

СУДОВА ЕКСПЕРТИЗА МАТЕРІАЛІВ, РЕЧОВИН ТА ВИРОБІВ: МЕТОДИЧНІ ПІДХОДИ ДО ВИРІШЕННЯ ЗАВДАНЬ

УДК 543.544.43 + 638.171.6

В. А. Руднев, ведущий научный сотрудник
Харьковского НИИСЭ, кандидат
химических наук,

А. Ф. Климчук, научный сотрудник
Харьковского НИИСЭ,

Л. В. Нардид, научный сотрудник Харь-
ковского НИИСЭ

ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К ВЫЯВЛЕНИЮ ПРИМЕСЕЙ ПАРАФИНА В ПЧЕЛИНОМ ВОСКЕ

Рассмотрены современные методы выявления примесей парафина в пчелином воске. Доказана эффективность подхода, использующего отношение содержания n-алканов с четным и нечетным количеством атомов углерода, к установлению наличия и количественной оценки содержания парафина в воске. Выявление парафина производилось с применением метода газовой хроматографии без использования внутреннего стандарта. Рассмотрена возможность исследования этим способом смесей парафин-воск в широком концентрационном диапазоне компонентов.

Ключевые слова: газовая хроматография, пчелиный воск, парафин, примеси, восковые свечи.

Пчелиный воск является ценным медицинским сырьем и применяется при изготовлении ряда бытовых изделий. Часть продукта расходуется в производстве церковных свечей, содержащих чистый либо с примесями пчелиный воск.

Существующие суррогаты воска имеют меньшую стоимость, поэтому могут использоваться в качестве нерегламентированной примеси к изделиям, изначально состоящим только из натурального воска. Решением проблемы фальсификации восковых составов занимались еще в начале прошлого века¹, добившись определенных успехов при измерении ряда физико-химических показателей. К параметрам, которые предлагались для

¹ См.: Ковань Т. В. ВОСКЪ. Его история, добывание, фальсификация и торговое значение / Т. В. Ковань. — СПб. : Издание А. Ф. Девриена, 1912. — 163 с.

установлення некоторых примесей, относятся органолептические характеристики, плотность, показатели размягчения или плавления. С помощью предлагаемых методов, очевидно, возможно обнаружить грубые имитации воскового состава. Выявить незначительные примеси парафина с их помощью может оказаться затруднительным.

С развитием инструментальных методов анализа проблема установления аутентичности воска постепенно сдвигается в сторону однозначного обнаружения продукта с добавками парафина. В значительной степени этому помогают знания о природе и составе воска.

Состав воска разнообразен и представлен¹:

— сложными эфирами на основе предельных одноосновных кислот (пальмитиновой, неоцеротиновой, мелиссиловой) и одноосновных спиртов (церилового, мелиссилового) – 72 %;

— свободными кислотами (церотиновой, монтановой, олеиновой) – 13,0–13,5 %;

— спиртами (неоцетиловым, монтановым);

— лактонами – 0,6 %;

— холицерилпальмитатом – 0,6 %;

— предельными углеводородами – 12,0–12,5 %².

Параметры качества воска на территории Украины нормируются національним нормативним документом³. Проверка соответствия продукта по всем параметрам требует оборудованной лаборатории, финансирование и оснащение которой, ввиду ограниченного спроса на такие исследования, может быть оправданной лишь для специализированных учреждений в сфере пчеловодства.

Решение спорных вопросов с привлечением аналитических методов исследования часто требует участия специалистов экспертных учреждений, оборудование лабораторий которых не позволяет провести большинство исследований, не связанных с экспертной деятельностью в области исследования материалов, веществ и изделий. Опыт работы экспертов Харьковского НИИСЭ подтверждает интерес, который существует к проведению экспертизы пчелиного воска, ставящей целью выявление посторонних примесей парафина. Принципиальная возможность решения этой задачи без приобретения дополнительного оборудования позволит расширить ряд проводимых лабораторией исследований без привлечения специализированных организаций.

¹ См.: Волкова Т. Н. Воски, их свойства и применение. Обзор / Т. Н. Волкова. — М. : ЦНИИ информации и тех.-эконом. исслед. пищевой промышл., 1970. — 13 с.; Белькевич П. И. Воск и его технические аналоги / П. И. Белькевич, Н. Г. Голованов. — Мн. : Наука и техника, 1980. — 176 с.

² Состав отдельных пчелиных восков может отличаться от приведенных значений.

³ См.: Віск бджолиний пасічний. Технічні умови : ДСТУ 4229–2003. — [Чинний від 2005-01-01]. — К. : Держспоживстандарт України, 2004. — III, 12 с. — (Національний стандарт України).

Парафин относится к техническим аналогам пчелиного воска¹, обладает меньшей стоимостью и несколько иными физическими свойствами. Для определения подлинности воска используются стандартные подходы, отобраненные в нормативной документации ближнего зарубежья². Для установления примесей парафина в упомянутом документе применяется качественный анализ, основанный на растворении навески воска в нагретом спиртовом растворе щелочи.

Содержание парафина на количественном уровне проводится гравиметрическим и газохроматографическим с пламенно-ионизационным детектированием методами. При проведении хроматографического исследования применяется внутренний стандарт (*n*-гептадекан). Верхним пределом содержания парафиновых углеводородов, ниже которого воск считается нефальсифицированным, принято значение 20 %.

Достаточно близким по сути является метод, основанный на использовании масс-селективного детектирования, предложенный E. Waś и др. (2014)³. Отличия в подходе заключаются в применении предварительной твердофазной экстракции, позволяющей очистить углеводороды воска от мешающих эфирных компонентов. В качестве внутреннего стандарта применяется сквалан. Предел обнаружения по этому методу исследователи оценивают как 3 %⁴, что вполне является удовлетворительным результатом. Как отмечают авторы в своей работе⁵, в соответствии с польским стандартом (N-R-78890 Wosk pszczeli (Beeswax), 1996), содержание парафиновых углеводородов в пчелином воске не должно превышать 16,5 %, а более высокие концентрации рассматривают как свидетельство сторонних примесей парафина.

Следует отметить, что предельное содержание парафинов не отличается узким диапазоном. Так, в работе A. P. Tulloch и L. L. Hoffman (1972)⁶ исследователи обнаружили парафиновые углеводороды в пределах 11,6–17,7 %.

¹ См.: Белькевич П. И., Голованов Н. Г. Указ. работа.

² См.: Воск пчелиный. Методы определения подлинности и температуры плавления (каплепадения) : ГОСТ Р 54377–2011. — [Дата введения с 2013-01-01]. — М. : Стандартинформ, 2013. — 12 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://www.internet-law.ru/gosts/gost/52005/>.

³ См.: Waś E. Determination of beeswax hydrocarbons by gas chromatography with a mass detector (GC–MS) technique / E. Waś, T. Szczęsna, H. Rybak-Chmielewska // Journal of Apicultural Science. — 2014. — Vol. 58, No. 1. — P. 145–157.

⁴ См.: Waś E. Oznaczenie węglowodorów wosku pszczeliego i wykrywanie zafałszowań tego produktu węglowodorami obcego pochodzenia techniką GC–MS [Электронный ресурс]. — Режим доступа : http://www.inhort.pl/files/wdrozenia/wdrozenia_2013/pszczelnictwo/oferta_psz_2_2013.pdf.

⁵ См.: Waś E. et al. Attempt to assay beeswax hydrocarbons using gas chromatography with mass detector (GC–MS) [Электронный ресурс]. — Режим доступа : http://www.actabp.pl/pdf/Supl2_08/Session4.pdf.

⁶ См.: Tulloch A. P. Canadian beeswax: analytical values and composition of hydrocarbons, free acids and long chain esters / A. P. Tulloch, L. L. Hoffman // Journal of the american oil chemists society. — Vol. 49. — 1972. — P. 696–699.

Очевидно, что различия в природе и составе различных образцов приводят к близким значениям предела обнаружения парафина для методов из стандарта ГОСТ Р 54377-2011 и разработанного E. Waś и др. (2014), составляющим около 3 %. Более значительные примеси в продукте, изначально содержащем малое количество парафиновых углеводов (11–13 %), приведет к невозможности обнаружения примесей даже при превышении порога 3 %.

Таким образом, привязку сторонних примесей парафина к максимально допускаемому содержанию углеводов в воске можно считать недостатком указанных методов.

В составе парафина изменение концентрации углеводов происходит постепенно и монотонно. Какие-либо резкие перепады содержания соседних (по количеству атомов углерода) углеводов отсутствуют. В составе пчелиного воска преобладают *n*-парафины с нечетным количеством атомов углерода. Их количество может в десятки раз превышать содержание соседних *n*-парафинов с четным числом атомов углерода (E. Waś и др. (2014), A. P. Tulloch и L. L. Hoffman (1972)).

Логично предположить, что добавление даже небольшого количества парафина к воску вызовет резкий скачок концентрации углеводов с четным числом атомов углерода по сравнению с нечетными. В значительной степени этому будет способствовать относительно небольшое суммарное содержание тяжелых парафиновых углеводов в природном воске.

Перспективным методом к установлению сторонних примесей парафина можно предложить использование отношения концентраций соседних углеводов с различным количеством атомов углерода (четным и нечетным) или их комбинации. Установление всех аналитических параметров предлагаемого подхода требует хроматографирования большого числа модельных смесей, включающих различные образцы пчелиного воска и парафина. Предложенный подход может использоваться в качестве альтернативного способа определения примесей парафина и быть дополнен при расширении спектра экспериментальных объектов.

Для исследования применялись образцы чистого парафина и пчелиного воска из коллекции лаборатории физических, химических и биологических исследований Харьковского НИИСЭ.

При растворении воска использовалась смесь октан – диэтиловый эфир в соотношении 5:1 при комнатной температуре. В работе E. Waś и др. (2014) для этих целей использовался *n*-гептан, а в ГОСТ Р 54377-2011 – сероуглерод и авиационный бензин. Предложенная смесь октана и диэтилового эфира также обеспечивала приемлемое растворение модельных смесей.

Исследование состава проводилось на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с применением программного комплекса «Хроматэк-Аналитик 2.5».

Идентификация хроматографических пиков осуществлялась по временам удерживания. Для повышения достоверности идентификации пиков

n-алканов с четным количеством углеродных атомов на хроматограмму модельной смеси накладывалась стандартная хроматограмма парафина известного состава. Для количественных расчетов использовались площади хроматографических пиков.

Технические условия проведения анализа: газ-носитель – азот; тип детектора – пламенно-ионизационный; колонка – Agilent, 50 м × 0,20 мм; неподвижная фаза – диметилполисилоксан; температура детектора – 240 °С; температура испарителя – 230 °С; расход газа-носителя – 20 мл/мин.

Программирование температуры: начальная температура колонки – 50 °С; скорость нагрева 1–4 °С/мин; скорость нагрева 2–8 °С/мин; протяженность изотермического участка 20 мин; скорость нагрева 3–5 °С/мин; максимальная температура колонки 290 °С; длительность анализа – 90 мин.

Исследованию подвергались исходные компоненты (воск и парафин), а также их смеси в известной пропорции. Содержание воска в этих смесях приведено в таблице.

Таблица

Состав модельных смесей пчелиного воска и парафина

№ образца	Содержание воска, % масс.	Коэффициент <i>k</i>
1	57,0	1,5
2	68,0	2,0
3	78,0	2,2
4	85,3	2,4
5	90,0	2,8
6	92,0	3,2
7	93,3	3,8
8	97,5	9,0
9 (чистый воск)	100,0	13,0

Проведенные исследования показали выраженную картину изменений хроматографического профиля в модельных смесях с различным содержанием примеси. Даже при добавлении относительно небольших количеств парафина наблюдалось стремительное увеличение пиков *n*-алканов с четным числом атомов углерода.

При обработке хроматограмм учитывались только идентифицированные пики *n*-алканов с количеством углеродных атомов от C₂₀ до C₃₃. Это меньше диапазона, указанного в литературных данных, поскольку не захватывает высококипящие *n*-алканы C₃₄ и C₃₅. Причина связана со сложностью детектирования и разметки пиков указанных компонентов при используемом оборудовании и приведенных условиях. Учитывая низкое содержание *n*-алканов C₃₄ и C₃₅ в воске и стандартизированные условия расчетов для всех модельных смесей, влияние исключенных при расчетах компонентов на итоговые результаты считалось минимальным.

В качестве критерия, свидетельствующего об изменении содержания воска в смеси с парафином, предлагается использовать коэффициент k , представляющий собой отношение доли n -алканов с нечетным и четным количеством атомов углерода. Для чистого воска этот коэффициент составил 13,0, что соответствует содержанию n -алканов с четным и нечетным количеством атомов углерода как 7,2 и 92,8 % соответственно. Полученные значения хорошо коррелируются с результатами исследования E. Waś и др. (2014), в котором соответствующие параметры составили соответственно 6,4 и 93,6 %.

Для данных из таблицы, проиллюстрированных на рисунке, не проводилась их аппроксимация (кривая приведена для наглядности). Учитывая различия в составе восков разного происхождения, математическая обработка результатов требует значительно большего количества модельных смесей.



Рисунок. Изменение коэффициента k от массовой доли воска в образце

В диапазоне примесей парафина от 0 до 10 % (содержание воска соответственно от 100 до 90 %) коэффициент k меняется приблизительно на 10 единиц. Это свидетельствует о многократном изменении соотношения различных групп углеводородов (с нечетным и четным количеством углеродных атомов), которое дает возможность устанавливать даже малые примеси парафина (менее 3 %). Количественная оценка предела обнаружения требует дальнейшего детального изучения большого числа модельных составов.

Исследование смесей, содержащих парафин и пчелиный воск различных поставщиков и регионов происхождения (получения), позволит надежно оценить результаты и возможности метода. Существенные изменения коэффициента k , отражающего состав углеводородной части пчелиного воска

и парафина, дают возможность использования этого подхода для оценки как малых, так и значительных примесей парафина.

Таким образом, в результате проведенного исследования предложен относительный подход к установлению посторонних примесей парафина в составе пчелиного воска. Предел обнаружения по предложенному подходу может быть оценен менее 3 % по массе. Дальнейшее развитие предложенного способа, включающее установление пределов применимости и внедрения в экспертную практику, возможно при использовании большего числа исследованных образцов и модельных смесей.

ВІДНОСНИЙ ПІДХІД ДО ВІЯВЛЕННЯ ДОМІШОК ПАРАФІНУ В БДЖОЛИНОМУ ВОСКУ

Руднев В. А., Клімчук А. Ф., Нардід Л. В.

Розглянуто сучасні методи виявлення домішок парафіну в бджолиному воску. Доведена ефективність підходу, що використовує відношення вмісту n-алканів з парною і непарною кількістю атомів вуглецю, до встановлення наявності та кількісної оцінки вмісту парафіну у воску. Виявлення парафіну проводилося методом газової хроматографії без використання внутрішнього стандарту. Розглянуто можливість дослідження цим способом сумішей парафін-вощ у широкому концентраційному діапазоні компонентів.

Ключові слова: газова хроматографія, віск, парафін, домішки, воскові свічки.

RELATIVE APPROACH TO IDENTIFICATION OF PARAFFIN WAX ADMIXTURES IN BEE WAX

Rudnev V. A., Klimchuk A. F., Nardid L. V.

The article deals with modern methods of identifying paraffin wax admixtures in bee wax. It proves the efficiency of the approach which uses a k coefficient as a criteria to show wax content changes in the mixture with paraffin, k coefficient is a ratio of n-alkanes with even and odd number of carbon atoms. The identification of paraffin was conducted with the use of gas chromatography method without the use of an internal standard. The article considers the capacity of using this method to study paraffin – wax mixtures in a wide contents range of components. The difference in k coefficient values for the paraffin content varying from 0 to 10 % (of the mass) amounted to over 10 units. For the studied sample of pure wax the coefficient was 13.0, and for a 10 %-admixture of paraffin it was 2.8. The further increase in paraffin content resulted in a less intensive change of the coefficient value – up to the value of 1.5 with the paraffin content of 43 %. The identification margin in this approach can be estimated at less than 3 % of the mass.

Keywords: gas chromatography, bee wax, paraffin, admixtures, wax candles.