PSZCZELNICZE ZESZYTY NAUKOWE
ROK I. NR 1 1957

EKSTRAKCYJNA METODA PRZEROBU CIEMNYCH GATUNKÓW SUSZU NA WOSK PSZCZELI, PRZYDATNY DO WYROBU WĘZY

Jan Curyło
Zakład Pszczelnictwa I.S.

WPROWADZENIE

Wosk pszczeli jest niezbędnym materiałem do wyrobu węzy, bez której nie może się obejść nowocześnie postawione pszczelarstwo. Jest on poza tym niezwykle cennym surowcem pomocniczym w wielu gałęziach przemysłu. Służy do wyrobu past, lakierów, kremów, używany jest do konserwacji obrazów i dzieł sztuki oraz ma zastosowanie w galwanoplastyce, rytownictwie, przemyśle papierniczym, tekstylnym itp. Można wymienić około 40 zastosowań wosku pszczelego w różnych gałęziach przemysłu.

Podstawowym surowcem woskowym jest susz, który stanowią wybrakowane plastry pszczele. Zawartość wosku w nich wynosi 40 do 70% zależnie od czasu przebywania suszu w gnieździe pszczelim. Oprócz wosku susz zawiera części rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie. Pierwsze stanowią odchody czerwiu, resztki miodu i mleczka, drugie oprzędy po wylęgu pszczół, pyłek, kit i mechaniczne zanieczyszczenia. Im starszy jest susz, tym większą ilość zawiera substancji niewoskowych i tym trudniejszy jest do przerobu.

Dotychczas powszechnie stosowane metody wydobycia wosku z suszu, polegają na wytłaczaniu i wytapianiu. Prasy używane do tego celu są różne. Od prymitywnych, używanych w gospodarstwie do wytłaczania serów, owoców i jagód, aż do pras hydraulicznych dających ciśnienie 100 do 200 atmosfer. Wytłoczyny po prasie, zwane także zboinami, zawierają w sobie jeszcze pewną ilość wosku, w wysokości zależnej od rodzaju prasy. Ilustrują to cyfry podane w tabeli 1, a otrzymane przez ekstrakcję benzyną ekstrakcyjną w aparacie Soxleta czternastu różnych próbek wytłoczyn po prasach: gospodarskiej (do wyciskania sera), owocowej, Rietsche'go i hydraulicznej.

---

* Praca niniejsza jest przedrukowana z Tomu I Prac Instytutu Sadownictwa z 1955 r.

Zestawienie to pokrywa się częściowo z danymi przedstawionymi w cytowanej literaturze podającej, że w wytłoczynach może pozostawać do 50% wosku.

Na podstawie tabeli I można wysnuć wniosek, że nawet przez zastąpienie prasami hydraulicznymi pras Rietsche'go, chociaż dotychczas mało rozpowszechnionych wśród pszczelarzy, nie przyczyni się do powiększenia wydajności wosku z surowca, gdyż przedziały ufności dla tych pras pozwalają przypuszczać, że obie nie dają istotnych różnic w średnich pozostałościach wosku w wytłoczynach. Jak widać z tabeli, pozostaje w nich jeszcze co najmniej 13,4% wosku, którego nie można wydobyć przez dalsze tłoczenie.

Tabela 1

Pozostała ilość wosku w wytłoczynach w zależności od prasy (w % suchej masy)

Lp.	Po prasie			
	gospodarskiej	owocowej	Rietsche'go	hydraulicznej
1	28,75	26,40	22,18	17,20
2	30,20	31,38	24,80	19,45
3	39,25	32,35	25,80	19,90
4	42,60	—	27,20	—
Suma	140,80	90,13	99,98	56,55
Średnia	35,20	30,043	24,995	18,85
Przedział ufności przy poziomie 0,05	30,5—39,9	24,6—35,5	20,3—29,7	13,4—24,3

Analiza wariancji

Źródło zmienności	Stopnie swobody	Suma kwadratów	Iloraz		F 0,05	F 0,01
Między prasami	3	505,7012	168,56	9,58	3,70	6,55
Wewnątrz grup	10	175,8036	17,58	—	—	—
Ogółem	13	681,5048	—	—	—	—

Przedziały ufności przy poziomie 0,05 dla różnicy między średnimi pozostałościami wosku po prasach:

a) gospodarskiej i owocowej — istotnych różnic nie stwierdzono,
b) gospodarskiej i Rietsche'go 3,6
c) gospodarskiej i hydraulicznej $9{,}2 < \mu_1 - \mu_2 < 23{,}5$,
d) owocowej i Rietsche'go — istotnych różnic nie stwierdzono,
e) owocowej i hydraulicznej $3{,}6 < \mu_1 - \mu_2 < 18{,}8$,
f) Rietsche'go i hydraulicznej — istotnych różnic nie stwierdzono.

Przemysł zagraniczny ekstrahuje wytłoczyny po różnego rodzaju prasach. W Polsce były w tym kierunku robione tylko próby. Napotkano jednak na trudności wynikłe głównie z braku organizacji skupu wytłoczyn. Wytłoczyny są trudne do przechowywania i przewozu, gdyż łatwo pleśnieją. Pszczelarze przeważnie wytłoczyny palą. W ten sposób ginie poważna ilość wosku cennego, którego niedobór jest pokrywany importem.

Trzeba jednak podkreślić, że dane zaczerpnięte z cytowanej literatury, jak i własne spostrzeżenia wykazują, że wosk otrzymany przez ekstrakcję wytłoczyn jest miękki i nie nadaje się do produkcji węzy, a tylko do celów przemysłowych.

CEL PRACY I PRZEGLĄD LITERATURY

Celem tej pracy było:

a) Zbadanie możliwości przerobu suszu metodą ekstrakcyjną z wykluczeniem tłoczenia, a więc w sposób umożliwiający wydobycie z niego całego wosku.

b) Uszlachetnienie wyekstrahowanego wosku przez usunięcie ciemnego zabarwienia takim utleniaczem, który miałby mały wpływ na jego skład. Wosk w ten sposób otrzymany powinien się nadawać do celów pasiecznych, pomimo że w swym składzie będzie posiadał tę część gorszego gatunku wosku, która normalnie przy przerobie suszu tłoczeniem pozostawałaby w wytłoczynach.

Wosk z ekstrakcji suszu nie był badany. Natomiast wosk uzyskany z wytłoczyn był badany przez kilku badaczy. W. Hirschel (15) stwierdził, że wosk wyekstrahowany z trzech próbek wytłoczyn benzyną ma liczby właściwe różne od liczb wosku otrzymanego przez wytłoczenie. Cechuje go zwłaszcza wysoka liczba jodowa, wahająca się w granicach 32—39,6 oraz niska liczba stosunkowa 2,46 do 2,95.

O. G. Gabrilowitsch (12) natomiast podaje, że liczba stosunkowa uzyskana przez przebadanie stu prób wosku ekstrakcyjnego z wytłoczyn wynosi około 3,7. Inne liczby właściwe uzyskane przez tego badacza są na ogół zbliżone do liczb wosków otrzymanych przez tłoczenie. Tak różne wyniki obu badaczy dadzą się wytłumaczyć jakościową i ilościową różnicą surowca, z którego otrzymywano wosk ekstrakcyjny.

G. Buchner (6) oznaczył liczby właściwe wosków otrzymanych z ekstrakcji wytłoczyn benzyną, chloroformem i czterochlorkiem węgla i stwierdził, że są zależne od rozpuszczalnika.

Ekstrakcję wytłoczyn opisuje S. Strishakow (23) i jest ona stosowana na szeroką skalę w technice, zwłaszcza w ZSRR.

Analizę wosków uzyskanych z tłoczenia różnych gatunków suszu, począwszy od białego aż do czarnego, wykonał K. Dieterich (10) i stwierdził, że woski z ciemnego suszu mają niższy ciężar właściwy i niższą temperaturę topnienia od wosków pochodzących z jasnych plastrów. Różnica w temperaturze topnienia dochodzi do 3°.

Bieleniem wosków i badaniem ich właściwości zajmowali się różni badacze, między innymi R. Berg (2), L. Medicus i C. A. Wallenstein (19) oraz L. E. Andres (1). Jako środków bielących używali nadmanganianu potasowego, dwuchromianu potasowego, wody utlenionej i innych środków bielących. Prócz tego odbarwiali wosk czysty lub z dodatkiem 2—5% łoju albo 5% terpentyny przez wystawienie go na słońce. W badaniach swych stwierdzili, że środki chemiczne działają na wosk niejednakowo, często powstają przy tym trudne do rozdziału emulsje i wosk okluduje sole, będące produktami reakcji. Woda utleniona działa słabo i nie wszystkie woski dają się nią bielić. Dobrze działają adsorbenty jak: ziemie bielące i węgiel, ale konieczne jest ekstrakcyjne wydobycie resztek woskowych ze zużytego adsorbenta.

W Polsce żaden z tych sposobów bielenia nie ma praktycznego zastosowania. Natomiast za granicą stosuje się ich trzy, a mianowicie: a) bielenie słoneczne, wymagające dużo pracy i przestrzeni wolnej od pyłu; trwa od 10 dni do 6 miesięcy; b) bielenie ziemiami odbarwiającymi z węglem aktywnym; c) bielenie chemiczne dwuchromianem potasowym z kwasem siarkowym. Jest ono najtańsze i najszybsze. Jednak zmieniają się przy tym własności fizyczne i chemiczne wosku i węza z niego jest niechętnie przyjmowana przez pszczoły.

METODA BADAŃ LABORATORYJNYCH

Do przeprowadzenia badania wybrano susz piecioletni, ciemnobrunatny i czarny o zawartości około 55% wosku. Wyboru dokonano celowo, gdyż w Polsce około 70% suszu idącego do przerobu stanowi właśnie ten gatunek. Reszta to gatunki o wyższej zawartości wosku, łatwiejsze do przerobu, dające lepszy wosk.

Susz rozdrobniono na kawałki o średnicy 0,5—2,5 cm i moczono przez trzy godziny w przegotowanej wodzie, mającej temperaturę około 50° C. Po odpuszczeniu brudnej wody i dwukrotnym przemyciu, otrzymano masę, którą suszono w laboratorium na siatkach w ciągu 5 dni. W ten sposób przygotowany susz stanowił podstawowy surowiec do badań.

Oznaczenia wody dokonano przez wysuszenie próbki w suszarce w temperaturze 100—105° C w ciągu trzech godzin. Średnia z trzech oznaczeń wyniosła 6,40%. Celem przygotowania wosku porównawczego wytło-

czono 5 kg podstawowego surowca w prasie woskowej Rietsche'go (8). Proces ogrzewania i tłoczenia trwał 4 godziny. Otrzymany wosk poddawano przez trzy godziny temperaturze 90—95° C celem usunięcia piany i sklarowania. Następnie wosk ważono. Jego własności fizykochemiczne oznaczono z próbki przesączonej przez bibułę. Sączenie odbywało się w suszarce nastawionej na temperaturę 80° C.

Do ekstrakcji suszu należało znaleźć odpowiedni rozpuszczalnik o następujących zaletach:

a) Powinien on dobrze rozpuszczać wosk, a z trudnością ciała niewoskowe zawarte w suszu.

b) Powinien być niepalny, nieszkodliwy dla zdrowia i nie korodować materiału ekstraktora.

c) Powinien mieć mały ciężar właściwy, małe ciepło właściwe i odparowania i niezbyt wysoką temperaturę wrzenia.

d) Powinien być tani. Tabela 2 podaje niektóre dane dla kilku popularnych rozpuszczalników. Z tymi rozpuszczalnikami przeprowadzono próby. Prócz nich użyto mieszaniny składającej się z benzyny ekstrakcyjnej z 5% dodatkiem terpentyny. Ekstrakcję prowadzono w aparacie Soxhleta, z wyjątkiem próby z alkoholem.

Tabela 2

Charakterystyczne cechy fizyczne popularnych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	c. wł. g/cm³	temper. wrzenia °C	ciepło odparowania Kal/kg	ciepło właściwe kal/g	Uwagi
Czterochlorek węgla	1,62	77	52	0,19	niepalny koroduje żelazo, glin, miedź, działa odurzająco
Trójchloroetylen („tri" $CHCl = CCl_2$)	1,47	87	56,5	0,22	niepalny koroduje aparaturę, działa odurzająco
Benzyna	0,69—0,72	80—120	98	0,35	palna
Benzen (C_6H_6)	0,88	80,2	95	0,38	palny, trujący
Alkohol (C_2H_5OH)	0,79	78,3	210	0,55	drogi, działa odurzająco

Do oznaczeń brano stale jednakowe ilości suszu umieszczanego w ekstraktorze w bawełnianym woreczku. Czas i sposób prowadzenia ekstrakcji był we wszystkich oznaczeniach jednakowy. Susz ekstrahowano przez cztery godziny. Następnie pozostawiano w spokoju przez siedemnaście godzin w ten sposób, że woreczek z suszem był zanurzony w rozpuszczalniku i po tym czasie znów ekstrahowano przez cztery godziny.

Z kolei suszono woreczek z pozostałością, najpierw na powietrzu, a następnie przez trzy godziny w suszarce w temperaturze 100—105° i ważono. Z różnicy obliczano wydajność. Z każdym rozpuszczalnikiem wykonano 5 prób.

Ekstrakcję alkoholem prowadzono w ekstraktorze Grafe'go, dlatego że pozwala on na pracę w parach rozpuszczalnika, co jest konieczne, gdyż zimny alkohol tylko nieznacznie rozpuszcza wosk. Ekstrakcja szła opornie i trzeba było dwudziestu godzin, aby była zupełna.

Z roztworów wosku w danym rozpuszczalniku oddestylowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem 20—30 mm Hg. Otrzymane woski poddano bieleniu, oraz oznaczono ich liczby właściwe i barwę przed i po bieleniu. Barwę określono przez porównanie ze skalą barw wzorcowych Unesma.

Tabela 3

Barwa wosków ekstrakcyjnych mierzona według wzorców Unesma: A — przed bieleniem, B — po bieleniu 30% H_2O_2 (10 ml/100 g)

Lp.	Rodzaj wosku		Barwa
1	porównawczy (z prasy Rietsche'go)	A	U-3 pn
2	porównawczy z topiarki słonecznej	A	U-2 ec
3	wyekstrahowany czterochlorkiem węgla (CCl_4)	A B	U-5 pl U-2 ic
4	wyekstrahowany trójchloroetylenem ($CHCl = CCl_2$)	A B	U-3 nl U-2 ie
5	wyekstrahowany benzyną (80—120°)	A B	U-4 pn U-2 ge
6	wyekstrahowany benzenem tech. (C_6H_6)	A B	U-5 pl U-3 ie
7	wyekstrahowany benzyną + 5% terpentyny	A B	U-3 pg U-3 ng
8	wyekstrahowany alkoholem (C_2H_5OH)	A B	U-5 pi U-3 pg

Do bielenia wybrano 30% nadtlenek wodoru. Jakkolwiek działa on bieląco znacznie słabiej od innych utleniaczy, to jednak mało zmienia wzajemny stosunek składników wosku i nie pozostawia soli obciążających jego popiół.

Wszystkie próby były wykonywane według jednakowego sposobu. 50 g ekstrahowanego wosku umieszczono w kolbie z szeroką szyjką. Kolba była ogrzewana na łaźni olejowej przez cały czas doświadczenia.

Stopiony wosk był mieszany energicznie mieszadłem napędzanym turbinką wodną. Jego temperatura wahała się od 90° do 95°C. Co 5 minut dodawano po 1 ml nadtlenku wodoru. W sumie zużywano 5 ml. Następnie wosk był grzany i mieszany przez 25 minut, przy czym temperatura jego podwyższała się do 130°C. Powodowało to prawie całkowite odparowanie wody (poniżej 0,2%).

METODA BADAŃ PASIECZNYCH

Przydatność wyekstrahowanego benzyną i wybielonego wosku do celów pasiecznych została przebadana w roku 1953 w pięciu pasiekach Działu Pszczelnictwa Instytutu Sadownictwa, a mianowicie: w Lublinie, Krynicy Morskiej, Machnowie, Sadłowicach i Sławinie. Pasieki te tak dobrano, aby różniły się wielkościami pożytków, co ma wpływ na szybkość i chęć odciągania węzy przez pszczoły.

W roku następnym doświadczenia powtórzono w Krynicy Morskiej i Machnowie oraz przeprowadzono dodatkowe w pasiece Centralnego Instytutu Rolniczego w Starym Polu.

W pierwszym roku do doświadczeń wyprodukowano węzę na agregatach Weed'a, to znaczy w takich warunkach, w jakich jest fabrykowana węza idąca na zaopatrzenie większości pasiek w Polsce. W roku następnym sporządzono ją na walcach ręcznych Rietsche'go. W tych samych warunkach wykonano też węzę porównawczą z wosku tłoczonego. Dzięki temu obie węzy posiadały jednakową grubość. Szczegół ten jest ważny, gdyż doświadczenie uczy, że pszczoły szybciej odciągają węzę grubszą.

Do doświadczenia w pasiekach poddawano węzę wprawioną w ramki w następujący sposób: w górnej połowie ramki umieszczano dwa prostokąty: jeden z badanej węzy, a drugi z porównawczej, zaś dwa następne umieszczano w dolnej połowie ramki, ale w przeciwnej kolejności. Ramkę wstawiano następnie do ula umieszczając ją między pergą a czerwiem. Obserwacje robiono co 2—5 dni zależnie od pogody i nasilenia pożytku. Notowano wielkość powierzchni węzy badanej i porównawczej odciągniętej przez pszczoły w danym czasie.

WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I ICH ANALIZA

W tabeli 4 przedstawiono wydajności wosku uzyskane z suszu przez tłoczenie, bądź też przez ekstrakcję.

Tabela 5 podaje ocenę wydajności w zależności od rozpuszczalnika. Wynika z niej, że tylko niektóre rozpuszczalniki dają istotne różnice w średnich wydajnościach wosku z suszu.

Benzyna z 5% dodatkiem terpentyny pozwala na uzyskanie nieco wyższej wydajności, nie przekraczającej jednak 2,8% w stosunku do najniższej wydajności, uzyskanej przy użyciu alkoholu. Alkohol oprócz wosku ekstrahuje z suszu także i substancje niewoskowe. Większość z nich daje się usunąć z alkoholowego roztworu przy pomocy rozdzielacza, gdyż różnią się gęstością i zabarwieniem od roztworu wosku. Cyfry podane w tabeli 5 odnoszące się do ekstrakcji suszu alkoholem przedstawiają wydajności wosku po usunięciu z ekstraktu substancji niewoskowych.

Tabela 4

Wydajność wosku z suszu w zależności od rozpuszczalnika (w % suchej masy)

Wydajność %	Wytłoczony na prasie Rietsche'go	Wyekstrahowany za pomocą					
		CCl_4	$CHCl=CCl_2$	benzyny ekstrakcyjnej (80—126)	C_6H_6	benzyny +5% terpentyny	C_2H_5OH (95%) i oczyszczony od substancji niewoskowych
W poszczególnych próbach		63,15	63,12	63,05	63,09	63,70	61,80
		63,16	63,18	63,49	63,50	63,98	61,90
		63,26	63,41	64,20	63,85	64,40	62,00
		63,68	63,74	63,97	64,05	64,51	62,30
	39,50	63,77	63,65	64,34	64,54	65,02	310,50
Suma		317,02	317,10	319,05	319,03	321,61	62,50
Średnia		63,440	63,42	63,81	63,806	64,322	62,10

Analiza wariancji

Źródło zmienności	Stopnie swobody	Suma kwadratów	Iloraz	F	$F_{0,01}$	$F_{0,001}$
Między grupami	5	14,19	2,83	15,54	3,00	5,97
Wewnątrz grup	24	4,3807	0,18	—	—	—
Ogółem	29	18,5707	—	—	—	—

Tabela ta pozwala wnioskować o korzyściach, które może dać zastosowanie ekstrakcji zamiast tłoczenia suszu. Przy założeniu, że średnia wydajność średnich wszystkich ekstracji wynosząca 63,48% jest w danym wypadku stuprocentową wydajnością wosku z suszu, uzyskuje się przez ekstrakcję o 23,98% wosku więcej, aniżeli z tłoczenia suszu na prasie Rietsche'go. Wielkość ta mieści się w przedziale ufności obliczonym dla tejże prasy (tab. 1).

Ekstrakcyjne woski posiadały swoisty zapach przypominający zapach pleśni z dodatkiem zapachu rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji.

Wszystkie woski były barwne, jak to uwidocznia tabela 3. Wynika

Tabela 5

Ocena średnich wydajności wosku z suszu w zależności od rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji

Lp.	Porównywanie średnie wydajności wosku z rozpuszczalników μ_1/μ_2	Przedział ufności	Wnioski przy poziomie dokładności 5%
1	$CCl_4/CHCl{=}CCl_2$		nie stwierdzono istotnej różnicy w średnich wydajnościach
2	CCl_4/benzyna ekstr.		nie stwierdzono istotnej różnicy w średnich wydajnościach
3	CCl_4/C_6H_6		nie stwierdzono istotnej różnicy w średnich wydajnościach
4	CCl_4/benzyna ekstr. + 5% terpentyny	$0{,}3<\mu_2-\mu_1<1{,}5$	$\mu_1 < \mu_2$
5	CCl_4/C_2H_5OH	$0{,}7<\mu_1-\mu_2<1{,}9$	$\mu_2 < \mu_1$
6	$CHCl = CCl_2$/benzyna ekstr.		nie stwierdzono istotnej różnicy w średnich wydajnościach
7	$CHCl = CCl_2/C_6H_6$		nie stwierdzono istotnej różnicy w średnich wydajnościach
8	$CHCl = CCl_2$/benzyna ekstr. +5% terpentyny	$0{,}3<\mu_2-\mu_1<1{,}5$	$\mu_1 < \mu_2$
9	$CHCl = CCl_2/C_2H_5OH$	$0{,}7<\mu_1-\mu_2<1{,}9$	$\mu_2 < \mu_1$
10	benzyna ekstr./C_6H_6		nie stwierdzono istotnej różnicy w średnich wydajnościach
11	benzyna ekstr./benzyna ekstr. + 5% terpentyny		nie stwierdzono istotnej różnicy w średnich wydajnościach
	benzyna ekstr./C_2H_5OH	$1{,}1<\mu_1-\mu_2<2{,}3$	$\mu_2 < \mu_1$
13	C_6H_6/benzyna ekstr. + 5% terpentyny		nie stwierdzono istotnej różnicy w średnich wydajnościach
14	C_6H_6/C_2H_5OH	$1{,}6<\mu_1-\mu_2<2{,}8$	$\mu_2 < \mu_1$
15	benzyna ekstr. + 5% terpentyny/C_2H_5OH		$\mu_2 < \mu_1$

z niej, że rozpuszczalniki w różnym stopniu i wybiórczo rozpuszczają barwniki zawarte w suszu. Wosk ekstrahowany przez benzynę jest ciemniejszy od innych. Dodatek 5% terpentyny do benzyny ma bardzo duży wpływ na barwę. Otrzymuje się wosk o ładnym żółto-oranżowym zabarwieniu, zamiast prawie czarnego. Woski ekstrakcyjne poddane działaniu 30% nadtlenku wodoru w ilości 10ml/100 g odbarwiały się w różnym stopniu, jak to uwidocznia tabela. Widocznie barwniki te posiadają różną odporność na utlenienie. Najłatwiej bielą się woski wyekstrahowane benzyną i chlorowanymi rozpuszczalnikami. Uzyskują one barwę zbliżoną do wosku pierwszego gatunku z topiarki słonecznej. W innych wypadkach następuje pojaśnienie barwy z przesunięciem od oranżu w kierunku żółtej. Stosunkowo trudno bielą się woski po benzynie oraz po benzynie z terpentyną.

W tabeli 6 podano podstawowe liczby właściwe surowych i bielonych wosków. Wynika z niej, że jakość wosków ekstrakcyjnych jest nieco

Tabela 6

Podstawowe liczby właściwe wosków: A — przed bieleniem, B — po bieleniu 30% H_2O_2 (10 ml/100 g)

Lp.	Rodzaj wosku		Gęstość 15/15°	Temp. topnienia	Liczba					
					kwasowa	zmydlania	estrowa	stosunkowa	Buchnera	jodowa
1	porównawczy z prasy Ritsche'go	A	0,9641	62,5	18,9	92,3	73,4	3,8	4,2	11,9
2	ekstrahowany czterochlorkiem węgla (CCl_4)	A	0,9601	61,0	19,3	100,3	81,0	4,2	6,4	15,0
		B	0,9618	62,0	18,2	94,0	75,8	4,1	5,0	13,9
3	ekstrahowany „tri" (CHCl=CCl_2)	A	0,9593	61,0	19,5	98,6	79,1	4,0	7,2	15,1
		B	0,9612	62,0	18,39	95,7	77,3	4,1	4,9	13,24
4	ekstrahowany benzyną 80°—120°	A	0,9590	60,5	18,7	97,8	79,1	4,2	6,0	14,7
		B	0,9611	62,0	18,60	94,8	78,2	4,0	5,0	14,0
5	ekstrahowany benzenem techn.	A	0,9580	60,5	16,1	100,07	84,6	5,2	6,2	17,5
		B	0,9590	61,0	18,39	93,03	74,64	4,05	5,6	15,36
6	ekstrahowany benzyną+5% terpentyny	A	0,9572	60,0	16,8	101,1	84,3	5,0	5,2	17,5
			0,9580	61,0	18,0	92,95	74,26	3,96	4,9	14,09
7	ekstrahowany alkoholem (C_2H_5OH)	A	0,9580	60,0	18,9	95,4	76,5	4,0	4,5	16,2
		B	0,9593	60,5	18,98	95,46	76,48	4,0	4,5	15,1
8	dane z litratury		0,959—0,975	61—70	16—24	88—103	65,9—86,3	2,8—4,7	1,1—6,2	7—14

gorsza bez względu na rozpuszczalnik, który został użyty do ekstrakcji, gdyż ich gęstości i temperatury topnienia są niższe od wosku porównawczego. Najniższą gęstość posiada wosk z benzyny z dodatkiem terpentyny. Gdy się do tego uwzględni, że ma on też zapach terpentyny, bardzo trudny do usunięcia, należy przypuścić, że benzyna z dodatkiem terpentyny nie może znaleźć praktycznego zastosowania do ekstrakcji suszu.

Chlorowane rozpuszczalniki dają wosk o wyższej gęstości i wyższych temperaturach topnienia od innych. Następne miejsce z kolei zajmuje benzyna. Widocznie te rozpuszczalniki najmniej rozpuszczają substancji niewoskowych z suszu. Substancje te podwyższają wydajność, jednak powodują obniżenie własności fizycznych wosku jak to widać w przypadku alkoholu i benzyny z terpentyną. Tak alkohol, jak i terpentyna są dobrymi rozpuszczalnikami składników kitu pszczelego.

Cechą charakterystyczną wosków są wysokie liczby stosunkowe i jodowe. Widocznie rozpuszczalniki ekstrahują z suszu pewne ilości nienasyconych związków, które normalnie podczas przerobu suszu metodą tłoczenia pozostają w zboinach.

Nadtlenek wodoru tylko nieznacznie zmienia liczby właściwe wosków. Wzrasta nieco gęstość i temperatura topnienia, a więc i ich jakość. Najbardziej uwydatnia się to przy woskach z benzyny i czterochlorku węgla. Liczba jodowa, jakkolwiek trochę obniżona przez bielenie, jest jednak wysoka i z trudem mieści się w granicach norm podawany przez literaturę (tab. 6). Trzeba jednak podkreślić, że liczba jodowa nie ma wpływu na zastosowalność wosku do celów pasiecznych.

Praktyczne zastosowanie przy ekstracji suszu mógłby znaleźć czterochlorek węgla i benzyna ekstrakcyjna. Oba rozpuszczalniki dają równie wysoką wydajność. Woski z nich dają się bielić, ich liczby właściwe są lepsze od wosków otrzymanych przy użyciu innych rozpuszczalników i mieszczą się w granicach norm podawanych przez literaturę.

Czterochlorek węgla jest niepalny, ale drogi i w obecności wody działa korodująco na aparaturę. Wymaga więc aparatury sporządzonej z droższych tworzyw. Benzyna jest palna i w mieszaninie z powietrzem (2,5—4,8%) wybuchowa, ale jest tania i nie koroduje aparatury. Ma więc pewną przewagę nad czterochlorkiem węgla.

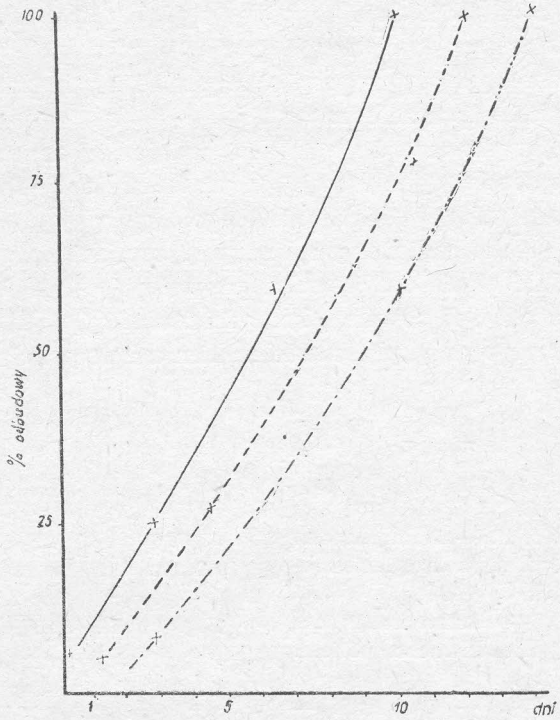
Przeprowadzone próby z bielonym woskiem wyekstrahowanym benzyną wykazały, że można z niego wytwarzać węzę sposobem maszynowym [1] lub na ręcznych walcach [2], równie łatwo jak z wosku tłoczonego.

---

[1] Protokół z prób wyrobu węzy na agregatach Weed'a z wosku bielonego, wyekstrahowanego z suszu benzyną: I. S. Dział Pszczelnictwa 1953.

[2] Protokół z prób wyrobu na walcach ręcznych węzy z wosku bielonego wyekstrahowanego z suszu benzyną: I. S. Dział Pszczelnictwa 1954.

Doświadczenia pasieczne z tą węzą przedstawia wykres 1. Ilustruje on szybkość jej odbudowy przez pszczoły. Obserwacje przeprowadzono w pasiece w Machnowie w okresie silnego pożytku pszczelego w roku 1953 i przeciętnego w roku następnym. Przebieg doświadczeń w innych pasiekach przedstawiał się podobnie. W żadnym wypadku nie stwierdzono ścinania węzy przez pszczoły, natomiast zaobserwowano pewne przesunięcie rozpoczęcia jej odbudowy w stosunku do węzy porównawczej, wynoszące 0—3 dni.



Wykres 1. Szybkość odbudowy węzy przez pszczoły w pasiece w Machnowie

W pierwszym roku pszczoły otrzymały do odbudowy węzę bezpośrednio po jej wytworzeniu ze świeżo wybielonego wosku ekstracyjnego. Jak wynika z wykresu, zaczęły ją odbudowywać w trzy dni później od węzy porównawczej. W roku następnym opóźnienie wyniosło tylko jeden dzień. W tym wypadku jednak od czasu wytworzenia węzy do czasu wstawienia jej do ula upłynęło około 2 tygodni. Wynika z tego, że w czasie magazynowania węza traci zapach obcy dla pszczół i jest chętniej przez nie przyjmowana. Przebieg odciągania węzy badanej i porównawczej w obu wypadkach był podobny. Ilustruje to prawie równoległy przebieg krzywych. W odbudowanej węzie matka składała jajeczka równie chętnie, jak w węzie normalnej.

WNIOSKI

Sumując powyższe można z tej pracy wyciągnąć następujące wnioski:

1. Z rozpuszczalników suszu pszczelego takich, jak: czterochlorek węgla, trójchloroetylen, benzyna ekstrakcyjna (fr. 80—120°) benzen techniczny, benzyna z 5% dodatkiem terpentyny i alkohol, praktyczne zastosowanie może mieć benzyna ekstrakcyjna, bo jest tania, łatwo dostępna, nie koroduje aparatury, w małym stopniu rozpuszcza substancje niewoskowe i daje wysoką wydajność wosku podatnego do bielenia nadtlenkiem wodoru, a posiadającego po wybieleniu liczby właściwe mieszczące się w granicach podawanych przez literaturę dla normalnego wosku pszczelego.

2. Węza sporządzona z tego wosku nadaje się do celów pasiecznych, pomimo że pszczoły odbudowują ją w terminie 0—3 dni późniejszym od węzy z normalnego wosku pszczelego.

3. Przez ekstrahowanie suszu benzyną, zamiast dotychczasowego tłoczenia, wzrośnie wydajność wosku pszczelego od 13,4 do 39%, co da gospodarce narodowej poważne korzyści i obniży, albo nawet całkowicie usunie import tego artykułu o wielorakim zastosowaniu.

1. Andres L. E. — Reinigen und Bleichen von Bienenwachs. Seifensiederzeitung 30 : 705-6 (1904).

2. Berg R. — Einwirkung des Bleichens auf Bienenwachs. Chem. Ztg. 26 : 605-6 (1902).

3. Berl — Lunge — Chemisch — Technische Untersuchungsmetoden IV. Julius Springer, Berlin (1933).

4. Beythien A. — Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1951).

5. Bömer A., Juckenack A., Tilmans J. — Handbuch der Lebensmittel — Chemie (IV i IX) Julius Springer, Berlin (1939 i 1942).

6. Buchner G. — Beiträge zur Chemie der Wachsarte I. Über den Einfluss des Extraktionsbienenwachses aus Pressrückständen auf die Zusammensetzung des Erhaltenen Wachses Chem. Ztg. 42 : 373-74 (1918).

7. Buchner G. — Verhalten des Bienenwachses gegen Trichloräthylen bei gewöhnlicher Temperatur Chem. — Ztg. 52 : 319 (1928).

8. Buchner G. und Lüdecke C. — Taschenbuch für die Wachsindustrie Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgardt (1948).

9. Curyło J. — O przerobie suszu na wosk. Pszczelarstwo 3 : 4 (1952).

10. Deeney J. J. — Die Löslichkeit von Bienenwachs. Chem. Ztrbl. I : 3361 (1932).

11. Dieterich K. — Die Analyse des Bienenwachses in seinen verschieden Entstehungsstadien und über des Bienenharz. Chem.-Ztg. 31 : 987-88 (1907).

12. Fischer E. J. — Wachse, wachsänliche Stoffe und Technische Wachsgemenge. Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1938).

13. Fischer E. — Laboratoriumsbuch für die Untersuchung Technischer Wachs-, Harz- und Ölgemenge. Wilhelm Knapp, Halle (1945).

14. Gabrilowitsch O. G. — Zur Frage des Extraktionswachses, Seifensiederzeitung 36 : 1131—1132 (1910).

15. Gnamm H. — Die Lösungsmittel u. Weichhaltungsmittel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. Stuttgard (1943).

16. Grün A. — Analyse der Fette und Wachse — Julius Springer, Berlin (1929).

17. Hirschel W. — Die Untersuchung des Extraktionsbienenwachses. Chem. Ztg. 28 : 212-13.

18. Kabłukow J. A. O miedie, woskie, pszczelinom kleie i ich podmiesiach, Gosudarstwiennoje Izdatielstwo, Moskwa (1927).

19. Kadmer E. — Fettöle, Wachse, Harze und ihre Verarbeitungsprodukte. Wissenschaftliche Verlagsanstalt, Hannower (1949).

20. Krczil F. — Adsorptionstechnik Theodor Steinkopff Dresden u. Leipzig (1935).

21. Medicus L., Wallenstein C. A. — Über die Veränderung des Bienenwachses durch die chemische Bleiche. Z. Unters. Nachr.-Genussmittel. 5 : 1092—1098 (1902).

22. Miller L. — Własności i analiza tłuszczów, Toruń (1929).

23. Peters F., Grossman H. — Chemische Technologie der Neuzeit IV, Ferdinand Enke, Stuttgard (1933).

24. Rozow C. A., Gubin A. F., Komarow P. M., Taranow G. F., Tiemnow W. A. — Pczełowodstwo 1948. Ogiz-Selchozgiz, Moskwa (1948).

25. Strishakow S. — Izwleczenije woska iz mierwy. Masloboino-Shirowoje Dieło 1931, 12 : 14—17.

26. Struszyński M. — Analiza ilościowa i techniczna III. Centralny Urząd Szkolenia Zawodowego, Warszawa (1950).

27. Tomsik B., Lisy E., Svoboda J., Hejtmanek J. — Vcelarstwi, Ceskoslovenske Akademie Ved. Praha (1953).

28. Ullmann — Encyklopädie der Technischen Chemie Urban u. Schwarzenberg, Berlin — Wien (1932).

29. Warth A. H. — The Chemistry and Technology of Waxes. Reinhold Publishing Corp. New York (1947).

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ТЕМНЫХ СОРТОВ СУШИ НА ПЧЕЛИННЫЙ ВОСК ПРИГОДНЫЙ ДЛЯ ВЫРАБОТКИ ИСКУСТВЕННОЙ ВОЩИНЫ

Я. Цурыло

Резюме

Переработку суши пчеловоды производят прессами разного рода, при этом в мерве остается 13,4—39% воска. Воск извлеченный из мервы экстракционным методом непригоден для изготовления искуственной вощины, так как он слишком мягкий.

Для извлечения полного количества воска, экстракционной обработке подвергалась сушь, вымоченная перед тем в воде и высушенная до содержания 6,4% влажности. В качестве растворителей были использованы CCl_4, $CCl{=}CCl_2$, бензол технический, бензин (80—120°) CH_3CH_2OH и бензин с примесью 5% скипидара.

Экстракцированний воск подвергался затем отбелке 30% H_2O_2 в количестве 10 мл/ 1000 г воска. Исследовано цвет и другие физикохимические свойства вос-

ков перед и после их отбелки. Установлено, что из числа использованных растворителей, для целей экстракционной обработки суши может найти практическое применене, прежде всего, экстракционный бензин, так как придает воску физико-химические свойства, которые лежат в пределах восковых констант, отмечаемых в литературе для нормального пчелиного воска. Из этого воска можно изготовить искуственную вощину, которая отстраивается пчелами, хотя с небольшим опозданием по сравнению с нормальной искуственной вощиной.

EXTRACTION METHOD OF OBTAINING BEESWAX FROM DARK OLD COMBS SUITABLE FOR NEW FOUNDATION COMBS

J. Curyło

Summary

The beekeepers use different kinds of presses for obtaining beeswax from the essential raw material, namely from old combs. From 13,4% to 39% wax remains in the press residues. Petrol extraction from the residues results in a soft wax not suitable to apiary purposes.

In the experiments herein described the old combs were soaked in water before extraction and then dried to 6,4% moisture content. The following solvents were tried, namely: technical benzene, CCl_4, $CHCl = CCl_2$, extraction petrol (boiling point 80—120°), CH_3CH_2OH and petrol with addition of 5% turpentine. Extracted waxes were bleached later with 10 ml of 30% H_2O_2 per 100 g of wax. Color and other physico-chemical properties of waxes were tested before and after bleaching.

It was found that good results were obtained only by extracting wax with the extraction petrol. The waxes thus obtained posess physical and chemical properties that lie within the limits required for normal besswaxes. Waxes extracted in this way can be used for foundation combs. The bees accept them for construction of new combs, although to 3 days delay is noticed in their work.