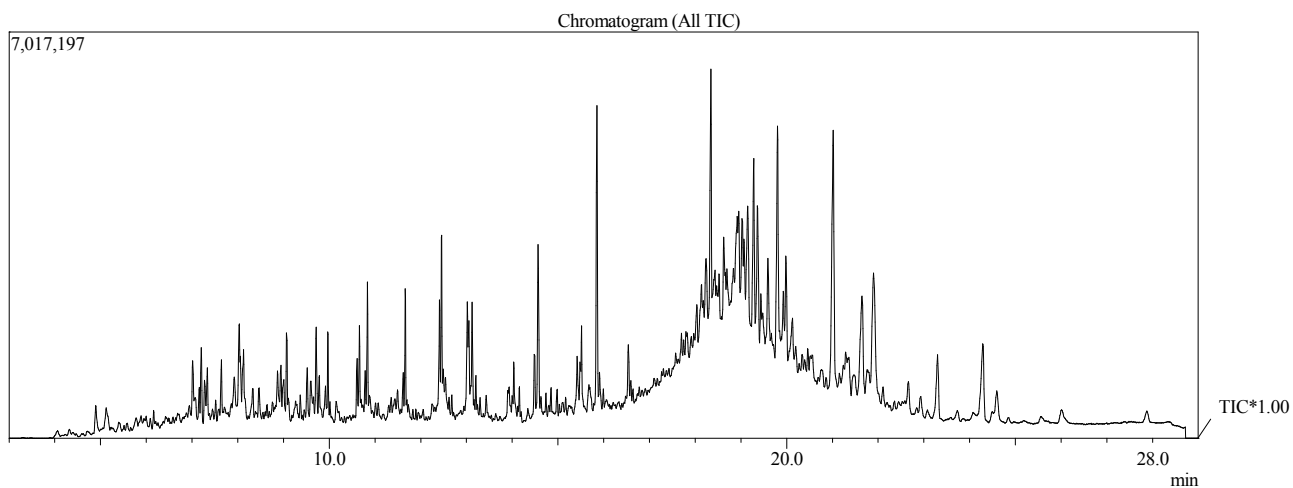
Spectrum

Line#:1 R.Time:14.017(Scan#:1323)
MassPeaks:244
RawMode:Single 14.017(1323) BasePeak:74.05(662353)
BG Mode:14.033(1325) Group 1 - Event 1 Scan



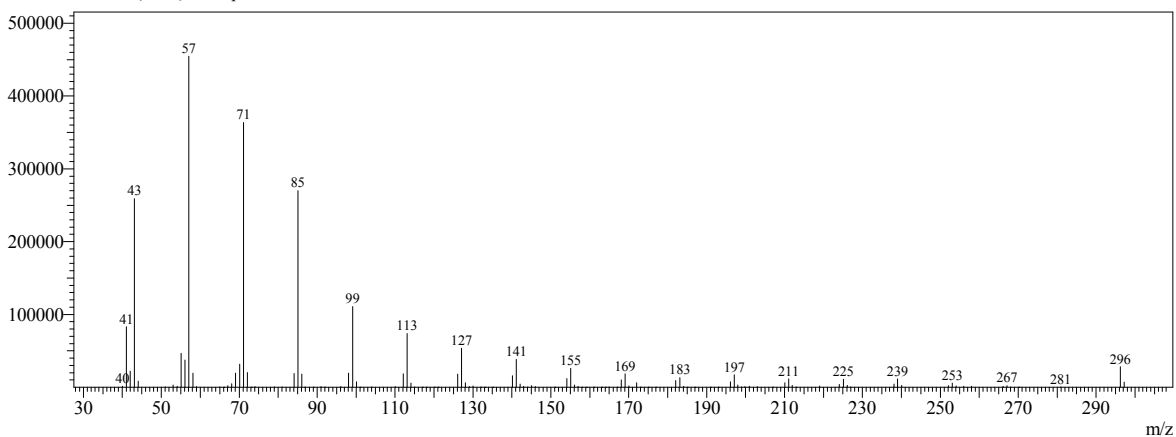
Utmine 2. Utmiskatse klaaskolvis kondenseeruvate gaaside kogumisega - 7.proov, tahkest osast välja loputatud jääk

C:\GCMSsolution\Data\Project1\2014.01.22. Salum 7.QGD



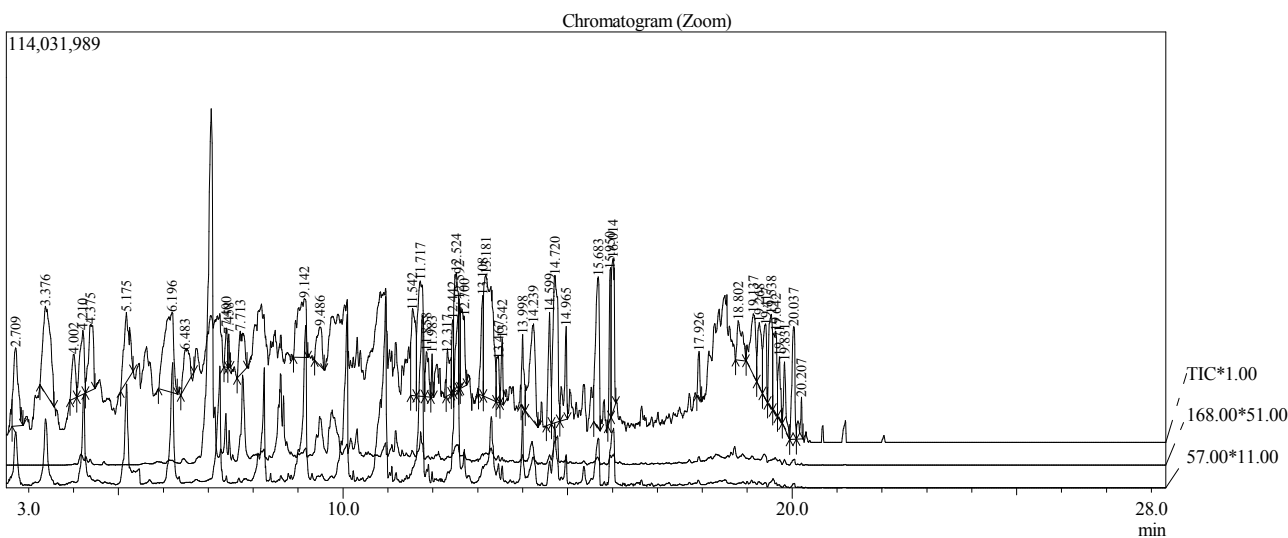
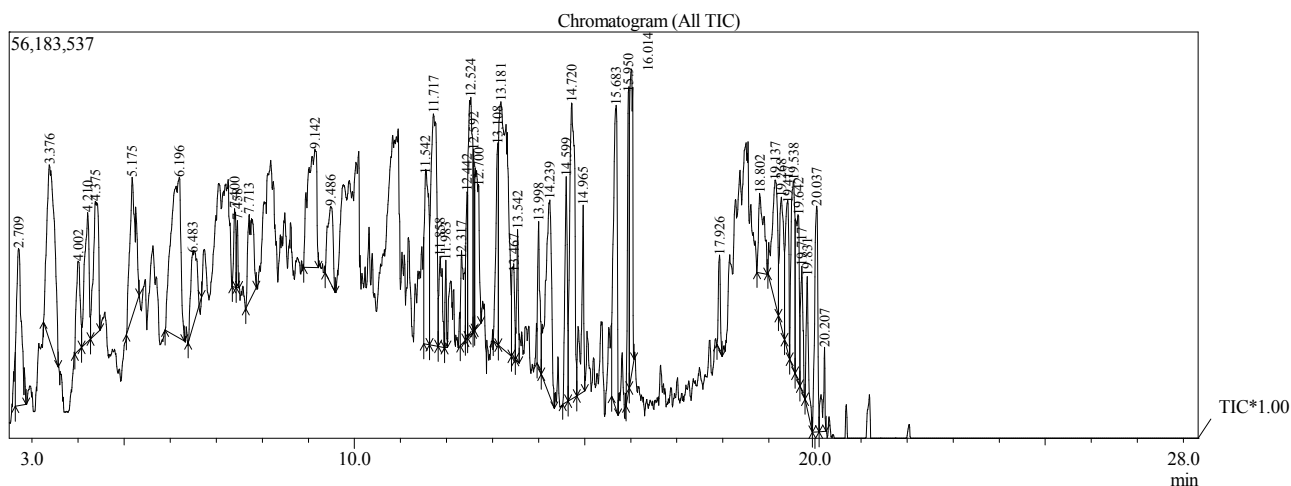
Spectrum

Line#:1 R.Time:12.450(Scan#:1135)
 MassPeaks:120
 RawMode:Single 12.450(1135) BasePeak:57.05(454788)
 BG Mode:12.425(1132) Group 1 - Event 1 Scan



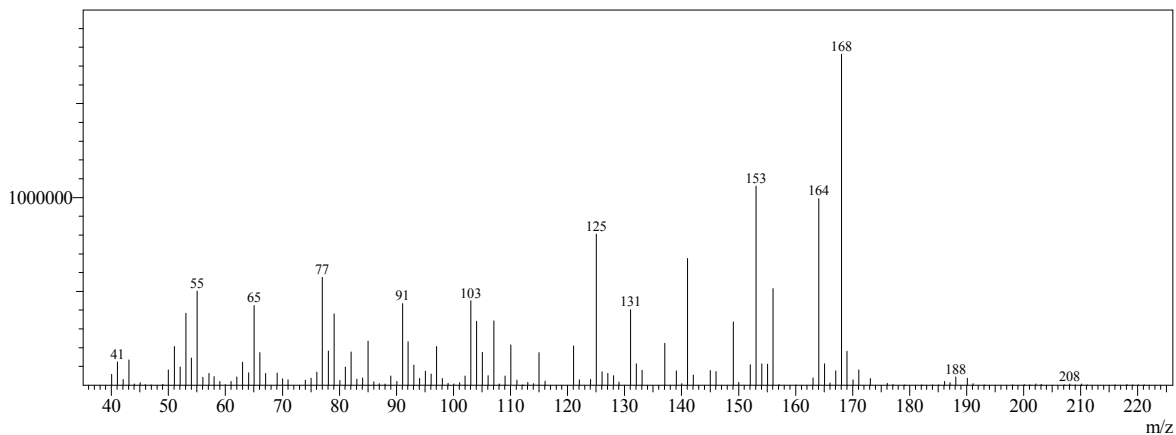
Katse metallreaktoris - 6.proov, uttevesi kuni temperatuurini 360°C

C:\GCMSolution\Data\Project1\2014.02.05. Salum 6.qgd



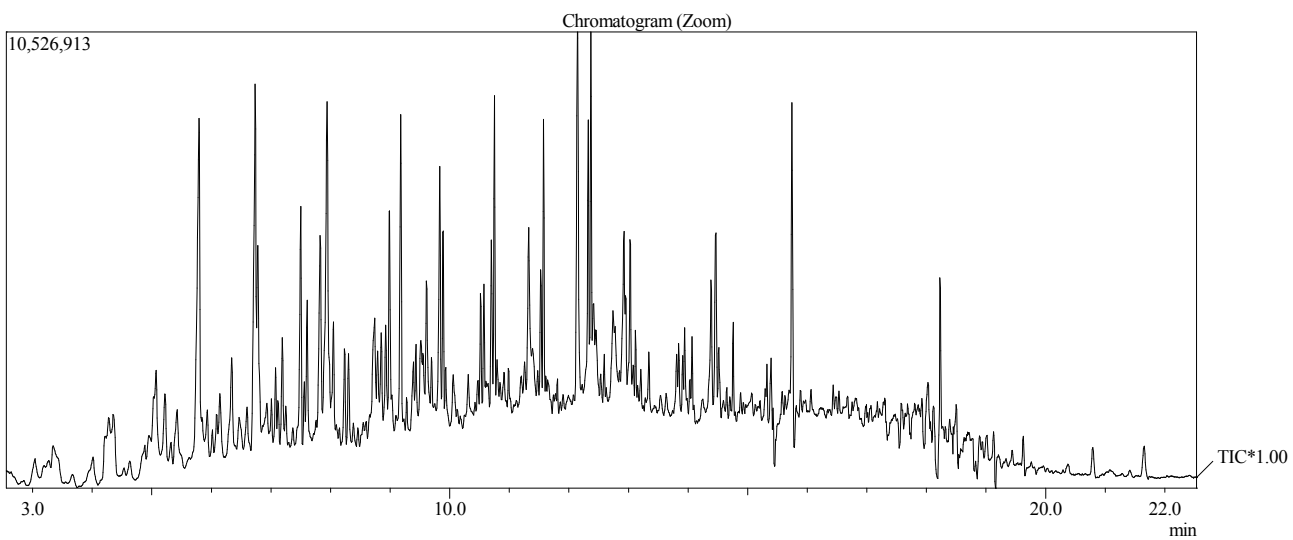
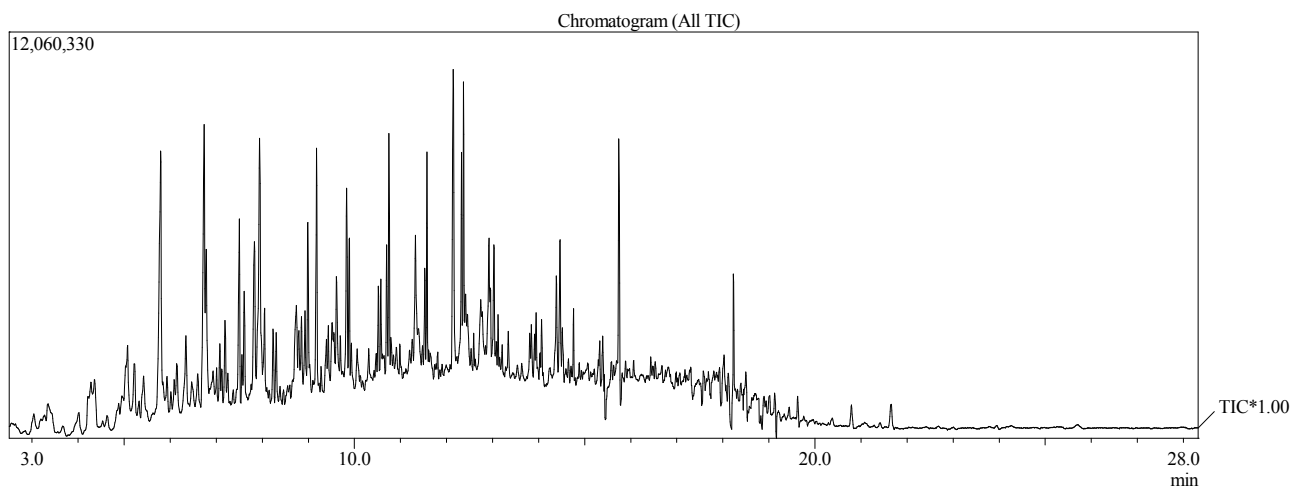
Spectrum

Line#:1 R.Time:7.050(Scan#:547)
 MassPeaks:137
 RawMode:Single 7.050(547) BasePeak:168.05(1763495)
 BG Mode:6.850(523) Group 1 - Event 1 Scan



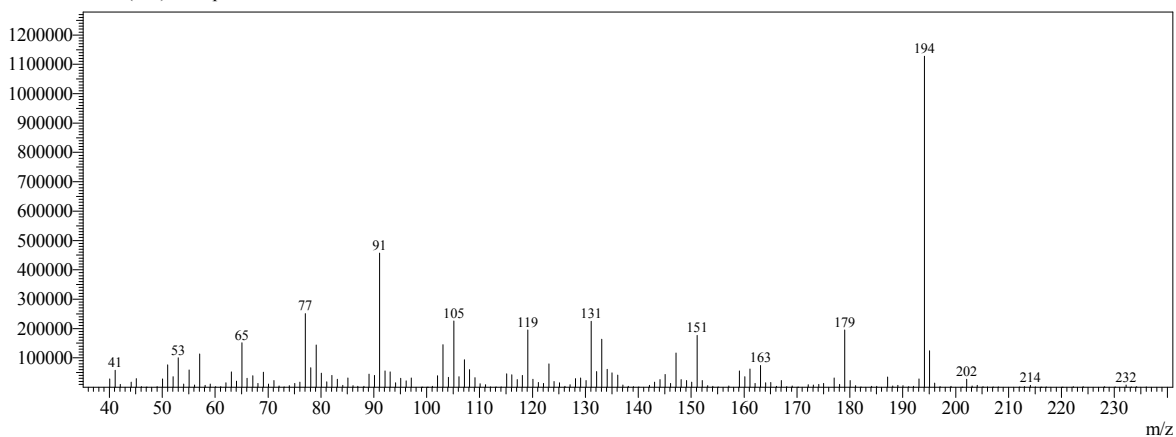
Katse metallreaktoris - 7.proov, uttevesi alates temperatuurist 360°C

C:\GCMSsolution\Data\Project1\2014.02.05. Salum 7.QGD



Spectrum

Line#:1 R.Time:9.175(Scan#:802)
MassPeaks:172
RawMode:Single 9.175(802) BasePeak:194.10(1127830)
BG Mode:9.133(797) Group 1 - Event 1 Scan



Lisa 4. Katsameetod F7 + F7.1

AlliedSignal Bremsbelag GmbH Glinder Weg 1 D-21509 Glinde b. Hamburg E-Laboratory	Fettgehalt von Verbundbacken und Trägerblechen	Test method Vorschrift F 7 + F 7.1 / 07.95						
<p>1 <u>Definition</u></p> <p>Als Fettgehalt wird die Menge an löslichen Verunreinigungen (Fette, Öle usw.) bezeichnet, die von der Gesamtoberfläche eines Trägerbleches oder Verbundbacke mit Petrolether abwaschbar sind.</p> <p>2 <u>Geräte und Prüfmittel</u></p> <p>Analysenwaage, 0,1 mg Genauigkeit Trockenschrank, 110°C Exsikkator Rotationsverdampfer mit Wasserbad Erlenmeyerkolben, 300 ml (Enghals mit Schliff NS 29) Trichter Filtriergestell Faltenfilter (z.B. Fa. Schleicher & Schüll Typ 595 1/2) Pinzette Spritzflasche mit Petrolether (Siedebereich 40/60 p.a.)</p> <p>3 <u>Durchführung</u></p> <p>Ein 300 ml Erlenmeyerkolben wird vor Gebrauch 30 min. im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Dann wird der Kolben im Exsikkator abgekühlt und auf 0,1 mg genau gewogen. Die Bestimmung ist mit 10 Trägerblechen bzw. Verbundbacken auszuführen. Je ein Teil wird mit einer Pinzette über dem Trichter mit eingelegtem Faltenfilter gehalten und sorgfältig mit Petrolether abgewaschen. Dabei wird das Filtrat im Erlenmeyerkolben gesammelt. Nach dem letzten Teil werden Trichter und Filter gut nachgespült. Der im Erlenmeyerkolben gesammelte Petrolether wird im Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene abdestilliert. Anschließend wird der Kolben 4 Stunden bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wird der Kolben erneut gewogen.</p> <p>4 <u>Auswertung und Angabe des Ergebnisses</u></p> $\frac{\text{Auswaage [mg]}}{10 \text{ (Anzahl der Bleche/Backen)}} = \text{mg Fettgehalt / Trägerblech}$ <p>Der Fettgehalt wird in mg/Trägerblech mit einer Stelle nach dem Komma angegeben.</p> <p>Ersetzt die Vorschrift F7 + F 7.1 / 04.94; alle vorhergehenden Vorschriften sind ungültig.</p> <table border="1" data-bbox="236 1989 1428 2119"> <tr> <td data-bbox="236 1989 635 2072">Erstellt : T.Pfannebecker 21.07.95</td> <td data-bbox="635 1989 1034 2072">Geprüft : K.Werner 21.07.95</td> <td data-bbox="1034 1989 1428 2072">Freigegeben : M.Meuel 21.07.95</td> </tr> <tr> <td colspan="3" data-bbox="236 2072 1428 2119">Verteiler : Analytik, Q</td> </tr> </table>			Erstellt : T.Pfannebecker 21.07.95	Geprüft : K.Werner 21.07.95	Freigegeben : M.Meuel 21.07.95	Verteiler : Analytik, Q		
Erstellt : T.Pfannebecker 21.07.95	Geprüft : K.Werner 21.07.95	Freigegeben : M.Meuel 21.07.95						
Verteiler : Analytik, Q								

Lisa 5. Tökatiiproovide aineklassid

Aineklass	Utmine 1		Utmine 2		Katse metallreaktoris	
	1.proov	2.proov	5.proov	7.proov	6.proov	7.proov
	Veeauru-destillaat	Tahkest osast välja loputatud	Utmisel (150-300°C) kogutud kondensaat	Tahkest osast välja loputatud	Kuni 360°C	Alates 360°C
Alkaanid	12,2%	6,0%	3,9%	6,4%	6,7%	14,3%
Alkeenid	7,5%	4,5%	1,1%	1,9%	1,1%	9,4%
Aromaatsed ühendid	14,7%	4,2%	0,0%	1,8%	2,2%	4,3%
Fenoolid	27,0%	4,2%	5,3%	5,3%	11,6%	14,8%
Alkoholid	4,5%	6,4%	2,6%	1,8%	13,0%	4,6%
Aldehüüdid	1,8%	4,8%	0,0%	0,2%	0,0%	1,4%
Ketoonid	5,2%	5,6%	3,9%	3,0%	7,0%	8,5%
Estrid (ME)	3,9%	0,0%	3,6%	1,6%	13,7%	3,2%
Happed	5,0%	6,1%	15,3%	2,9%	8,8%	2,2%
Eetrid	0,0%	0,0%	1,4%	0,0%	0,0%	0,0%
Lipiidid	6,2%	2,0%	9,9%	4,1%	0,0%	10,6%
Isoprenoidid	8,8%	0,0%	1,9%	1,1%	0,0%	3,5%
Terpeenid	2,2%	32,9%	35,5%	31,1%	26,0%	11,5%
Polütsüklilised ühendid	0,0%	14,4%	11,8%	36,1%	5,3%	1,4%

Lisa 6. Tökati koostisainete keemistemperatuurid

Aine	Keemistemperatuur, °C (760 mmHg)
betulin	522,3±23,0
Phenol, 2-methoxy-4-methyl	220
Mequinol	243
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	246,5±20
Phenol, 2-methoxy-4-propyl	263,6±20
Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-	278,6±10
13-octadecenal, (Z)-	356,0±11
cyclopropanebutyric acid, 2-[(2-nonylcyclopropyl)methyl]-,	376,7±10
Padimate O	382,9±25
oxacycloheptadec-8-en-2-one	399,2±31
22-tricosenoic acid	464,4±14
13-docosenamide, (Z)-	474,2±14
lupeol	488,1±14
lup-20(29)-en-3-one	485,7±14
lup-20(29)-en-3-ol, acetate, (3.beta.)-	610,9±61
A`-neogammacer-22(29)-en-3-one	512,4±19
9,19-cyclolanost-23-ene-3,25-diol,(3.beta.,23E)-	536,1±23
stigmast-5-en-3-ol, oleate	692,4±44

Kasutatud kirjandus: American Chemical Society, [WWW] scifinder.cas.org