PSZCZELNICZE ZESZYTY NAUKOWE
ROK I. NR 3 GRUDZIEŃ 1957

CHARAKTERYSTYKA KRAJOWEGO WOSKU PSZCZELEGO Z NATURALNYCH NIECZERWIONYCH PLASTRÓW ORAZ CHARAKTERYSTYKA WĘGLOWODORÓW WYDZIELONYCH Z NIEGO PRZY POMOCY CHROMATOGRAFII

Jan Curyło i Witold Zalewski
Zakład Pszczelnictwa I.S.

WPROWADZENIE

Wosk pszczeli jest naturalną wydzieliną pszczół robotnic używaną do budowy plastrów. Z plastrów otrzymuje się wosk głównie przez wytapianie. Jego skład chemiczny jest różnorodny, lecz można w nim wyróżnić cztery zasadnicze komponenty: wyższe kwasy tłuszczowe, wyższe alkohole, wzajemne ich połączenie — estry i ostatnią grupę — węglowodory. Stosunek tych składników ulega pewnym wahaniom i jest w dużej mierze zależny od czasu przebywania plastów w ulu.

Polska obecnie ma niedobór wosku pszczelego i pokrywa go importem. W związku z tym jego cena jest wysoka i to często jest powodem jego fałszowania. Najczęstsze i najtrudniejsze do wykrycia zafałszowanie wosku to dodatek parafiny i cerezyny, materiałów zbliżonych własnościami chemicznymi do węglowodorów woskowych. W poszukiwaniu metody wykrywania tych zafałszowań nasunęła się konieczność opracowania charakterystyki wosku pszczelego i jego węglowodorów.

CEL PRACY I PRZEGLĄD LITERATURY

Celem tej pracy było: a) stwierdzenie przy pomocy chromatografii kolumnowej, jaka ilość węglowodorów znajduje się w krajowych woskach pszczelich, pochodzących z naturalnych, nieczerwionych plastrów i na tej podstawie oparcie normy dopuszczalnej zawartości węglowodorów w krajowym wosku pszczelim. b) Zbadanie podstawowych własności fizycznych tych wosków oraz własności fizycznych wyizolowanych z nich węglowodorów. Dane te mają być przyczynkiem do znajomości składu krajowych wosków pszczelich.

Wosk pszczeli był analizowany przez różnych badaczy, poczynając od Berga (2). Dane dotyczące jego własności fizycznych i chemicznych można znaleźć w podręcznikach (4, 13, 20). Własności te zależą od wielu czynników, między innymi od jakości surowca woskowego, co zaobserwował w swych badaniach Dieterich (7). Nad barwnikami występującymi w wosku pszczelim pracował między innymi Tischer (19). Feldstein (8) natomiast badał współczynniki refrakcji wosków pszczelich w 75° i stwierdził, że wartości te mieszczą się w interwale 1,4398—1,4451.

Ahrens i Hett (1) znaleźli w różnych gatunkach wosku pszczelego 12,7—17,5% węglowodorów. Oznaczenia wykonali oni przez zmydlenie wosku ługiem potasowym i wapnem potasowym w rurze szklanej, w temperaturze 260°, przy czym w tych warunkach alkohole zostały utlenione do odpowiednich kwasów tłuszczowych, węglowodory natomiast pozostawały niezmienione i mogły być wyekstrahowane ze stopu eterem. Po odparowaniu eteru i wysuszeniu w 100° oznaczano je wagowo.

Prostsza metoda wyizolowania węglowodorów z wosku pszczelego została opracowana przez Leys'a (15). Metoda ta jest dzisiaj konwencjonalna (3, 4).

Wynaleziona przez Cwieta (6) chromatografia otworzyła nowe możliwości również i do wyodrębnienia i oznaczenia poszczególnych składników wosku. Skorzystali z niej Tischer i Illner (18) i rozdzielili na kolumnie wypełnionej tlenkiem glinu pewne frakcje wosku, rozpuszczalne na zimno w benzynie. W pracy swej stwierdzili oni, że węglowodory woskowe łatwo rozpuszczają się w benzynie o temperaturze wrzenia 70—80°, natomiast inne składniki wosku, jak kwasy i estry nienasyconych kwasów są w niej trudno rozpuszczalne. Stwierdzili też, że temperatury topnienia węglowodorów woskowych leżą w granicach 62,5—66,5°.

Sprengler i Wöllner (16) poszukiwali najlepszego adsorbenta do chromatografii rozdzielczej wosków. Zbadali oni takie adsorbenty jak talk, ziemię okrzemkową, aerosil, proszek celulozowy i hostaflonowy, żel krzemionkowy, węgiel aktywny i różne odmiany tlenku glinu; stwierdzili, że praktyczne zastosowanie do chromatografii wosków mogą mieć jedynie węgiel aktywny, tlenek glinu i żel krzemionkowy. Węgiel aktywny adsorbuje kwasy, słabiej alkohole i tylko około 2% węglowodorów woskowych a ilościowo przepuszcza estry; tlenek glinu natomiast adsorbuje kwasy i alkohole, słabo zaś estry i węglowodory. Żel krzemionkowy, odmiennie od poprzednich adsorbentów, zatrzymuje cał-

kowicie kwasy, alkohole i estry. Związki te, praktycznie rzecz biorąc, są niewymywalne przez dwusiarczek węgla, natomiast węglowodory woskowe przechodzą przez kolumnę z wydajnością 99—100%. Badacze ci stwierdzili także, że optymalna średnica kolumny do chromatografii wynosi 1,5 cm, długość 35—40 cm, a koncentracja substratu może wynosić 100—500 mg w 25—50 ml dwusiarczku węgla.

Fuchs i de Jong (11) rozdzielili żółty wosk pszczeli metodą rugowania, przy pomocy rozpuszczalników o wzrastającej polarności, na kolumnie chromatograficznej o średnicy 1,5 cm i długości 120 cm, wypełnionej bądź tlenkiem glinu bądź też żelem krzemionkowym. Praca ta potwierdziła obserwacje Sprengler'a i Wöllner'a, gdyż żel krzemionkowy okazał się bardziej selektywny od tlenku glinu i dobrze oddzielał węglowodory od innych komponentów woskowych.

Wreszcie Sprengler i Wöllner (17) w nowej pracy wykazali, że na kolumnie o średnicy 1,5 cm i długości 15 cm wypełnionej żelem krzemionkowym można metodą eluacji dwusiarczkiem węgla oddzielić węglowodory od innych składników woskowych. Przez oznaczenie koncentracji w eluacie metodą refraktorometryczną badacze ci znaleźli 15—20% węglowodorów w żółtym wosku pszczelim, natomiast przy zastosowaniu metody grawimetrycznej 16,3—18%. Oznaczenie wg konwencjonalnej metody Leys'a wykazało 10,7% węglowodorów; natomiast wg cytowanej przez nich literatury ilość węglowodorów w wosku wynosiła 12,0—12,5%; 12—15%, a nawet do 23%. Tak rozbieżne wyniki otrzymywane przy oznaczaniu węglowodorów woskowych metodą konwencjonalną należy w dużej mierze przypisać niedokładności tej metody.

Częściową charakterystykę krajowego wosku pszczelego otrzymanego z ciemnego suszu podaje Curyło (5), natomiast w polskiej literaturze nie ma żadnej pracy nad jasnym woskiem.

PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU I METODYKA POSZCZEGÓLNCH OZNACZEŃ

Woski użyte do badania uzyskano przez wytopienie na łaźni wodnej naturalnej, nieczerwionej woszczyny, odciągniętej w 1956 r. nadesłanej bądź przez indywidualnych pszczelarzy, bądź też przez uspołecznione placówki z różnych miejscowości Polski, jak to zostało uwidocznione w tab. 1.

Oprócz wymienionych zbadano jeszcze dwie próbki wosku, otrzymane przez stopienie węzy wyprodukowanej w 1956 r. w Pszczelarskich Zakładach Handlowych w Krakowie i Lublinie, oraz jedną próbkę

Tabela 1.

Własności fizyczne krajowych wosków z naturalnych nieczerwionych plastrów.

Nr próbki	Pochodzenie prób		Barwa wosku strona/ton barwy*	Gęstość	Temp. top.		$n_D^{75°}$	UWAGI
	Wojew. miejscowość	Dostawca			początek °C	koniec °C		
1	Gdańskie, Kwidzyń	Leon Nastały	22/3	0,9594	62,6	63,0	1,4413	
2	Bydgoskie, Kołuda Wielka	Instytut Zootechn. Zakł. Dośw.	31/1	0,9630	62,8	63,4	1,4412	
3	Kieleckie, Starachowice	Aleksander Maj	26/1	0,9596	62,8	63,4	1,4413	
4	Szczecin	Czesław Piotrowski	22/1	0,9636	63,0	63,6	1,4414	
5	Poznańskie, Izbica Kujawska	Wacław Michalski	28/2	0,9607	63,2	63,8	1,4414	
6	Lubelskie, Lubartów	Jan Michalski	29/4	0,9580	63,2	63,8	1.4411	
7	Rzeszowskie, Kańczuga	Stanisław Grzebyk	29/4	0,9625	63,2	64,0	1,4410	
8	Warszawskie, Legionowo	Józef Cira	29/3	0,9610	63,4	64,0	1,4414	
9	Białostockie, Białowieża	Ośrodek Sel. Hod. Pszczół	28/3	0,9610	63,4	64,0	1,4418	
10	Wrocławskie, Strzegom	Jan Michałowski	28/3	0,9600	63,6	64,0	1,4412	
11	Kieleckie, Masłów	Aleksander Welczowski	29/3	0,9590	63,6	64,0	1,4413	
12	Lublin	Leon Gorajewski	29/4	0,9642	63,8	64,2	1,4410	
13	Poznańskie, Damasławek	Marian Adamski	29/3	0,9621	63,8	64,2	1,4414	
14	Wrocławskie, Wojciechów	Władysław Szczepański	29/4	0,9618	63,8	64.2	1,4415	
15	Warszawskie, Siedlce	Hieronim Miechowski	28/2	0,9602	63,8	64,2	1,4410	
16	Łódzkie, Radomsko	Aleksander Stasiński	28/3	0,9590	63,6	64,4	1,4419	
17	Poznańskie, Chodzież	Ludwik Paluszkiewicz	28/3	0,9614	63,8	64,4	1,4410	
18	Opolskie, Brzeg	Zbigniew Rudolf	29/4	0,9602	64,0	64,4	1,4418	
19	Gdańskie, Kulice	Roln. Zespół Spółdz. „Przyszłość"	25/1	0,9601	63,8	64,6	1,4420	
20	Białostockie, Kotły	Grzegorz Kiryluk	28/2	0,9613	64,0	64,4	1,4419	
21	Łódź	Julian Merklejn	28/3	0,9625	64,0	64,4	1,4418	
22	Poznańskie, Kalisz	Michał Olechny	29/3	0,9607	64,0	64,4	1.4418	
23	Lubelskie, Majsławice	Karol Bojarczuk	29/3	0,9608	64.0	64.5	1,4419	
24	Łódzkie, Gomunice	Edmund Krzysztof	35/1	0,9586	64,0	64,6	1,4420	
		Średnia	—	0,9609	63,55	64,08	1,4415	
		Przedział ufności przy poziomie 0,01		0,9599-0,9619	63,30—63,80	63,84—64,32	1,4413-1,4417	
25.	Kraków	Pszczel. Zakł. Handl.	311/4	0,9568	62,8	63,0	1,4422	wosk z węzy
26.	Lublin	Pszczel. Zakł. Handl.	325/2	0,9572	63,2	63,8	1,4423	„
27.	Lubelskie, Sławin	Pszczel. St. Dośw.	303/2	0,9604	62,6	63,2	1,4430	wosk z suszu wytł. na prasie Rietschego

*) W/g atlasu barw Société Francaise des Chrysanthémistes, Reportoire de Couleurs.

wosku otrzymanego z ciemnego suszu, uzyskanego przez wytłoczenie go na prasie Rietsche'go.

Wytopione woski przesączono w temp. ok. 80° przez sączki z bibuły. Na materiale przygotowanym w ten sposób wykonano następnie wszystkie badania.

Barwę poszczególnych wosków oznaczono przez porównanie ze wzorcami atlasu barw wydanego przez Société Francaise des Chrysanthémistes, Repertorie de Couleurs. Porównywano z nim w świetle odbitym płytki woskowe grubości co najmniej 10 mm.

Gęstości poszczególnych wosków oznaczono metodą pośrednią przez pomiar wagą Morh'a - Westphal'a gęstości roztworu etanol - woda w którym kulki woskowe o średnicy 3—4 mm pływały swobodnie w temp. 20°.

Temperatury topnienia wosków oznaczano w kapilarach w aparacie Thiele'go. Obserwowano tempertury, w których wosk zaczynał się topić i moment, w którym utworzył się menisk.

Chromatograficznego wydzielenia węglowodorów z poszczególnych wosków dokonywano na kolumnie szklanej (rys. 1). Kolumna była wypełniona każdorazowo 5-ma gramami aktywowanego żelu krzemionkowego o średnicy ziarna 0,5 mm. Żel aktywowano w ten sposób, że 5-ciokrotnie gotowano go przez 10 minut z 10-ciokrotną ilością 0,1 n. HCl, zmieniając za każdym razem roztwór, a następnie przemywając go destylowaną wodą aż do zaniku reakcji na jon chlorowy z azotanem srebra. Wreszcie suszono tak przygotowany żel przez 5 godzin w temperaturze 180—200°, studzono następnie w eksykatorze i przechowywano w naczyniu pod dobrym zamknięciem.

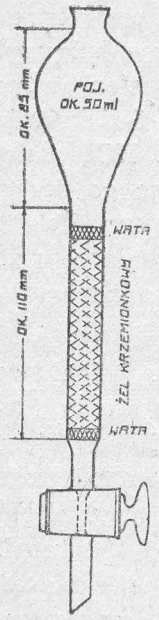
Do rozdziału brano stale po 100 mg wosku; stwierdzono jednak, że kolumnę można obciążyć nawet 500 mg wosku, a pomimo tego rozdział będzie jeszcze prawidłowy. Wosk rozpuszczano w 25 ml słabo ogrzanej benzyny (frakcja o t.w. 60—80 °)i przepuszczano przez kolumnę. Kolumnę przemywano następnie ca 25 ml benzyny. Eluat zbierano we frakcjach co 5 ml przy szybkości wypływu 20—30 kropli na minutę i odparowywano go w odważonych tyglach w suszarce, w temperaturze 70°, przy jednoczesnym stałym przepływie powietrza. Do każdego oznaczenia używano po dwa tygle, wstawiane jeden w drugi, celem wykluczenia strat węglowodorów, gdyż stwierdzono, że te wędrują podczas odparowywania benzyny, nawet po zewnętrznej powierzchni tygla na skutek dużej adhezji. Po odparowaniu rozpuszczalnika z każdej frakcji, tygle ponownie ważono i z różnicy wag obliczano ilość węglowodorów. Następnie do tygla nalewano nową frakcję i pow-

tarzano operację odparowania. Siódma względnie ósma frakcja nie dawała już przyrostu na wadze. Następne dwie frakcje nie dawały też przyrostu, co było dowodem, że wszystkie węglowodory przeszły ilościowo przez kolumnę a inne składniki wosku zostały na niej ilościowo zaadsorbowane. Z każdego wosku wykonano równocześnie trzy chromatogramy i z nich obliczono średnie.

W otrzymanych węglowodorach oznaczono następnie gęstości, temperatury topnienia i współczynniki refrakcji w podobny sposób jak to zrobiono z woskami. Oprócz tych oznaczeń zmierzono także średni ciężar cząsteczkowy węglowodorów wg. metody Rasta - Münster'a (12).

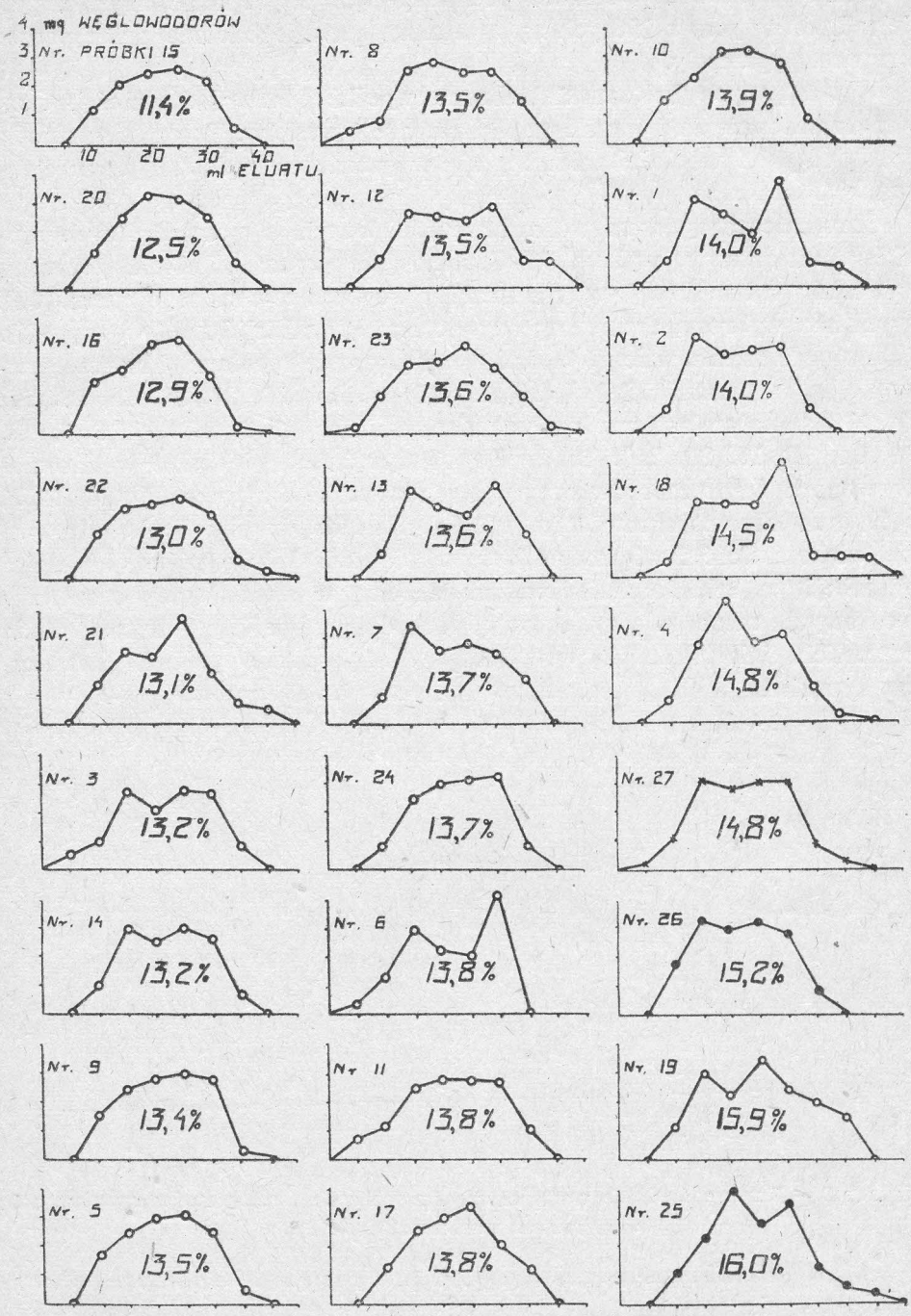
ANALIZA WYNIKÓW

Wyniki pomiarów własności fizycznych krajowych wosków z naturalnych nieczerwionych plastrów są podane w tab. 1. Obejmuje ona 24 próbki zebrane z różnych miejscowości Polski. Dzięki temu wyniki uzyskane w tej pracy można uważać za reprezentatywne dla całego krajowego wosku z naturalnie odciągniętych nieczerwionych plastrów. Dla celów porównawczych zbadano też trzy woski, z których jeden pochodził z ciemnego suszu a dwa ze stopionej węzy wyprodukowanej w zakładach pracujących systemem taśmowym na agregatach Weed'a. Węza ta bywa rozprowadzana po całej Polsce i jest wyrabiana częściowo z wosku dostarczanego przez pszczelarzy z różnych miejscowości kraju. Prócz tego dodaje się do niej ok. 20% wosku importowanego. Należało więc przypuszczać że taka mieszanina wosków może mieć odmienne własności fizyczne i zawartość węglowodorów różną od wosku przeciętnego. Jak widać z tabeli, rzeczywistość potwierdziła przypuszczenia, gdyż liczby właściwe tych wosków są różne i w niektórych przypadkach leżą poza przedziałem ufności średnich, obliczonych dla wosków z naturalnych nieczerwionych plastrów. Należy przypuszczać, że stała domieszka wosku importowanego do węzy może więc po pewnym, zresztą dość długim czasie, zmienić nieco własności fizyczne handlowego wosku krajowego.



Rys. 1 — Kolumna chromatograficzna

Kolumna trzecia tabeli podaje wyniki pomiaru barw. Wszystkie woski miały zabarwienie jasnożółte w różnych odcieniach, pomimo że otrzymano je z prawie bezbarwnych plastrów. Z pracy Tischer'a (19)



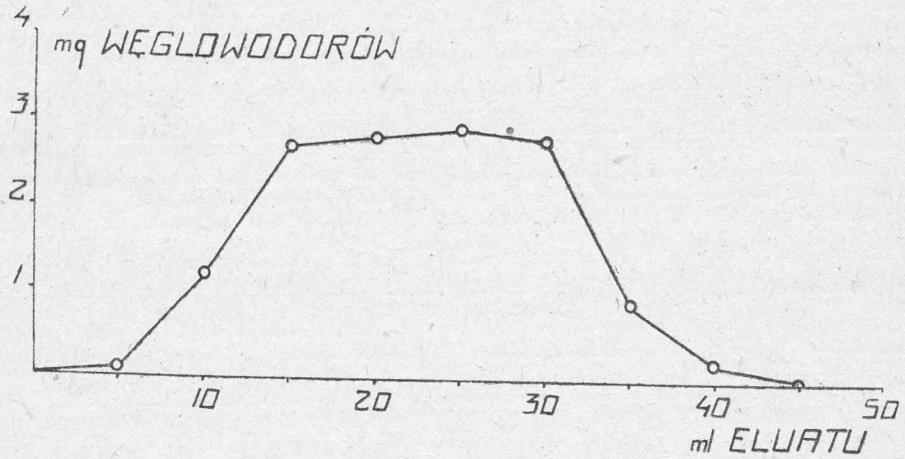
Wykres 1 – Chromatogramy węglowodorów wydzielonych z krajowych wosków pszczelich

wynika, że barwiki woskowe pochodzą bądź z propolisu, bądź z pyłków kwiatowych, z których są uwalniane prawdopodobnie przez proces trawienny pszczoły.

W następnych kolumnach zebrano wyniki pomiarów gęstości, temperatury topnienia i współczynniki refrakcji wosków. Przedziały ufności średnich tych wartości mieszczą się w granicach podawanych w cytowanej literaturze.

Chromatogramy węglowodorów wydzielonych z poszczególnych wosków przedstawia wykres 1. Chromotogramy nr 25 i 26 pochodzą z wosków z handlowęj węzy a nr 27 z wosku z czerwionego suszu. Jak wynika z wykresu, chromatogramy te można podzielić na dwa typy. Do pierwszego można zaliczyć te, które mają prawie regularne krzywe, oznaczono je numerami 5, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 20, 22, 23, 24, 26, 27, drugi typ natomiast ma krzywą nieregularną (nr 1, 2, 3, 4, 6, 7, 12, 13, 14, 18, 19, 21, 25). Te dwa typy wyróżniają się także w chromatogramach węglowodorów otrzymanych z wosków z węzy (nr 26 i 25).

Z tych chromatogramów wynikałoby, że w drugim typie zaznacza się większa ilość i większe zróżnicowanie związków o różnej zdolności adsorbcji na żelu krzemionkowym. Różnica w składzie węglowodorów woskowych może między innymi pochodzić od różnicy w pożytkach pszczelich, jak to zaobserwował Hate (14) odnośnie składu chemicznego wosku.



Wykres 2 — Krzywa średnich wartości uzyskanych z chromatogramów z wykresu 1 (z wyjątkiem numerów 25, 26 i 27)

Wykres 2 przedstawia chromatogram węglowodorów jaki by się prawdopodobnie uzyskało z wosku powstałego przez zmieszanie wszystkich próbek.

Tabela 2

Własności fizyczne węglowodorów wyodrębnionych z naturalnych krajowych wosków pszczelich.

L. p.	Nr. próbki wosku	Zawartość węglowodorów w wosku w %	Gęstość $d\frac{20°}{20°}$	Temp. topnienia początek °C	Temp. topnienia koniec °C	$n_D^{75°}$	UWAGI
1.	15	11,4	0,8988	56,4	57,2	1,4349	
2.	20	12,5	0,8940	57,0	57,6	1,4359	
3.	16	12,9	0,8948	57,0	57,6	1,4349	
4.	22	13,0	0,9010	57,0	57,8	1,4340	
5.	21	13,1	0,8962	57,0	57,6	1,4359	
6.	3	13,2	0,9059	57,2	58,0	1,4331	
7.	14	13,2	0,8968	56,4	57,2	1,4359	
8.	9	13,4	0,9024	56,8	57,4	1,4343	
9.	5	13,5	0,9090	56,2	57,2	1,4370	
10.	8	13,5	0,9044	57,4	58,0	1,4352	
11.	12	13,5	0,9092	57,2	58,0	1,4348	
12.	23	13,6	0,8966	56,2	57,0	1,4346	
13.	13	13,6	0,9074	57,2	58,0	1,4346	
14.	7	13,7	0,9070	57,2	57,8	1,4351	
15.	24	13,7	0,9040	57,2	58,0	1,4352	
16.	6	13,8	0,9009	56,0	56,8	1,4350	
17.	11	13,8	0.9078	57,0	57,8	1,4342	
18.	17	13,8	0,9000	57,2	58,0	1,4350	
19.	10	13,9	0,8969	57,4	58,0	1,4354	
20.	7	14,0	0,9047	56,8	57,6	1,4351	
21.	2	14,0	0,9100	57,6	58,0	1,4333	
22.	18	14,5	0,9006	56,8	57,6	1,4348	
23.	4	14,8	0,9099	56,8	57,4	1,4334	
24.	19	15,9	0,9093	57,4	58,0	1,4351	
Średnia		13,60	0,9023	56,93	57,65	1,4348	
Przedział ufności przy poziomie 0,01		13.12—14,08	0,8993—0,9053	56,69—57,17	57,44—57,86	1,4343—1,4353	
25	26	15,2	0,8900	57,2	58,0	1,4336	Z wosku z węzy wyprodukowanej przez Pszczel. Zakł. Handl. w Lublinie.
26	25	16,0	0,8919	57,0	57,6	1,4334	,, w Krakowie
27	27	14,8	0,8900	56,8	57,2	1,4332	z wosku pochodzącego z ciemnego suszu

Widzimy na nim krzywą o przebiegu bez załamań; możnaby z tego sądzić, że stosunki ilościowe składników węglowodorowych w krajowych woskach pszczelich mało się różnią.

Dane uzyskane z pomiaru własności fizycznych węglowodorów woskowych przedstawiono w tab. 2. Wynika z niej, że wosk z naturalnych nieczerwionych plastrów zawiera średnio 13,6% węglowodorów, przy czym w 99%-owym prawdopodobieństwem średnia populacji generanej mieści się w interwale 13,12 - 14,08. Natomiast liczby obrazujące ilość węglowodorów w woskach z suszu i z węzy leżą poza tym przedziałem, gdyż wynoszą 14,8 do 16%; dlatego jako normę dopuszczalnej, maksymalnej zawartości węglowodorów w polskim wosku pszczelim można przyjąć 16,5% — jest to liczba powstała ze średniej powiększonej o 6-ciokrotny półprzedział ufności.

Z tabeli widać dalej, że średnia gęstości węglowodorów woskowych wynosi 0,9028 ± 0,0030 i jest niższa od gęstości twardej parafiny handlowej, gdyż ta ma gęstość 0,9058 (t. t. 57,6).

Węglowodory woskowe zaczynają się topić w temp. 56,93° ± 0,24° a ich temperatura topniena wynosi 57,65 ± 0,21° i jest niższa od wyników otrzymanych przez Tischer'a i Illner'a (18) od 5 do 8,5°. Różnicę tę można wytłumaczyć większą zawartością w krajowym wosku, z naturalnych nieczerwionych plastrów, węglowodorów o krótszym łańcuchu C_{24} do C_{29}. Węglowodory te mają niższe punkty topnienia niż węglowodory o długości łańcucha powyżej C_{29}. Pomiary średniego ciężaru drobinowego potwierdziły te przypuszczenia, gdyż znalezione wartości mieszczą się w interwale 340—400, co odpowiada węglowodorom o temp. topnienia 52—63,5°.

Jak widać dalej z tabeli współczynnik refrakcji węglowodorów wynosi 1,4348 ± 0,0005.

WNIOSKI

Z pracy tej można wyciągnąć następujące wnioski:

a) Polski wosk pszczeli uzyskany z naturalnych nieczerwionych plastrów posiada słabo żółte zabarwienie w różnych odcieniach oraz następujące własności fizyczne: $d\frac{20}{20} = 0{,}9609 \pm 0{,}0010$; t.t. $= 64{,}08 \pm 0{,}24°$; $n_D^{75} = 1{,}4415 \pm 0{,}0002$.

b) Wosk ten rozdzielony na kolumnie chromatograficznej wypełnionej aktywowanym żelem krzemionkowym, przy użyciu benzyny (t. w. 60—80°) jako rozpuszczalnika, wykazuje 13,6% ± 0,48% węglowodorów; natomiast ilość węglowodorów w wosku z ciemnego suszu i w wosku z węzy pszczelej jest większa i wynosi od 14,8 do 16%.

c) Na podstawie tej pracy można przyjąć jako normę maksymalnej zawartości węglowodorów w polskim wosku pszczelim na 16,5%.

d) Skład węglowodorów z różnych wosków pszczelich nie jest jednakowy.

e) Węglowodory z krajowego wosku pszczelego z naturalnych nieczerwionych plastrów mają następujące własności fizyczne: $d\frac{20}{20} = 0{,}9028 \pm 0{,}0030$; t. t. $57{,}65° \pm 0{,}24°$; $n_D^{75} = 1{,}4348 \pm 0{,}0005$.

Wyniki tej pracy będą podstawą do badań nad zafałszowaniami krajowego wosku pszczelego parafiną i cerezyną.

Autorzy składają serdeczne podziękowanie Pszczelarzom i Pracownikom Instytucji wyszczególnionych w tab. 1 za uprzejme nadesłanie materiału potrzebnego do wykonania tej pracy.

LITERATURA

1. Ahrens C., Hett P. — Über den Gehalt des Bienenwachses an Kohlenwasserstoffen. Z. öfentl. Ch. 5, 91—95 (1899). C. 1899. I. 952.

2. Berg. R. — Einiges über die Untersuchung des Bienenwachses. Chem. — Ztg. 27, 752—756 (1903). C. 1903. II. 604.

3. Bömer A., Juckenack A., Tillmans J. — Handbuch der Lebensmittel — Chemie B. IV i IX. Springer — Verlag Berlin 1942.

4. Buchner G., Lüdecke C. — Taschenbuch für die Wachsindustrie. Wissenschaftliche Verlaggeselschaft Stuttgard 1948.

5. Curyło J. — Ekstrakcyjna metoda przerobu ciemnych gatunków suszu na wosk pszczeli, przydatny do wyrobu węzy. Pszczel. Zesz. Nauk. 1, 24—38 (1957).

6. Cwiet M. — Physikalisch — Chemische Studien über das Chlorophyll. Die Absorptionen. Ber. Deutsch. Bot. Ges. 24, 316—323 (1906).

7. Dieterich K. — Analyse des Bienenwachses in seinen verschiedenen Entstehungstadien und über das Bienenharz Chem. — Ztg. 31. 987—88 (1907). C. 1907. II. 1428.

8. Feldstein L. — Der Refractionsindex des Bienenwachses. J. of. In. and Ingin. Chem. 4, 498—99 (1912). C. 1912. II. 1947.

9. Fischer E. — Wachse, Wachsänliche Stoffe und technische Wachsgemenge. Theodor Steinkopff Dresden u. Leipzig 1934.

10. Fischer E. — Laboratoriumsbuch für die Untersuchung technischer Wachs — Harz — und Ölgemenge. W. Knapp. Halle 1945.

11. Fuchs W., de Jong A. — Chromatographische Zerlegung von Bienenwachs. Fette — Seifen — Anstrichmittel 56 (4), 218—220 (1954).

12. Gattermann L., Wieland H. — Preparatyka Chemiczna Organiczna. KTW — Kraków 1949.

13. Grün A. — Analyse der Fette und Wachse. Julius Springer Berlin 1929.

14. Hate Ch. J. — Formosan beeswax. J. Chem. Soc., Japan 58. 1183—1192 (1937). Chem. Abs. 32, 3994 (1938).

15. Leys A. — Cires d'abeille et de Carnauba Methode d'analyse, dosage des hydrocarbures etrangeres. Journ. Pharm. et Phys. 5, 577—588 (1912), C. 1912. II. 456.

16. Sprengler G., Wöliner E. — Adsorptive Trennung von Wachsen und Wachskomponenten. Fette-Seifen — Anstrichmittel 56 (10), 775—784 (1954).

17. Sprengler G., Wöllner E.

— Eine neue Paraffin-Bestimmungsmethode von Wachsen und Wachs-Verschnitten. Fette-Seifen — Anstrichmittel **57** (1), 5—8 (1953).

18. Tischer J., Illner E. — Adsorptive Trennungen am Bienenwachs mit einem Ausblick auf ihre praktische Anwendung. Fette u. Seifen **47**, 578—581 (1940).

19. Tischer J. — Source of the yellow pigment of beewax. Z. physiol. Chem. **267**, 14—22 (1940). Chem. Abstr. **35**, 3840 (1941).

20. Warth. A. H. — The Chemistry and Technology of Waxes. Reinhold Publishing Corporation N. Jork 1947.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛЬСКОГО ПЧЕЛИНОГО ВОСКА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЕСТЕСТВЕННЫХ, НЕЗАЧЕРВЛЕННЫХ СОТОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОРОДОВ ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕГО С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТОГРАФИИ

Я. Цурыло и В. Залевск

Резюме

Исследовано 24 образце восков из естественных, незачервленных пчелиных сотов, собранных из разных местностей Польши и констатировано нижеследующие физические свойства:

$$d\,\frac{20}{20}\,0{,}9609 \pm 0{,}0010;\ \text{т. пл.}\ 64{,}08^\circ \pm 0{,}24^\circ;\ n\,\frac{75}{D};\ 1{,}4415 \pm 0{,}0002$$

и слегка желтую с различными оттенками окраску.

Воска эти, разделенные на хроматографической колонне, наполненной активизированым селикагелем, при использовании в качестве растворителя бензина (т.кип. 60—80°), обнаружили 13,6% ± 0,48% углеводородов. Воска же из темных пчелиных сотов, а также из продажной искусственной вощины содержалы углеводородов несколько больше (14,8 — 16%).

Констатировано, что в качестве нормы максимального содержания углеводородов в польском пчелином воске можно принять 16,5%.

Состав углеводородов, выделенных из польского пчелиного воска из естественных, незачервленных сотов, неодинаков. Углеводороды эти обладают нижеследующими физическими свойствами:

$$d\,\frac{20}{20}\,0{,}9028 \pm 0{,}003;\ \text{т. пл.}\ 57{,}65^\circ \pm 0{,}24^\circ;\ n\,\frac{75}{D}\,1{,}4348 \pm 0{,}0005.$$

CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DES POLNISCHEN BIENENWACHSES AUS UNBESTIFTETEN NATURWABEN SOWIE CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER AUS IHM MITTELS CHROMATOGRAPHISCHEN VERFAHRENS AUSGESCHIEDENER KOHLENWASSERSTOFFE

J. Curyło und W. Zalewski

Zusammenfassung

24 Wachsproben von unbestifteten Naturwaben aus verschiedenen Gegenden Polens wurden der Untersuchung unterworfen. Es wurde festgestellt, dass sämtliche eine schwach gelbliche Färbung in verschie-

denem Schattierungen sowie folgende Eigenschaften aufweisen: $d\,\frac{20^\circ}{20^\circ}$ 0,9609 ± 0,0010; Schmp. 64,08° ± 0,24°; $n\,\frac{75}{D}$ 1,4415 ± 0,0002.

Die Wachsproben wurden auf der chromatographischen Kolonne, die mit aktiviertem Silicagel gefüllt war, getrennt. Unter Anwendung von Benzin (Sdp. 60—80°) als Lösungsmittel wurde eine Inhaltsmenge von 13,6 ± 0,48% Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Die Wachsproben aus dunklen sowie Handelskunstwaben hatten dagegen eine höhere Menge (14,8 — 16,0%) an Kohlenwasserstoffen vorzuweisen.

Es wurde festgestellt, dass als Norm des Kohlenwasserstoffegehaltes des polnischen Bienenwachses der Satz 16,5% anzunehmen sei.

Der chemische Bestand der aus polnischem Bienenwachse von unbestifteten Naturwaben ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe ist nicht einheitlich. Die Kohlenwasserstoffe weisen folgende physikalische Eigenschaften auf:

$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ}$ 0,9028 ± 0,003; Schmp. 57,65 ± 0,24°; $n\,\frac{75}{D}$ 1,4348 ± 0,0005.