

**PORÓWNANIE EKSTRAKCYJNEJ I REFRAKTOMETRYCZNEJ
METODY OZNACZANIA WOSKU PSZCZELEGO W WOSZCZYNIE**

Jan Curyło i Witold Zalewski

Zakład Pszczelnictwa I.S.

WSTĘP I PRZEGLĄD LITERATURY

W uspołecznionych punktach skupu dzieli się woszczynę na 6 wyborów. Podział ten jest dokonywany przez personel skupu na podstawie oceny subiektywnej, przez porównanie barwy surowca z barwą wzorca. Wzorec natomiast szacunkowo określa ilość wosku w woszczynie, będącej przedmiotem transakcji. Zawartość wosku w surowcu można określić dokładniej metodą wytapiania lub metodą ekstrakcji. Pierwsza metoda, opisana przez Curyło (1963), jest tania i prosta. Umożliwia ocenę z dokładnością do 6% wydajności wosku z woszczyny, przerabianej następnie na prasie Rietschego. Druga metoda, znacznie dokładniejsza (Curyło 1957) w przypadku oceny całkowitej zawartości wosku w woszczynie, polega na ekstrakcji surowca woskowego benzyną lub innym rozpuszczalnikiem.

Obie metody mają jednak tę wadę, że nie mogą być stosowane do oznaczeń masowych na punktach skupu, gdyż są zbyt uciążliwe. Potrzeba opracowania nowej metody do obiektywnej a zarazem szybkiej oceny surowca wosku pszczelego nie podlega dyskusji.

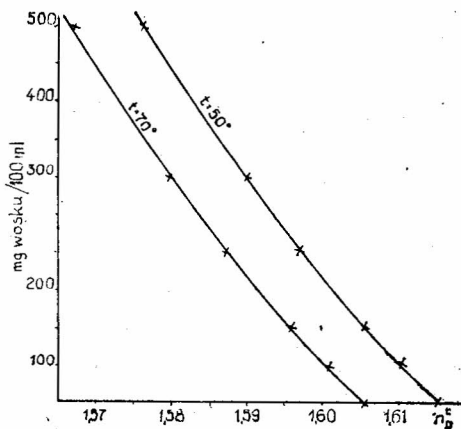
Wielu badaczy: Zandler (1926), Leithe (1936), Janicki i Rutkowski (1952), Grynberg i Patzek (1952), opracowywało metodę refraktometrycznego oznaczenia tłuszczów w olejach roślinnych. Stosowali 1-chloro- względnie 1-bromonaftalen jako rozpuszczalniki olejów roślinnych. Wydawało się więc słusznym przypuszczenie, że podobną metodą będzie można rozwiązać problem oznaczenia ilości wosku pszczelego w surowcu.

Celem niniejszej pracy było: 1. Wybranie z szeregu rozpuszczalników wosku pszczelego takiego któryby się najlepiej nadawał do pomiarów

refraktometrycznych. 2. Opracowanie nowej metody oznaczenia wosku w woszczynie i zboinach, opartej na pomiarach refraktometrycznych. 3. Ocena dokładności metody w stosunku do metody ekstrakcyjnej.

WYBÓR ROZPUSZCZALNIKA

Według Grynberg i Patzeka (1962) współczynnik refrakcji roztworu podlega regule zmieszania objętościowego a dokładność pomiarów zależy w pierwszym rzędzie do różnicy między współczynnikiem refrakcji rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Ponieważ współczynnik refrakcji wosku pszczelego jest duży ($n_D^{75} = 1,4398 - 1,4451$), więc do pomiarów nadawały się rozpuszczalniki tylko o wysokim współczynniku. Krytyczna ocena szeregu rozpuszczalników wosku pszczelego i wstępne próby wykazały, że do praktycznego zastosowania mogą się nadawać tylko trzy: 1-chloronaftalen, 1-bromonaftalen i czterochloroetan. Odczynniki te mają wysoką refrakcję właściwą, są płynne w temperaturze pokojowej i mają niską prężność pary. Najmniejszą gęstość (1,194) a wysoką temperaturę wrzenia (259°) posiada 1-chloronaftalen. Gęstość 1-bromonaftalenu wynosi 1,482 a t. w. 280° , natomiast czterochloroetan ma wysoką gęstość



Ryc. 1. Krzywe wzorcowe zależności współczynnika refrakcji w tp. 50° i 70° od stężenia wosku pszczelego w roztworze 1-chloronaftalenu.

The standard curves of index of the refraction coefficient in the temperatures of 50° and 70°C , depending from concentration of the bee wax in the 1-chloronaphthalene solution.

(1,620) i wysoką prężność pary, gdyż jego t. w. wynosi 121° a zatem odczynnik ten najmniej nadawał się do oznaczeń wosku w woszczynie. Ponieważ roztwór wosku w 1-chloronaftalenu wykazał dodatkowo korzystną właściwość — ostry kontrast między jasną i ciemną połową pola w refraktometrze, co umożliwia dokładny odczyt współczynnika refrakcji, więc do dalszej pracy użyto ten związek. Używano odczynnika bądź to dostarczonego przez P.O.Ch. Gliwice, bądź też sporządzonego według przepisu podanego przez Janickiego i Rutkowskiego (1952).

Odczynnik oczyszczano przez destylację tak, że jego współczynnik refrakcji n_D^{20} wynosił 1,633.

WYKREŚLENIE KRZYWEJ WZORCOWEJ WSPÓŁCZYNNIKA REFRAKCJI WOSKOWYCH ROZTWÓRÓW W 1-CHLORONAFTALENIE

Sporządzono roztwory o stężeniu od 50 do 500 mg czystego wosku pszczelego w 100 ml 1-chloronaftalenu. Z roztworów pobierano bagietką 1—2 krople, które umieszczano na pryzmacie Abbego f-my Zeiss — Jena ogrzewanym wodą o t. 50° lub 70° z ultratermostatu Höpplera. Po upływie 1—2 minut, od momentu zamknięcia pryzmatów, mierzono współczynnik refrakcji. Robiono kolejno 5—7 pomiarów danego roztworu. Z pomiarów wyliczono średnią, z których wykreślono następnie krzywe wzorcowe $n_D^t = f(c)$, przedstawione na ryc. 1.

MATERIAŁ I METODYKA OZNACZEŃ WOSKU W WOSZCZYNIE I ZBOINACH

Próbki woszczyny były pobierane losowo z partii surowca o wadze 1 do 2 kg. Surowiec cięto nożyczkami na drobne kawałki o średnicy 1—3 mm i dokładnie mieszano. Następnie konwencjonalną metodą, opisaną przez Struszyńskiego (1954), pobierano z nich 300 gramowe próbki, w których oznaczano zawartość wosku metodą ekstrakcyjną i refraktometrycznie w t. 50° i 70°. Ekstrakcję woszczyny wykonano benzyną według metody opisanej przez Curyło (1957).

Do oznaczeń refraktometrycznych pobierano losowo z 300 gramowej próbki 2,5 g woszczyny, które zalewano 15 ml 1-chloronaftalenu w kolbce stożkowej na 50 ml i stawiano na wrzącą łaźnię wodną na 10 do 20 minut, to jest do chwili roztopienia się woszczyny. Zawartość kolbki mieszano kilkakrotnie w ciągu podgrzewania a następnie sączono na gorąco. Z kolei pobierano z niego bagietką 1—2 krople i przenoszono je na pryzmat refraktometru (roztwór krzepnął po oziębieniu do temperatury pokojowej). Po upływie 1—2 minut od chwili zamknięcia pryzmatów mierzono współczynnik refrakcji w t. 50° lub 70°. Oznaczenia wykonywano w 5—7 powtórzeniach, brano z nich średnią i na podstawie krzywej wzorcowej (ryc. 1) odczytywano ilość wosku, którą zawierał dany surowiec. Wyniki przeliczano z kolei na procenty wagowe.

W podobny sposób oznaczano również wosk w zboinach pozostałych po przerobieniu woszczyny na prasie parowej Rietschego, sposobem opisanym przez Curyło (1952).

Próbki analizowanego surowca podzielono na 4 grupy: I powyżej 80% wosku, II 55—80% wosku, III poniżej 55% wosku i IV zboiny. Pod-

stawę podziału stanowiła ilość wosku oznaczona metodą ekstrakcyjną. Podział ten umożliwia dokładniejszą interpretację wyników.

W każdej grupie surowca wykonano „n” pomiarów, z których obliczono średnie wydajności wosku „x” i różnicę graniczną „m” przy poziomie ufności 0,05. Ocenę istotności różnic pomiędzy średnimi wydajnościami wosku w obu metodach oparto na kryterium „t” Studenta (tabl. 1).

WYNIKI I Dyskusja

Nie stwierdzono istotnej różnicy (tabl. 1) między średnimi wydajnościami wosku ($F < F_{0,05}$) w żadnej z trzech grup woszczyzny badanej obu metodami. Można więc przypuszczać, że nowa metoda zastąpi metodę ekstrakcyjną w analizie laboratoryjnej a także, że znajdzie zastosowanie przy ocenie woszczyzny na punktach skupu gdyż jest prosta i szybka.

Tabela 1

Srednie wyniki pomiarów ilości wosku w różnych grupach woszczyzny analizowanej dwiema metodami

The average results of measuring of the amount of wax in various groups of the old honey combs analyzed by two methods

Grupa	Wyszczególnienie	metoda			Fe	F _{0,05}
		ekstrakcji	refraktometryczną 50° 70°			
I	\bar{x}	87,666	86,583	82,960	0,856	3,74
	m	4,96	7,33	8,14		
	n	6	6	5		
II	\bar{x}	65,07	63,12	60,15	1,142	3,222
	m	4,50	6,11	6,43		
	n	15	15	15		
III	\bar{x}	47,73	41,52	38,78	3,29	3,63
	m	7,64	7,07	9,18		
	n	7	6	6		

Ponieważ nie stwierdzono istotnej różnicy także między obu wariantami metody refraktometrycznej, można więc prowadzić oznaczenia w przedziale temperatur 50—70 °. Tak duża tolerancja w odniesieniu do temperatury jest w analizie wygodna.

Współczynnik zmienności obliczony z pomiarów refraktometrycznych przy 24 stopniach swobody, dla woszczyny grupy II, najczęściej spotykanej w handlu, wynosi 7,13⁰/o.

Próby zastosowania nowej metody do oznaczeń wosku w zboinach powietrznie suchych, pozostałych po przerobieniu woszczyny (10—15 kg) na prasie Rietschego dały stwierdzenie istotnej różnicy ($F > F_{0,05}$) w wydajnościach między metodą ekstrakcyjną a obu wariantami metody refraktometrycznej (tab. 2). Ilość wosku w zboinach wykazana metodą refraktometryczną wynosi od 50,46 do 68,50% ilości wosku wykazanego metodą ekstrakcji. Fakt ten przekreśla możliwość stosowania metody refraktometrycznej do analizy zboin. W tym przypadku ocena ilości wosku w zboinach metodą ekstrakcji jest i pozostanie jedynie miarodajna.

Tabela 2

Wyniki analizy zboin metodą ekstrakcyjną i refraktometryczną
Results of the analysis of the slumgum by extractive and refractometric method

Lp.	% wosku		
	metodą ekstrakcji	metodą refraktometryczną	
		50°	70°
1	32,7	17,4 (53,53) *	16,5 (50,46) *
2	38,3	24,8 (64,92)	22,2 (58,37)
3	43,5	29,9 (68,50)	27,8 (62,98)
średnia	38,17	24,03	22,17

* Liczby w nawiasach przedstawiają % wydajności obliczony w stosunku do wydajności uzyskanej metodą ekstrakcyjną.

Stwierdziliśmy, że metoda refraktometryczna nadaje się do oceny zawartości wosku w woszczynie. Należało z kolei rozważyć możliwość zastosowania tej metody do oceny wydajności wosku z woszczyny przetwarzanej na prasie. Zawartość wosku w woszczynie jest z reguły dużo wyższa od wydajności uzyskiwanej przez tłoczenie na prasach. Aby to udowodnić przeprowadzono następujące doświadczenie. W trzech partiach woszczyny (po około 10 kg), oznaczono ilość wosku refraktometrycznie w 50°. Następnie bliźniacze próbki woszczyny wytłoczono na prasie Rietschego a w zboinach, powietrznie suchych, oznaczono ilość wosku przez ekstrakcję (tabl. 3). Wydajność wosku na prasie Rietschego wynosi od 49,71 do 53,67% ilości wykazanej analitycznie. Taką samą wydajność uzyskuje się prawdopodobnie na prasie hydraulicznej, gdyż nie ma tu istot-

nej różnicy z wydajnością wosku uzyskiwaną z prasy Rietschego (Curyło 1955).

Z doświadczenia wynika, że metodę refraktometryczną można z korzyścią stosować do oznaczenia wydajności wosku z pras, podobnie jak

Tabela 3

Zawartość i wydajność wosku w woszczynie
Whole content and obtained amount of wax from old honey
combs

Lp.	Surowiec	Wydajność na prasie Rietschego	% wosku	
			refrakcja 50°	ekstrakcja
1	woszczyna	35,5	71,4 (49,71%)*	—
	zboiny			45,6
2	woszczyna	32,8	63,6 (51,57%)	—
	zboiny			44,9
3	woszczyna	33,6	62,6 (53,67%)	—
	zboiny			36,0

* Liczby w nawiasach przedstawiają % wydajności uzyskanej na prasie Rietschego.

metodę ekstrakcyjną. Trzeba jednak zastosować tabelę poprawek (lub wykres), mając wyniki z przerobu różnych wyborów woszczyny na danej prasie i wyliczając różnicę powstałą między ilością wosku wykazaną analitycznie a wydajnością praktyczną.

STRESZCZENIE

1. Opracowano nową metodę oznaczania ilości wosku w woszczynie opartą na pomiarze współczynnika refrakcji roztworu w 1-chloronaftaleniu w 50°—70° i wyliczenia na podstawie krzywej wzorcowej.

2. Nie stwierdzono istotnej różnicy ani między wynikami uzyskanymi metodą refraktometryczną w analizie woszczyny a wynikami uzyskanymi metodą ekstrakcyjną, ani też między wynikami z pomiarów refraktometrycznych w temperaturach 50° i 70°.

3. Nowa metoda jest szybsza i prostsza od ekstrakcyjnej i daje możliwość praktycznego zastosowania zarówno do oceny woszczyny w laboratoriach i na punktach skupu, jak też w połączeniu z tabelą poprawek, do oceny wydajności wosku po przerobieniu woszczyny na prasach.

4. Nowa metoda nie nadaje się do oznaczania ilości wosku w zboinach.

LITERATURA

- Curyło J. (1952) — O przeróbce suszu na wosk. *Pszczelnictwo* nr 3. 4—6.
- Curyło J. (1957) — Ekstrakcyjna metoda przerobu ciemnych gatunków suszu na wosk pszczele, przydatny do wyrobu węzy. *Pszczeln. Zesz. Nauk.* 1. 24—33.
- Curyło J. (1963) — Chemia i technologia miodu i wosku. *Hodowla pszczół XIV: P.W.RiL. W-wa.*
- Grynberg H. i T. Patzek (1952) — Refraktometryczne oznaczenie tłuszczu w nasionach olejnych przy pomocy 1-bromonaftalenu. *Przem. Rolny i Spożywczy* 6, 455—459.
- Janicki J. i A. Rutkowski (1952) — Porównanie oznaczenia zawartości tłuszczu w rzepaku metodą refraktometryczną i ekstrakcją eterem etylowym metodą Sohleta *Przem. Rolny i Spożywczy* 6, 451—455.
- Leithe W. (1936) — Refraktometrische Fettbestimmung, in Ölsaaten mit Bromnaphthalin. *Z. Untersuch. Lebensmitt.* 71, 33—38.
- Rokosz A. (1955) — Metody statystyczne w analizie chemicznej. *Wiad. Chem.* IX: 483—492, 545—556.
- Struszyński M. (1954) — Analiza ilościowa i techniczna. P.W.N. W-wa.
- Zander H. (1926) — Refraktometrische Fettbestimmung in Ölsaaten und Ölkuchen, *Z. Untersuch. Lebensmitt.* 51. 326—332.

СРАВНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО И РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЧЕЛИНОГО ВОСКА В ВОЩИНЕ

Ян Пурило и Витольд Залевски

Резюме

Разработан новый метод определения количества воска в вощине посредством экстрагирования его из образца 1-хлор-нафталином и измерения n_D^{50-70} раствора. Между результатами полученными обычным экстракционным и рефрактометрическим методами не найдено существенной разницы. Не найдено существенной разницы также и между результатами рефракционных измерений при температуре 50° и 70°. Новый метод проще и быстрее, чем экстракционный.

COMPARISON OF EXTRACTIVE AND REFRACTOMETRIC METHODS FOR THE DETERMINATION OF WAX IN THE OLD HONEY COMBS

J. Curyło and W. Zalewski

Summary

1. Authors elaborated a new method for determination of amount of the wax in old honey combs by the measuring n_D^{50-70} of the solution in the 1-chloronaphthalene.

2,5 g of old honey comb and 15 ml 1-chloronaphtaline ($n_D^{20} = 1,633$) in conical flask of 50 ml volume, and this was heated on the boiling wather-bath during the 10—15 minutes, and was mixed from time to time. This solution was filtered trough the fluted filter, and later the index of refraction of the clean solution was measured at 50°C and 70°C. Amount of the wax was evaluated on the basis of curve. This curve was made by mesurement of the index of refraction of the pure bee wax solution in 1-chloronaphtaline.

2. Authors did not find essential difference between the results obtained by new method and the data received by using the extractic method with extractic petrol in the apparatus of Soxhlet. Furthermore they did not find essential difference between the data obtained from the refractometric meassurements n_D^{20} in temperatures of 50° and 70°C.

3. New method is faster and simpler than extractic method with extractic petrol but it is not suitable for determination of amount of wax in the slumgum wax residue.