

КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВОСКОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю. Е. ОМЕЛЬЧЕНКО*, И. Н. ДЕМИДОВ

Кафедра технологии жиров и продуктов брожения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, УКРАИНА

**email: punterra@yandex.ua*

АННОТАЦИЯ В статье представлены результаты исследования качественных показателей воскоподобных веществ извлеченных из вторичных продуктов производства растительного масла методом контактной экстракции с использованием в качестве растворителей гексан и сивушное масло. Проанализирован качественный состав исследуемых образцов методом газовой хроматографии. Исследованы основные качественные показатели воскоподобных веществ и проведена сравнительная характеристика с промышленными аналогами.

Ключевые слова: воскоподобные вещества; хроматография; дифференциальная сканирующая калориметрия; температура плавления

QUALITY INDICATORS WAXLIKE SUBSTANCES

J. OMELCHENKO, I. DEMIDOV

Department of Technology of fats and fermented products, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, UKRAINE

ABSTRACT The article presents the results of qualitative research wax-like substances extracted from recycled vegetable oil production by extraction of the contact using hexane as a solvent and fusel oil. The aim of this work is to determine the physical and chemical indicators obtained wax-like substances. To address this goal the study used the method of gas chromatography, differential scanning calorimetry and the traditional chemical analysis methods. We analyzed by gas chromatography qualitative composition of the test samples, allowing identify more than 90% of wax esters. Installed temperature melting wax-like substances of the samples by methods of open capillary and differential scanning calorimetry, which amounted to 81 °S and 73,5 °S for hexane and fusel oil, respectively. The basic physical and chemical characteristics of wax-like substances, namely, acid number, saponification number, the essential number and iodine number. The comparative characteristic of physical-chemical indicators of the samples wax-like substance with industry peers. Comparative characteristics showed that the content of related substances in the test samples did not exceed the permissible values in comparison with beeswax and wax derived from the husks of sunflower seeds.

Keywords: waxy substances; chromatography; differential scanning calorimetry; the melting temperature.

Введение

На сегодняшний день усовершенствованию технологий масложировой отрасли уделяется большое внимание. Одним из распространенных направлений является снижение отходов производства и разработка способов максимального выделения из них ценных веществ.

В процессе рафинации подсолнечного масла в качестве отхода производства получают отработанный фильтровальный порошок на стадии вымораживания. Данный вторичный продукт представляет собой смесь ценных компонентов, таких как фильтровальный порошок, растительное масло и воскоподобные вещества.

Воскоподобные вещества представляют собой сложную смесь сопутствующих веществ, принадлежащих различным классам органических соединений. Основным компонентом этой смеси являются воски – сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных (реже двухатомных) спиртов [1]. К остальным сопутствующим можно отнести такие соединения, как высшие свободные жирные кислоты, углеводороды, лактоны, стеролы, стериды, алифатические спирты и некоторые другие

соединения.

Использование восков в различных отраслях промышленности очень разнообразно. Например, в кондитерской промышленности для образования влагонепроницаемого слоя за счет чего увеличивается срок хранения изделий [2-3]; в косметических препаратах; в медицине; в качестве защитных композиций для дерева, металлов, ткани, электроизоляционных покрытий, бумаги и т.д. [4-6]. Однако, для использования восков в качестве компонентов смесей, их могут модифицировать, для придания необходимых свойств, тем самым расширяя область применения. Поэтому определение состава и основных характеристик воскоподобных веществ, выделенных из вторичных продуктов масложировой отрасли является важным и актуальным.

Среди различных методов для определения состава и основных характеристик восков наиболее эффективными считаются хроматографические и спектрометрические методы анализа.

Методы спектроскопии используемые для характеристики восков, такие как метод инфракрасной спектроскопии с обратным Фурье-преобразованием интерферограммы излучения

© Ю. Е. ОМЕЛЬЧЕНКО, И. Н. ДЕМИДОВ, 2016

(спектроскопия FTIR) [7], позволяет идентифицировать только основные характерные группы.

Однако, хроматографические методы анализа основанные на принципе разделения, например жидкостная хроматография [8], сверхкритическая газовая хроматография [9], газовая хроматография пламено-ионизационного обнаружения (GC-FID) [10] и другие, позволяют более полно определить состав сложных смесей. Для того, чтобы одновременно идентифицировать и определить количественное содержание различных компонентов сложной смеси чаще всего используются газовая хроматография и масс-спектрометрия [11]. Иногда для некоторых компонентов воска, таких как жирные кислоты и жирные спирты, требуется дериватизацию для более эффективного их определения [12].

В данном исследовании для определения качественных показателей и характеристик воскоподобных веществ, извлеченных из отработанного фильтровального порошка, использованы метод газовой хроматографии, метод дифференциальной сканирующей калориметрии и традиционные химические методы анализа.

Цель работы

Целью проведенной работы является определение физико-химических показателей воскоподобных веществ извлеченных из отработанного фильтровального порошка контактным методом экстракции с использованием различных растворителей.

На основании поставленной цели исследования сформулированы и решены следующие задачи:

- определить качественный состав

воскоподобных веществ с использованием метода газовой хроматографии;

- исследовать процессы плавления и кристаллизации воскоподобных веществ методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и открытого капелляра [13];

- определить важнейшие химические показатели воскоподобных веществ, такие как кислотное число, число омыления, эфирное число, йодное число.

Изложение основного материала

На основе ранее полученных экспериментальных данных [14] установлены рациональные условия процесса экстракции и кристаллизации с использованием в качестве растворителей гексана и сивушного масла, а именно:

- три ступени экстракции;
- соотношение отработанный фильтрующий порошок – растворитель 1:3;
- длительность процесса экстракции 30 мин;
- температура кристаллизации 20 °С;
- время кристаллизации 24 ч.

Данные условия позволяют извлечь более 90% воскоподобных веществ. В восках, выделенных из вторичных продуктов масложирной отрасли, описанным выше способом, далее определяли состав и основные качественные характеристики.

На первом этапе исследования определен качественный и количественный состав полученных воскоподобных веществ с использованием разных растворителей методом газовой хроматографии. Результаты исследования представлены на рис. 1.

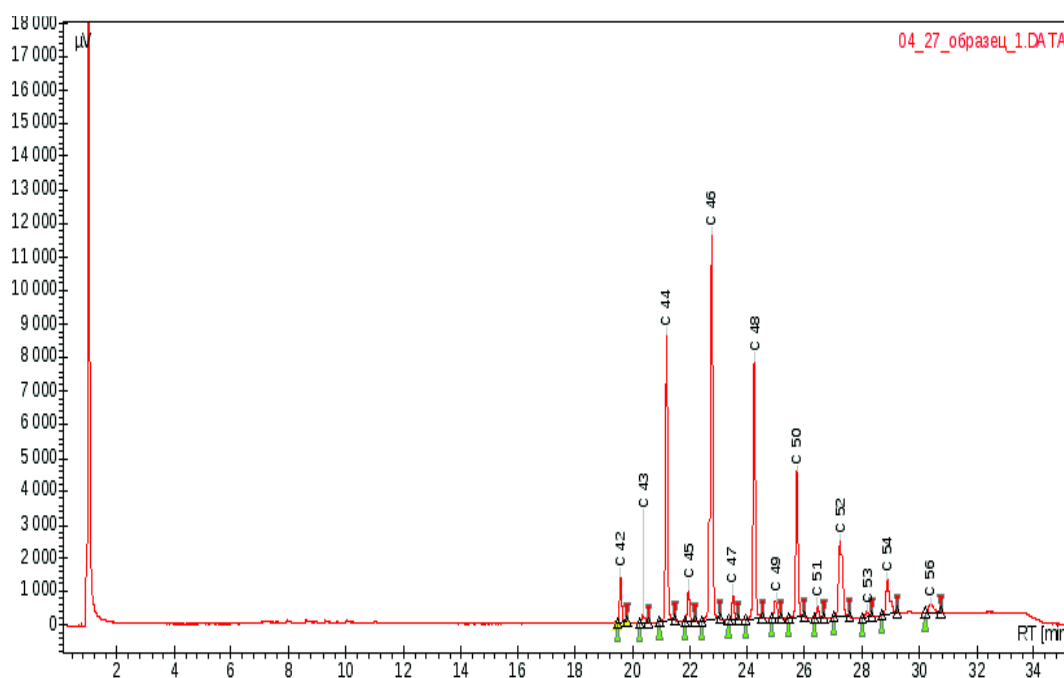


Рис. 1 – Хроматограмма воскоподобных веществ, извлеченных с использованием гексана

На основании полученных результатов (рис.1), можно сделать вывод, что воскоподобные вещества, извлеченные с использованием гексана и сивушного масла, практически идентичны и обеспечивают разделение сложных эфиров восков в пределах времени выполнения анализа 31 мин.

Восковые эфиры разделены на капиллярной колонкой в соответствии с их точками кипения. Концентрация сложных эфиров с нечётным числом атомов С от С43 до С53, гораздо ниже, чем сложных эфиров, с чётным числом атомов С от С42 до С56.

В ходе анализа определили более 90% от общего количества восковых эфиров. Среди присутствующих в исследуемых образцах эфиров

восков, С44 и С46 является преобладающим.

Одним из важнейшим качественным показателем воскоподобных веществ, который и определяет его область применения, является температура плавления. Поэтому на следующем этапе исследования определены температура плавления каждого полученного образца методом открытого капилляра и исследованы термические процессы плавления и кристаллизации методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Графики ДСК воскоподобных веществ, извлеченных гексаном и сивушным маслом, представлены на рис. 2 и рис. 3. соответственно.

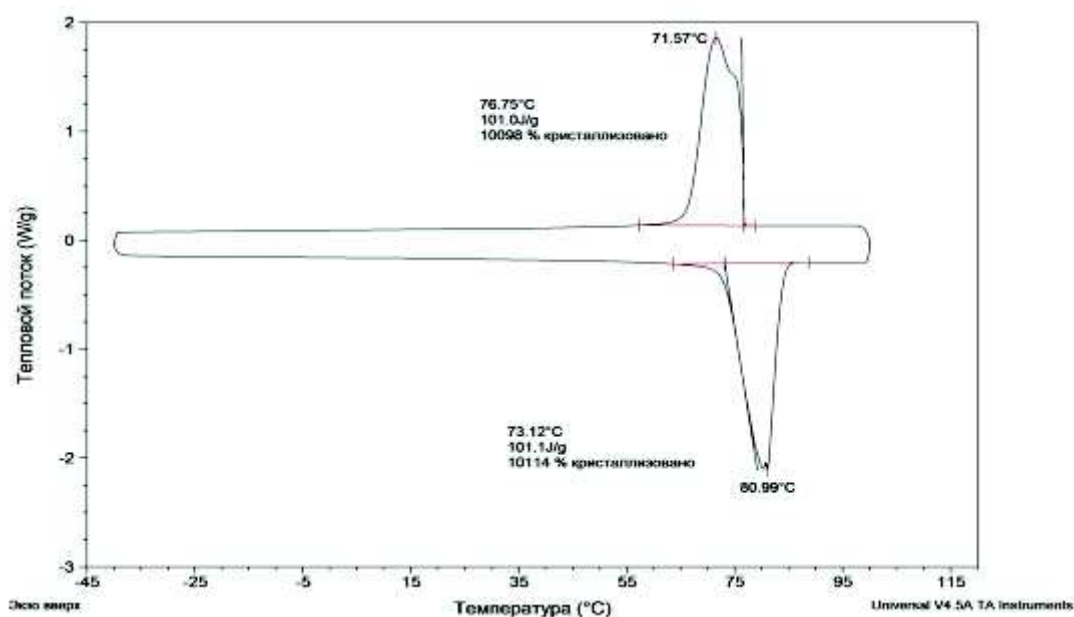


Рис. 2 – График ДСК процесса плавления и кристаллизации воскоподобных веществ, извлеченных гексаном

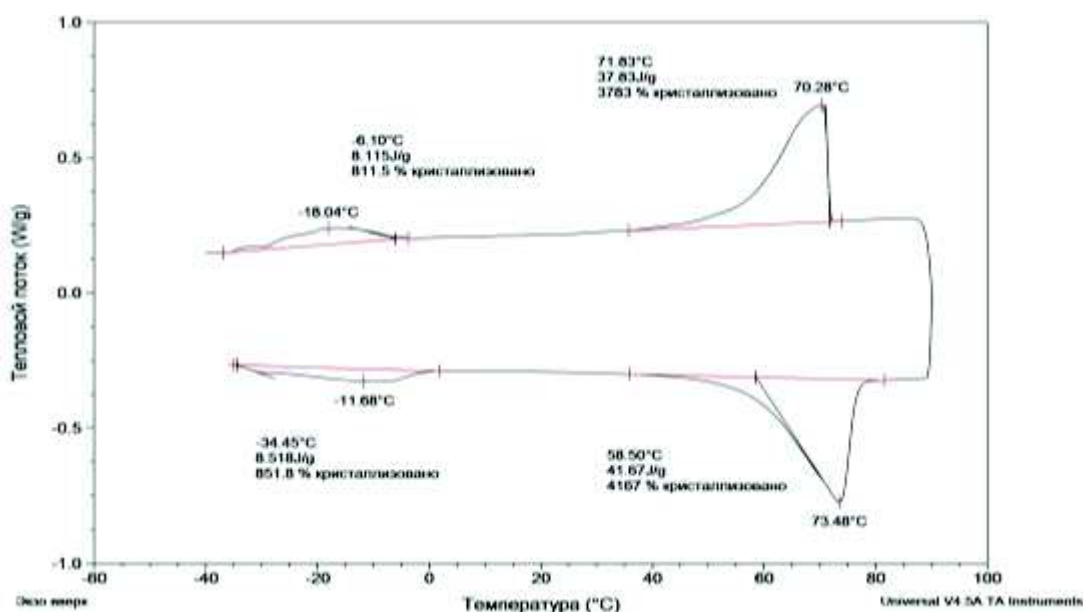


Рис. 3 – График ДСК процесса плавления и кристаллизации воскоподобных веществ, извлеченных сивушным маслом

Из рис. 2 и рис. 3 видно, что температура плавления и кристаллизации воскоподобных веществ, полученных с использованием в качестве растворителя гексана и сивушного масла отличаются. Это объясняется разной природой растворителей и различным количеством масла, оставшегося в

образцах.

Температуры плавления полученных образцов также определили методом открытого капилляра. Результаты исследования температур плавления и кристаллизации по обоим методам представлены в табл. 3.

Таблица 1 – Температуры плавления и кристаллизации воскоподобных веществ методами ДСК и открытого капилляра

Образец	Температура плавления по ДСК, °С	Температура плавления по методу открытого капилляра, °С	Температура кристаллизации, °С
Воскоподобные вещества извлеченные гексаном	81	79	71,5
Воскоподобные вещества извлеченные сивушным маслом	73,5	73	70

Полученные данные (табл. 1), свидетельствуют о том, что воскоподобные вещества исследуемых образцов имеет температуру плавления значительно выше, по сравнению с температурой плавления пчелиного воска (63–69 °С) [15] и воска, полученного из лузги семян подсолнечника (65–70 °С) [16]. Это значительно расширяет область их применения.

Воскоподобные вещества, полученные экстракцией из отработанного фильтрующего порошка с использованием в качестве растворителей гексана и сивушного масла, проанализировали

химическими методами исследования, а именно: определили кислотное число, число омыления, эфирное число, йодное число.

В косметической и кондитерской промышленности чаще всего применяют животные и растительные воски. Поэтому важно сравнить физико-химические показатели исследуемых образцов воскоподобных веществ с промышленными аналогами. Сравнительная характеристика представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика полученных образцов воскоподобных веществ с промышленными аналогами

Показатели	Воскоподобные вещества извлеченные гексаном	Воскоподобные вещества извлеченные сивушным маслом	Пчелиный воск	Воск полученный из лузги семян подсолнечника
Кислотное число, мг КОН/г	7	10	17-21	2-17
Число омыления, мг КОН/г	109	112	85-101	100-117
Эфирное число, мг КОН/г	102	107	71-83	98-107
Йодное число, г йода в 100 г воска	8	15	9-20	110-124
Температура плавления, °С	81	73,5	63-69	65-70
Температура кристаллизации, °С	71,5	70	60-63	70-73

Химический метод контроля показал (табл.2), что исследуемые образцы воскоподобных веществ содержат сопутствующие вещества в допустимых пределах по сравнению с промышленными аналогами.

Выводы

В ходе проведенного эксперимента определили качественные показатели воскоподобных веществ извлеченных из отработанного фильтровального порошка контактным методом экстракции с

использованием в качестве растворителей гексан и сивушное масло.

Показана возможность идентификации состава воскоподобных веществ с использованием газовой хроматографии, которое составило более 90% от общего количества восковых эфиров. Среди присутствующих в исследуемых образцах эфиров восков, С44 и С46 является преобладающим.

Определена температура плавления воскоподобных веществ исследуемых образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии и открытого капилляра, которая

составила 81°C и 73,5°C для гексана и сивушного масла соответственно. Данный показатель выше, по сравнению с температурой плавления пчелиного воска и воска, полученного из лузги семян подсолнечника, что дает возможность расширить их область применения.

С помощью химических методов контроля определили показатели воскоподобных веществ, а именно: кислотное число, эфирное число, йодное число и число омыления. Проведена сравнительная характеристика показателей полученных воскоподобных веществ с пчелиным воском и воском, полученным из лузги семян подсолнечника, которая показывает, что содержание сопутствующих веществ находится в допустимых пределах.

Список литературы

- 1 **О'Брайен, Р.** Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / **Р. О'Брайен, В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Магды** – СПб.: *Профессия*. – 2007. – С. 66–68.
- 2 **Маршалкіна, Г. А.** Технологія кондитерських виробів / **Г. А. Маршалкіна** – М.: Харчова промисловість. – 1988. – 445 с.
- 3 **Лур'є, І. С.** Технологія і технохімічний контроль кондитерського виробництва / **І. С. Лур'є** – М.: Легка та харчова промисловість. – 1987. – 328 с.
- 4 **Боровская, Л. В.** Применение природных и синтетических восков в качестве теплоаккумулирующих материалов / **Л. В. Боровская, С. Г. Шабалина, В. Н. Данилин**. – М.: Наука и техника. – 1996. – С. 45–52.
- 5 **Ивановский, Л. Е.** Энциклопедия восков / **Л. Е. Ивановский**. – Л.: Гостоптехиздат. – 1956. – Т. 1. – 147 с.
- 6 **Kolattu-kuda, P. E.** Chemistry and biochemistry of natural waxes / **P. E. Kolattu-kuda** – Amst. – 1976. – 147 p.
- 7 **Odlyha, M.** Investigation of the binding media of paintings by thermoanalytical and spectroscopic techniques / **M. Odlyha** // *Thermochimi Acta*. – 1995. – № 269 – P. 705–727
- 8 **Asperger, A.** Thermally assisted hydrolysis and methylation – a simple and rapid online derivatization method for the gas chromatographic analysis of natural waxes / **A. Asperger, W. Engewald, G. Fabian** // *J Anal Appl Pyrol.* – 2001. – № 61. – P. 91–109. – doi: 10.1016/S0165-2370(01)00116-4.
- 9 **Hamilton, R. J.** Waxes: chemistry, molecular biology and functions / **R. J. Hamilton** *The Oily Press*, Dundee. – 1995. – P. 90–163.
- 10 **Marinach, C.** Identification of binding media in works of art by gas chromatography–mass spectrometry / **C. Marinach, M. C. Papillon, C. Pepe** // *J Cult Herit* – 2004. – № 5 – P. 231–240. – doi: 10.1016/j.culher.2003.12.002.
- 11 **Regert, M.** Characterization of wax works of art by gas chromatographic procedures / **M. Regert, S. Colinart, L. Degrand** // *J Chromatogr A*. – 2005. – № 1091. – P. 124–240. – doi: 10.1016/j.chroma.2005.07.039.
- 12 **Grob, K.** Recognition of adulterated oils by direct analysis of the minor components / **K. Grob, A. M. Giuffré, U. Leuzzi, D. Mincione** // *Fat Sci Tech* – 1994. – № 98 – P. 286–290.

- 13 **ДСТУ ISO ISO 6321:2003.** Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення точки плавлення у відкритому капілярі (точка плинину) – [Чинний від 11.06.2003]. – К.: Держспоживстандарт України. – 2004. – 18 с. – (Національний стандарт України)
- 14 **Омельченко, Ю. Е.** Извлечение липидов из отработанного фильтрующего порошка методом контактной экстракции / **Ю. Е. Омельченко, И. Н. Демидов** // *Вестник НТУ «ХПИ»* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2016. – №19 (1191). – С. 57 – 62.
- 15 **ДСТУ 4667:2006.** Віск бджолиний промисловий. Технічні умови. – [Чинний від 15.08.2006]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 18 с. – (Національний стандарт України).
- 16 **Белькович, П. И.** Воск и его технические аналоги / **П. И. Белькович, Н. Г. Голованов** – Минск: Наука и техника – 1980. – 176 с.

Bibliography (transliterated)

- 1 **O'Brien, R., Shirokov, V. D., Babevkinov, D. A. Selivanova, N. S., Magda, N. V.** Fats and oils. Production, composition and properties, use. SanctPeterburg: *Occupation*, 2007, 66–68.
- 2 **Marshalkina, G. A.** Tehnology confectionery. Moscow: *Nutritive promislovist*, 1988, 445 p.
- 3 **Lur'e, I. S.** Technology and Chemical Control confectionery. *Moskow: Light is the nutritive promislovist*, 1987, 328 p.
- 4 **Bohr, L. V., Shabalin, S. M., Danilin, V. N.** Application of natural and synthetic waxes as heat storage materials. Moscow: Science and Technology, 1996, 45–52.
- 5 **Ivanovo, L. E.** Encyclopedia waxes. Gostoptekhizdat, 1956, 147 p.
- 6 **Kolattu-kuda, P. E.** Chemistry and biochemistry of natural waxes. Amst., 1976, 147 p.
- 7 **Odlyha, M.** Investigation of the binding media of paintings by thermoanalytical and spectroscopic techniques. *Thermochimi Acta*, 1995, **269**, 705–727.
- 8 **Asperger, A., Engewald, W., Fabian, G.** Thermally assisted hydrolysis and methylation – a simple and rapid online derivatization method for the gas chromatographic analysis of natural waxes. *J Anal Appl Pyrol.* 2001, **61**, 91–109, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00116-4.
- 9 **Hamilton, R. J.** Waxes: chemistry, molecular biology and functions. *The Oily Press*, Dundee, 1995, 90–163.
- 10 **Marinach, C., Papillon, M. C., Pepe, C.** Identification of binding media in works of art by gas chromatography–mass spectrometry. *J Cult Herit*, 2004, **5**, 231–240, doi: 10.1016/j.culher.2003.12.002.
- 11 **Regert, M., Colinart, S., Degrand, L.** Characterization of wax works of art by gas chromatographic procedures. *J Chromatogr A*, 2005, **1091**, 124–240, doi: 10.1016/j.chroma.2005.07.039.
- 12 **Grob, K., Giuffré, A. M.** Recognition of adulterated oils by direct analysis of the minor components. *Fat Sci Tech*, 1994, **98**, 286–290.
- 13 **Animal fats and oils and plant. Determination of melting point in open capillary (point flow) ISO 6321: 2003.** – [Effective as of 11.06.2003]. – Kyiv: *State Committee of Ukraine*, 2004 – 18. – (National Standard of Ukraine).
- 14 **Omelchenko, J. E., Demidov, I. N** Removing lipids from the spent filter powder extraction method of contact. *Vestnik NTU "KPI"*. – Kharkiv: NTU "KPI", 2016, **19**(1191), 57-62.
- 15 **Beeswax industrial. Specifications: ISO4667: 2006.**

[Effective as of 15.08.2006]. – K.: *State Committee of Ukraine*, 2007 18 – (National Standard of Ukraine)

- 16 **Bel'kovich, P. I., Golovanov, N. G.** Wax and its technical counterparts. Minsk: Science and Technology, 1980, 176 p.

Сведения об авторах (About authors)

Омельченко Юлия Евгеньевна – Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», преподаватель-стажер кафедры «Технология жиров и продуктов брожения», г. Харьков, Украина; тел.: (063) 880-88-90; e-mail: punterra@yandex.ru.

Omelchenko Julia Evgenievna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", trainee teacher the Department "Technology of fats and fermented foods", Kharkov, Ukraine; tel.: (063) 880-88-90; e-mail: punterra@yandex.ru.

Демидов Игорь Николаевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харковский политехнический институт», профессор кафедры «Технология жиров и продуктов брожения», г. Харьков, Украина; тел.: (095) 185-32-67; e-mail: demigon@rambler.ru.

Demidov Igor Nikolaevich – doctor of technical sciences, professor, National Technical University "Kharkovsky Polytechnic Institute", Professor of the Department "Technology of fats and fermentation products", Kharkov, Ukraine; tel.: (095) 185-32-67

Пожалуйста ссылаетесь на эту статью следующим образом:

Омельченко, Ю. Е. Качественные показатели воскоподобных веществ / **Ю. Е. Омельченко, И. Н. Демидов** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2016. – № 42 (1214). – С. 193-198. – doi:10.20998/2413-4295.2016.42.31.

Please cite this article as:

Omelchenko, J., Demidov, I. Quality indicators waxlike substances. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2016, **42** (1214), 193–198, doi:10.20998/2413-4295.2016.42.31.

Будь ласка посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Омельченко, Ю. Є. Якісні показники воскоподібних речовин / **Ю. Є. Омельченко, І. М. Демідов** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 42 (1214). – С. 193-198. – doi:10.20998/2413-4295.2016.42.31.

АНОТАЦІЯ У статті представлені результати досліджень якісних показників воскоподібних речовин отриманих з вторичних продуктів виробництва рослинного масла методом контактної екстракції з використанням в якості розчинників гексан та сивушне масло. Проаналізувавши якісний склад зразків, що досліджувались, методом газової хроматографії, досліджені основні якісні показники воскоподібних речовин та проведена порівняльна характеристика з виробничими аналогами.

Ключові слова: воскоподібні речовини; хроматографія; диференціальна скануюча калориметрія; температура плавлення.

Поступила (received) 11.12.2016