

P R A C E
GŁÓWNEGO INSTYTUTU
PRZEMYSŁU ROLNEGO I SPOŻYWCZEGO

Rok III (1953)



Zeszyt 3

- K. Ruhowicz i H. Jarmołowicz — Olejowe roztwory karotenu i ich zastosowanie 1
S. Fulde — Substancje powierzchniowo czynne z kwasu erukowego 13
W. Królikowski i H. Niewiadomski — Zależność konsystencji margaryny od składu osnowy tłuszczowej 24
F. Gawenda i H. Niewiadomski — Opracowanie metod właściwego wykorzystania tłuszczów odpadkowych utylizacyjnych, kanałowych i pogarbarskich 35
W. Królikowski i H. Niewiadomski — Wpływ kwasu cytrynowego, winowego i mlekowego na smak margaryny 40
B. Pilichowski — Mydło gospodarcze z dodatkiem mersolanu 43
A. Przyszczykowski i M. Krzyżakowa — Opracowanie środka do łatwego zmywania z rąk smarów, węgla i rdzy . . . 48



W A R S Z A W A 1 9 5 4

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W A T E C H N I C Z N E

Prace Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego redagowane są przez
Komitet Redakcyjny Instytutu w składzie:

Redaktor Naczelny *Aleksander Żelazny*

Redaktorzy Działowi: *Marian Kalkhoff, Tadeusz Pietrzykowski, Paweł Wojcieszak*

Adres Redakcji: GIPRIŚ, Warszawa 12, ul. Rakowiecka 8. Tel. 4.23.44

СОДЕРЖАНИЕ

К. Рухович, Х. Ярмолович — Масличные растворы каротина и их применение

С. Фульде — Поверхностно-активные вещества полученные из эруковой кислоты

В. Круликовский Х. Невядомски, — Зависимость консистенции маргарина от состава жировой основы

Ф. Гавенда Х. Невядомски, — Разработка методов надлежащего использования отбросных жиров (утилизационного, канального и из отходов кожевального производства)

В. Круликовский Х. Невядомски, — Влияние лимонной, винной и молочной кислоты на вкусовые качества маргарина

Б. Пилиховски — Хозяйственное мыло с мерзольном

А. Прищипковский, М. Крижак — Определение средства для легкого смывания с рук мази, угля, ржавчины

SOMMAIRE

K. Ruhowicz, H. Jarmolowicz — Les solutions de carotene en huiles vegetales et leurs applications

S. Fulde — Les substances surface-actives obtenus l'acide erucique

W. Królikowski, H. Niewiadomski — La dependance entre la consistance de la margarine et la constitution du melange de huiles et grasses

F. Gawenda, H. Niewiadomski — Elaboration des methodes d'utilisation satisfaisant des graisses detachées de la boucherie, de la canalisation et de la tannerie

W. Królikowski, H. Niewiadomski — L'influence de l'acide citrique, tartarique et lactique sur le gout de la margarine

B. Pilichowski — Les savon de menage avec le mersolan

A. Przyszczykowski, M. Krzyżakowa — Preparation d'un produit pour laver les mains encrasses par graisses, charbon, rouille

CONTENTS

K. Ruhowicz, H. Jarmolowicz — The solutions of carotene in vegetable oils and their applications

S. Fulde — Erucic acid surface actives agents

F. Gawenda, H. Niewiadomski — Elaboration of the methods of the suitable utilisation of the waste fats of slaughterhouse, canalisation and tannery

W. Królikowski, H. Niewiadomski — The influence of citric, tartaric and lactic acids on the taste of margarine

W. Królikowski, H. Niewiadomski — The relationship between the consistency of margarine and the composition of margarine fat

B. Pilichowski — The household soap with mersolate

A. Przyszczykowski, M. Krzyżakowa — The middle for washing from the hands greases, carbon, rust

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Rysunki dostarczył Komitet Redakcyjny

Redaktor techniczny *B. Radzikowska*

Korektor techniczny *M. Kłosowska*

PWT Warszawa 1954. Wydanie 1. Nakład 807 egz. Ark. wyd. 112. Ark. druk. 6,25 Format A4. Pap. druk. sat. kl. VII, 70 g, 610 × 860/8.
Rękopis oddano do składania 1. 10. 53. Podpisano do druku 31. 12. 53. Druk ukończono 9. 1. 54. Symbol 80100/INB. Cena zł 14.50

K. RUHOWICZ i H. JARMOŁOWICZ

Olejowe roztwory karotenu i ich zastosowanie

STRESZCZENIE

Podano opis doświadczeń nad otrzymywaniem roztworów karotenu w kilku olejach roślinnych. Przeprowadzono badania nad zachowaniem się tych roztworów oraz zachowaniem się próbek margaryny i masła zabarwionych nimi, w zależności od kilku parametrów.

WSTĘP

Ze wskaźników rozwoju przemysłowego Polski i wzrostu zaopatrzenia ludności w artykuły tłuszczowe przewidywać należy produkcję szeregu nie wytwarzanych dotychczas w kraju artykułów pomocniczych dla przemysłu mleczarskiego, margarynowego, farmaceutycznego i innych, m. in. olejowych roztworów karotenu. Produkcja ta, opierająca się o surowiec krajowy, tani i łatwo dostępny, pozwoli wyeliminować drogie zagraniczne barwniki spożywcze.

Z inicjatywy i pod kierunkiem prof. Turskiego, przy czynnym współudziale dr Horskigo, opracowano w Zakładzie Tłuszczowym GIPRIŚ szereg tematów, mających objąć produkcję barwnika (1), jego zachowanie się w olejowych roztworach oraz zastosowanie tych roztworów do barwienia margaryny i masła.

Wśród tłuszczów jadalnych margaryna zajmuje obok masła bezspornie najpoważniejszą pozycję. Światowa produkcja margaryny sięgała ostatnio 1,5 miliona tonn rocznie (4), wykazując stałą tendencję wzrostu. Polepszanie jej jakości, wartości odżywczych i wyglądu jest tematem badań w kraju i zagranicą. Wiadomo, że wygląd zewnętrzny produktu spożywczego, jego zapach, barwa etc. pobudzają apetyt, sprzyjają jego przyswajalności. Badania J. Pawłowa wykazały decydujący wpływ czynników psychicznych i bodźców nerwowych na wydzielanie soków trawiennych, toteż nadanie margarynie zabarwienia produktu naturalnego (masła letniego) należy traktować jako zagrożenie bardzo istotne. Do tego celu najodpowiedniejszy byłby zatem karoten, naturalny barwnik występujący w masle.

Karotenoidy są to barwniki roślinne, chemicznie zaliczane do klasy polienów, przy czym niektóre z nich wykazują własności prowitaminy A, a więc dopiero w organizmie mogą one ulec przekształceniu na witaminę A.

Wartość witaminy A dla fizjologii odżywiania organizmów zwierzęcych jest dostatecznie poznana i nie wymaga szerszych komentarzy. Jeśli chodzi o karoten, to pewien paralelizm między wpływem na organizmy zwierzęce, podobnym do witaminy A, wywieranym przez wiele roślin zawierających karoten, został dopiero stwierdzony w latach dwudziestych i od tego też czasu datują się liczne badania nad wszechstronnym poznaniem tych związków.

Bardzo istotne są dla nas dane odnośnie biologicznych własności tych barwników. Stwierdzono, że najbardziej czynnym biologicznym jest tzw. β -karoten, zawierający dwa pierścienie β -jononowe; słabszą aktywność wykazują karotenoidy zawierające tylko jeden pierścień β -jononowy (np. α - i γ -karoten); karotenoidy nie zawierające tych pierścieni w budowie cząsteczkowej są biologicznie nieczynne. Klinicyści wyrażają pogląd, że karoten ulega rozszczepieniu w wątrobie na witaminę A i tam jest ona magazynowana względnie, że miejscem przemiany β -karotenu na witaminę A jest jelito cienkie (17, 18). Poważnie

ugruntowane są badania, że resorpcja karotenu przez organizm zależy od postaci, w jakiej jest on podawany. Stwierdzono mianowicie, że przyswajanie karotenu, znajdującego się w owocach lub warzywach w nieuszkodzonej komórce roślinnej i środowisku wodnym jest minimalne. Natomiast w warzywach gotowanych (gotowana marchew, szpinak), przyswajalność jego wielokrotnie wzrasta. Jak wynika z innych doświadczeń (2), organizm ludzki przy diecie beztłuszczowej absorbował karoten z drobno utartej marchwi w ilości około 10%, natomiast absorpcja karotenu z mieszaniny marchwi + olej z oliwek wynosiła około 50%, gdy ilość ta jednorazowo została spożyta, 63 do 70% — gdy ilość tę podawano w dwóch porcjach. Istnieją jednak pewne zastrzeżenia odnośnie osób cierpiących na zaburzenia wątrobowe, u których zdolność do przemiany karotenu na witaminę A jest ograniczona.

Jak wynika z powyższego, istotnym czynnikiem wpływającym na przyswajalność karotenu przez organizm jest obecność środowiska tłuszczowego, toteż najbardziej stosowane preparaty karotenowe to jego roztwory olejowe. W tej postaci jest on także stosowany do barwienia i jednoczesnego wzbogacania produktów spożywczych w szczególności margaryny i masła (zimowego).

Rozpatrując karoten jako barwnik spożywczy należy podkreślić jego wrażliwość na utlenianie się. Jest to spowodowane dużą ilością sprzężonych wiązań podwójnych warunkujących barwność tych związków. Wysycenie tych wiązań powoduje zanik zabarwienia i jednocześnie utratę własności biologicznych karotenu. Istotnym zagadnieniem staje się przeto sprawa odpowiedniego zabezpieczenia karotenu przed utlenieniem. Jest to zagadnienie bardzo obszerne będące jeszcze tematem badań.

Literatura podaje (3), że trwałość karotenu uzależniona jest od szeregu czynników katalizujących reakcję utlenienia karotenu, a mianowicie: obecności metali, działania światła, tlenu itp. W olejowych roztworach karotenowych dużą rolę odgrywa również natura samego oleju, jego gęstość, stężenie karotenu w oleju, zawartość naturalnych przeciwutleniaczy i innych. (4). Zadaniem przeciwutleniaczy w olejach jest stabilizowanie olejów przez przedłużenie okresu indukcyjnego (okresu charakteryzowanego przez stosunkowo powolne pochłanianie tlenu przez tłuszcz). W tym charakterze działają one również pośrednio lub bezpośrednio na związki karotenowe. Jak z powyższego wynika, w celu uzyskania trwałych roztworów karotenu należy wziąć pod uwagę szereg czynników, w których przeciwutleniacze zajmują dość istotną pozycję. Panujący pogląd w fizjologii odżywiania, aby do środków spożywczych wprowadzać jak najmniej związków syntetycznych, kieruje uwagę naukowców na drogę wykorzystania w najszerszym zakresie przeciwutleniaczy naturalnych oraz przechowywania produktów w takich warunkach, w których karoten ulegałby w najmniejszym stopniu destrukcji. Literatura (4) podaje np., że trwałość witaminy A w roztworach olejów roślin-

nych jest większa niż w tłuszczach zwierzęcych, ponieważ oleje roślinne posiadają więcej naturalnych przeciwutleniaczy. Z olejów roślinnych wykazujących tę własność wymieniany jest olej z kielków kukurydzianych, olej oliwkowy, bawełniany i inne. Mniej do tych celów nadaje się olej sezamowy i sowy. Ten ostatni zwłaszcza zawiera z natury swej stosunkowo wysoki odsetek Cu i Fe, katalizujących utlenienie witaminy A. Niemniej własności wymienionych olejów zależne są w znacznym stopniu od sposobu ich otrzymywania, stopnia czystości, nieobecności wolnych kwasów tłuszczowych, śladów metali nabytych przy produkcji itp., które to czynniki mogą wpływać na trwałość witaminy.

Opracowując zagadnienie karotenowe dla potrzeb przemysłu margarynowego, mleczarskiego, w mniejszym stopniu farmaceutycznego, miano na uwadze kompleksowe potraktowanie tego tematu, poczynając od otrzymywania olejowych roztworów karotenu z marchwi (8) poprzez dobór odpowiedniego oleju i zbadanie zachowania się w nim karotenu, do zastosowania tych roztworów do barwienia margaryny i masła. Ponadto zbadano procentowy udział izomeru β -karotenu w olejowych roztworach karotenu otrzymywanych z marchwi. Metoda otrzymywania olejowych roztworów karotenu została opublikowana w „Pracach Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego” — zeszyt 2, rok II (1952).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA I

Kolejnym zagadnieniem, które należało wyświecić, było zbadanie zachowania się olejowych roztworów karotenu w zależności od rodzaju oleju i różnych warunków przechowywania. Wystąpiły tu 3 zasadnicze zagadnienia:

a. dobór olejów o właściwych cechach organoleptycznych,

b. dobór olejów o wysokiej sile ekstrahowania karotenu,

c. znalezienie optymalnych warunków przechowywania roztworów karotenu.

Zagadnienie doboru przeciwutleniaczy w zastosowaniu do olejowych roztworów karotenu jako bardzo obszerne i specyficzne wymaga odrębnego opracowania. W niniejszej pracy zostało ono potraktowane tylko fragmentarycznie.

Spośród olejów używanych do ekstrahowania karotenu z surowca roślinnego, względnie do sporządzania olejowych roztworów z karotenu krystalicznego, literatura wzmiankuje o oleju orzechowym, uzasadniając to charakterystycznymi właściwościami tego oleju, dużą trwałością przy przechowywaniu, jasną barwą, niską temperaturą krzepnięcia oraz wyborowymi właściwościami organoleptycznymi. Wysoka trwałość oleju orzechowego przy przechowywaniu sprawia, że roztwory karotenu w tym oleju stosunkowo długo nie ulegają rozkładowi, co tłumaczy się m. in. obecnością w nim naturalnych przeciwutleniaczy. Wysoka cena ogranicza jednak stosowanie tego oleju w szerszym zakresie.

Z tego względu prowadzono w naszym Zakładzie poszukiwania nad wyborem oleju o zbliżonych właściwościach do oleju orzechowego. Wybór padł na olej z orzeszka drzewa bukowego, który pod względem swego składu zbliżony jest do oleju orzechowego (5), a nadto jego zdolność ekstrahowania karotenu okazała się dobra (8). Oprócz badania przydatności oleju bukowego do ekstrahowania karotenu badano nadto:

a. zdolność ekstrahowania karotenu z substancji roślinnych innymi olejami,

b. parametry istotne przy przechowywaniu roztworów karotenu w różnych olejach.

Uwaga nasza została zwrócona na olej bukowy również i z tego względu, że chodziło nam o uzyskanie nowych źródeł surowca olejowego, pochodzenia leśnego, do celów specjalnych (5). Zdolności ekstrahowania karotenu przez olej bukowy porównywano z innymi olejami roślinnymi. Były to oleje, o których literatura wzmiankuje, że nadają się do tego celu, względnie których właściwości ekstrahujące były przez nas w pewnym stopniu zbadane.

Otrzymane roztwory olejowe karotenu badano spektrofotometrycznie dla oznaczenia ilości zawartego w nich karotenu. Jest to jedna z najbardziej czułych i szybkich metod wykrywania niewielkich ilości karotenu w roztworach. W badaniach uwzględniono dodatkowo najważniejsze parametry dla przechowywania olejowych roztworów karotenu, a mianowicie: wpływ światła, temperatury, powietrza (tlenu), dwutlenku węgla, czasu przechowywania i dodatku

przeciwutleniacza. Zagadnienie, czy karoten działa na oleje jako utleniacz czy przeciwutleniacz, badano przez porównanie liczb charakterystycznych czystych olejów z liczbami charakterystycznymi olejowych roztworów karotenu (w tych olejach) przechowywanych w jednakowych warunkach. Do badań podzielono roztwory olejowe karotenu na serie bardziej i mniej stężone.

Jako materiał doświadczalny stosowano cztery gatunki oleju, a mianowicie:

1. olej bukowy, otrzymany z bukwie łuskanej, tłoczony na zimno (olej nr 1),

2. olej bukowy, otrzymany z bukwie niełuskanej tłoczony na zimno (olej nr 2),

3. olej bukowy, otrzymany z bukwie łuskanej, ekstrahowanej benzyną (olej nr 3),

4. olej z orzechów laskowych łuskanych, tłoczonych na zimno (olej nr 4),

5. olej arachidowy, rafinowany, fabryczny z CZPTłuszcz (olej nr 5),

6. olej rzepakowy, rafinowany, fabryczny z CZPTłuszcz (olej nr 6).

Olej bukowy otrzymano z bukwie ze zbioru 1951 r., dostarczonej przez Centralny Zarząd Lasów Państwowych. Orzeszki bukowe miały słaby zapach stęchlizny, spowodowany prawdopodobnie wadliwym magazynowaniem lub niedostatecznym przesuszeniem zbioru. Orzechy laskowe zakupione zostały w handlu detalicznym (prawdopodobnie pochodziły ze zbioru 1951 roku).

Z poszczególnych nasion olej tłoczono w sposób następujący: nasiona bukwie i orzecha laskowego podsuszano w temperaturze około 45° celem uzyskania kruchej łuski, którą łamano na młynku i odwierano. Jądro nasienne rozdrabniano do cząstek wielkości około 0,5 — 2,5 mm, podgrzewano do temperatury około 60° i tłoczono na ręcznej prasie hydraulicznej (około 300 atm). W podobny sposób otrzymano olej z nasion bukwie niełuskanej.

Nasiona bukwie, które ekstrahowano benzyną (o temperaturze wrzenia 60—80°C) płatkowano uprzednio na trójwalcówce. Olej arachidowy rafinowany i rzepakowy rafinowany były pochodzenia fabrycznego.

Poniżej podano ogólną charakterystykę surowca bukowego:

- średnia wilgotność nasion bukwie — około 14%
- średnia waga 100 nasion (o wilgotności 14%) — 20 g
- w tym łuski — 42%
jądra — 58%
- olej surowy z nasienia podsuszonego przez 30 min w temperaturze 60°C
 - z bukwie niełuskanej — 25,2%
 - z bukwie łuskanej — 43,6%

Oleje używane w doświadczeniu posiadały liczby charakterystyczne podane w tablicy 1.

Tablica 1

Nr próbki	Nazwa oleju	Liczba kwasowa	Liczba zmydl.	Liczba jodowa	Liczba nadtl.	24° n _D
1	olej bukowy (z nas. łusk.)	3,93	190,0	113,0	1,53	1,4715
2	olej bukowy (z nas. niełusk.)	3,98	190,0	114,0	1,63	1,4713
3	olej bukowy ekstrahowany (z nas. łusk.)	6,28	191,0	108,0	1,30	1,4707
4	olej orzechowy (z nas. łusk.)	1,83	196,0	91,0	1,69	1,4689
5	olej arachidowy rafinowany	0,33	190,7	99,5	1,30	1,4699
6	olej rzepakowy rafinowany	0,36	173,0	103,0	3,10	1,4715

Olejami Nr 1—6 ekstrahowano karoten z osadu białko-karotenowego, otrzymanego z soku marchwi surowej (8).

Ekstrahowanie osadu olejami przeprowadzano w stosunku wagowym osadu do oleju jak 1:4. Po ukończeniu ekstrahowania odsączano olejów roztworów karotenu na lejeku Büchnera i przelewano do słoików ze szkła białego z korkiem szlif. Pozostały na sączku osad poddawano po-

wtórnie ekstrahowaniu świeżą porcją tego samego oleju w tej samej proporcji. Otrzymane roztwory były słabsze niż z pierwszego ekstrahowania. Ekstrahowanie pierwsze trwało 60 minut, drugie — 30 minut. Niektóre serie próbek olejowych roztworów karotenu w różnych olejach i oleje czyste, służące do porównań, przedmuchiwało w ciągu 3 minut CO₂ przez kapilarę szklaną i parafinowano korek słoika; inne serie przedmuchiwało powietrzem i korków nie parafinowano. Przedmuchiwanie próbek CO₂, względnie powietrzem, miało na celu badanie wpływu tych czynników (CO₂ i tlenu powietrza) na oleje i olejowe roztwory karotenu.

Tablica 2

Oznaczenie serii	Charakterystyka serii	Oznaczenie próbek w serii	Ilość próbek w serii stojących w szkl.	Uwagi
I	Stężone roztwory w olejach nr 1—6 + CO ₂ , parafinowane	nr 1—6	6	wystawione na światło i temp. pokoj.
I-L	— „ —	nr 1—6	6	w lodówce i ciemni
II	Słabe roztwory w olejach nr 1—6 + CO ₂ , parafinowane	nr 1'—6'	6	jak seria I
II-L	— „ —	nr 1'—6'	6	jak seria I-L
III	Oleje niebarwione + CO ₂ , parafinowane	nr 1—, „S'' — 6, „S''	6	jak seria I
III-L	— „ —	nr 1, „S'' — 6, „S''	6	jak seria I-L
IV	Oleje niebarwione bez CO ₂ , nieparafinowane	nr 1—6	6	jak seria I
V	Roztwory w oleju nr 1, 6, 3, 5 przedmuchiwane powietrzem	1A, 1A' 6A, 6A', 3A', 5A'	6	jak seria I
VI	Roztwory w oleju rzepakowym (nr 10) i oleje niebarwione (nr 6) z dodatkiem i bez dodatku przeciwutleniacza	10+p, 10, 6+p, 6	4	jak seria I
VII	Roztwory z dodatkiem i bez dodatku przeciwutleniacza w oleju rzepakowym (nr 10) i olej rzepakowy (nr 6) z dodatkiem i bez dodatku przeciwutleniacza — na słońcu	10 sl+p, 10 sl, 6 sl+p, 6 sl	4	wystawione na światło słoneczne w temperaturze pokojowej
		Razem	56 próbek	

Próbki z primem (') oznaczają roztwory z drugiego ekstrahowania (o słabszych stężeniach).

Próbki olejów czystych miały służyć do zbadania, czy karoten zachowuje się w nich jako utleniacz czy przeciwutleniacz — były to więc próbki kontrolne.

Wykonano również próbki roztworów karotenowych w rafinowanym oleju rzepakowym z dodatkiem przeciwutleniacza, aby zorientować się o wpływie tego czynnika na karoten. Jako przeciwutleniacz stosowano galusan etylu w ilości 0,01% na wagę oleju, który został wykonany w naszym laboratorium (19).

Poszczególne serie próbek wystawiono na działanie światła rozproszonego (okno północne) i temperaturę oto-

czenia. Równoległe próbki wstawiono do lodówki w ciemni (temperatura około 0°C).

W celu łatwiejszego zorientowania się w seriach i numeracjach próbek zostały one ujęte w załączonej tablicy.

Do ilościowego oznaczania karotenu w roztworze olejowym, w margarynie i maśle, stosowano kwarcowy spektrofotometr modelu Beckmanna. Niektóre serie wyników sprawdzano dodatkowo na fotometrze wizualnym Pulfricha, jednak wyniki uzyskane na tym fotometrze w pracy zostały pominięte z zaznaczeniem, iż odczyty mimo pewnych odchyśleń, ogólnie biorąc, były zgodne z odczytami na Beckmannie.

Odczytów zawartości karotenu dokonywano w roztworach o małych stężeniach, które otrzymywano przez rozcieńczanie np. stężonych roztworów karotenowych w stosunku 1:625. Roztwory mniej stężone rozcieńczano w odpowiednio mniejszym stosunku. Jako rozpuszczalnik stosowano eter naftowy. Długość fali przy której dokonywano pomiarów wynosiła 4600 Å, kuwety pomiarowe miały średnicę równą 1 cm. Dla tej długości fali wykreślono krzywą standartową z krystalicznego standardu karotenu o składzie: 10% α- i 90% β-karotenu. Karoten krystaliczny rozpuszczano w chloroformie, wytrącono metanolem i suszono (13). Następnie odważkę rozpuszczano w eterze naftowym, sporządzano kilka rozcieńczeń i na tej podstawie wykreślano krzywą standartową dla danej długości fali. Pomiar wykonywano w sposób następujący: odmierzoną ilość roztworu karotenowego w oleju rozcieńczano eterem naftowym i odczytywano pomiar „gęstości optycznej” na skali aparatu. W podobny sposób wykonywano pomiar tzw. „ślepej próby”, tj. oleju niebarwionego. Wyniki odczytywano na krzywej standartowej w gammach karotenu zawartych w 1 ml roztworu, mnożono je przez stopień rozcieńczenia i odejmowano wynik „ślepej próby” od wyniku próbki badanej. Ostateczny rezultat oznaczeń przeliczano na miligramy karotenu, zawartego w 1 ml roztworu badanego.

Termin karoten używany będzie w pracy dla określenia sumy karotenoidów, otrzymanych z ekstrahowania osadu białkowo-karotenowego strąconego z soku marchwi surowej.

Zmiany zawartości karotenu w próbkach margaryny i masła oznaczano w sposób następujący: 5 g próbkę tłuszczu zmydlało, części niezmydlające się ekstrahowano mieszaniną eteru naftowego i etylowego (2:1), po czym po przemyciu od mydeł i osuszeniu ekstraktu eterowego oznaczano zawartość karotenu spektrofotometrycznie. Jako „ślepa próba” stosowano niebarwioną próbkę odpowiedniego tłuszczu (11).

Przyjawszy zawartość karotenu w roztworze oleju rzepakowego jako równą 100, stężenia poszczególnych olejów przedstawiały się wg danych zawartych w tablicy 3.

Tablica 3

Lp.	Nr próbki roztworu	mg karotenu w ml roztworu	%
1	nr 5, w oleju arachid. rafin.	1,643	119,8
2	nr 1, w oleju bukowym z nasion łuskanych	1,546	112,5
3	nr 4, w oleju orzechowym, z nasion łuskanych	1,409	102,2
4	nr 6, w oleju rzepakowym rafin.	1,373	100,0
5	nr 2, w oleju bukowym, z nasion niełuskanych	1,360	99,0
6	nr 3, w oleju bukowym, z nasion łuskanych-ekstrah.	1,314	95,6

Najwyższą zdolność ekstrahowania karotenu wykazał olej arachidowy rafinowany; następnym był olej bukowy nr 1; olej rzepakowy rafinowany znajdował się na czwartym miejscu.

Powtarzane wyniki ekstrahowania karotenu olejem bukowym nr 1 i olejem rzepakowym nr 6 wykazały, że ten ostatni w jednym przypadku okazał się lepszy od oleju bukowego, w drugim oba oleje były równorzędne; w dwóch przypadkach przewagę wykazał olej bukowy. Przy powtórnych ekstrahowaniach osadu białkowo-karotenowego olej rzepakowy rafinowany okazał wyższą siłą ekstrahującą.

Zmiany stężenia karotenu w poszczególnych próbkach w zależności od czasu przechowywania podane są w tablicy 4.

Równoległe próbki przechowywano przez 4 miesiące w różnych warunkach, a mianowicie: w lodówce i temperaturze ok. 0°C i na świetle rozproszonym w temperaturze otoczenia. Średnie temperatury panujące w laboratorium podczas przeprowadzania doświadczeń były następujące:

lipiec 26—28 °C
sierpień 25—26 °C
wrzesień 20—23 °C
październik 17—19 °C

Z zestawienia w tablicy 4 wynika, że przeciętne straty karotenu w stężonych roztworach olejowych, przechowywanych przez 4 miesiące w różnych warunkach, wynosiły dla serii lodówkowej 7,7‰; dla serii wystawionej na światło rozproszone i temperaturę otoczenia 8,5‰. Zatem seria lodówkowa miała średnio o 0,8‰ mniejsze straty od rów-

światło, temperatura) od roztworów karotenowych bardziej stężonych.

Tablica 6

Średnia strat (w ‰) karotenu w serii przechowywanej

	na świetle rozproszonym	w lodówce	różnica ‰
roztw. stęż. nr 1—6 (średnio)	8,5	7,7	0,8
roztw. st. nr 1'—6' (średnio)	6,8	1,9	4,9
różnica w ‰	1,7	5,8	

W dalszym przebiegu pracy badano jak przedmuchiwanie oleju dwutlenkiem węgla wpływa na trwałość karotenu podczas przechowywania. W tym celu przedmuchiwało się próbek powietrzem, nie parafinowano ich i wystawiono na działanie dziennego światła rozproszonego. Powstałe straty karotenu w tych roztworach porównywano ze stratami z innych serii przedmuchiwanymi CO₂ i parafinowanymi. Wyniki podano w tabl. 7.

Tablica 7

Wyszczególnienie próbek roztworów	Stęż. karotenu w mg kar./ml roztworu		Pozostało ‰
	na początku doświadczenia	po 4 mies. przechowywania na świetle	
Nr 1 „A” roztwór w oleju bukowym stężony	0,904	0,771	85,3
Nr 1 „A'''” roztwór w oleju bukowym słabszy	0,165	0,144	87,3
Nr 6 „A” roztwór w oleju rzepakowym stężony	0,853	0,783	91,5
Nr 6 „A'''” roztwór w oleju rzepakowym słabszy	0,228	0,227	99,5
Nr 3 „A'''” roztwór w oleju bukowym słabszy	0,256	0,256	100,0
Nr 5 „A'''” roztwór w oleju arachidowym słabszy	0,325	0,274	84,1
			Średnia: 91,3

Tablica 5

Próbka	Lodówka + CO ₂ + parafina		Światło + CO ₂ + parafina	
	ilość karotenu w mg kar./ml roztworu	‰	ilość karotenu w mg kar./ml roztworu	‰
1	2	3	4	5
Nr 1	1,331	93,0	1,359	87,9
Nr 2	1,347	99,0	1,202	88,4
Nr 3	1,271	96,7	1,216	92,5
Nr 4	1,316	93,5	1,316	93,5
Nr 5	1,343	81,5	1,543	93,9
Nr 6	1,274	92,8	1,274	92,8
		Średnia: 92,3		Średnia: 91,5

noległej serii na świetle. Wyniki pomiarów strat karotenu w seriach o słabszym stężeniu zestawiono w tablicy 5.

Zestawienie powyższe wskazuje, że roztwory karotenowe o słabszych stężeniach przechowywane w tych samych warunkach co roztwory stężone, wykazują stosunkowo mniejsze straty. Straty te wynosiły średnio:

w lodówce i ciemni { dla roztworów stężonych — 7,7‰
 dla roztworów o słabszych stęż. — 1,9‰
na świetle rozproszonym w t^o otoczenia { dla roztworów stężonych — 8,5‰
 dla roztworów o słabszych stęż. — 6,8‰

Wyraźnie zaznaczył się zatem dodatni wpływ przechowywania olejowych roztworów karotenu o słabych stężeniach w lodówce na zmniejszenie strat karotenu w tych roztworach.

Porównując wyniki strat karotenu serii lodówkowej i trzymanej na świetle w roztworach o słabym i roztworach o większym stężeniu stwierdzono, że na ogół korzystniejsze było przechowywanie roztworów karotenowych w lodówce.

W tablicy 6 dość wyraźnie zaznacza się korzyść z przechowywania mniej stężonych roztworów w lodówce. Jeżeli porównać średnią strat karotenu serii lodówkowej ze średnią strat karotenu z serii wystawionej na światło w obu klasach roztworów (tj. mniej stężonych i stężonych), okaże się, że różnice te wystąpią wyraźniej w klasie roztworów o słabych stężeniach (4,9‰) niż w klasie roztworów stężonych (0,8‰). Mogłoby to wskazywać, iż roztwory karotenowe o słabszych stężeniach są bardziej wrażliwe na zmianę niesprzyjających warunków przechowywania (jak

Przeciętna zawartość karotenu w roztworach tej serii po 4 miesięcznym przechowywaniu wynosiła 91,3‰. Wynik ten zbliżony jest do wyników uzyskanych dla serii wystawionych na światło, ale przedmuchiwanymi CO₂.

Zachowując podział na roztwory stężone i mniej stężone należałoby poddać porównaniu wyniki podane w tablicy 7, oddzielnie dla roztworów słabych i stężonych.

Średnia zawartość karotenu, jaka pozostała w roztworach stężonych i słabych wystawionych na działanie światła rozproszonego i temperatury otoczenia po 4 miesiącach. Początkowa zawartość karotenu — 100.

Tablica 8

	Roztwór + CO ₂ + parafina	Roztwór + powietrze
	karotenu w ‰	
roztwory stężone	91,5	88,4
roztwory słabe	93,2	92,7

Jak wynika z tablicy 8, przedmuchiwanie stężonych roztworów karotenowych CO₂ w niewielkim stopniu wpłynęło na zmniejszenie strat karotenu (3,1‰) w próbkach wystawionych na światło dzienne. W roztworach mniej stężonych różnica ta wynosiła 0,5‰ na korzyść roztworów przedmuchiwanymi CO₂.

Zmiany ilości karotenu w olejowych roztworach oleju bukowego Nr 1 i rzepakowego Nr 6 w zależności od warunków przechowywania podaje tablica 9.

Po 4 miesięcznym przechowywaniu roztworów Nr 1 i Nr 6 w lodówce + CO₂ bardziej stężony roztwór karotenu w oleju bukowym wykazał większe straty karotenu niż w rafinowanym oleju rzepakowym.

Tablica 9

Lp.	Nr próbki	Sposób przechowywania	Zawartość karotenu	
			dn. 10. XI. 52 w mg kar/ml	w ‰ (przyjawszy zawartość karotenu dn. 1. VII. 52 - 100)
1	Nr 1 „A”-L	lodówka + CO ₂ + parafina	0,771	85,3
2	Nr 6 „A”-L	„	0,785	92,0
3	Nr 1 „A”-L	„	0,166	100,0
4	Nr 6 „A”-L	„	0,218	95,5
5	Nr 6 „A”-L	lodówka bez CO ₂	0,202	88,5
6	Nr 10-L	lodówka bez CO ₂	0,526	94,7

Jak widać z tablicy 11 w przytoczonych warunkach straty karotenu podczas czteromiesięcznego przechowywania w oleju bukowym na ogół (Nr 1) były wyższe aniżeli w rafinowanym oleju rzepakowym.

Tablica 11

Straty karotenu w ‰/‰

Lodówka + ciemnia		Światło dzienne rozprzeczne i temp. otoczenia		Uwagi
Roztwory		Roztwory		
Nr 1	Nr 6	Nr 1	Nr 6	
roztwory stężone				*) bez CO ₂
10,0	7,2	12,1	7,2	
14,7	8,0	14,7*)	8,5*)	
roztwory o słabszym stężeniu				*) bez CO ₂
—	0	0	9,4	
0	4,5	12,7*)	0,5*)	

Zestawienie to potwierdza również, że roztwory o słabszych stężeniach wykazują stosunkowo niższe straty podczas przechowywania w lodówce od roztworów bardziej stężonych. W tablicy 9 uwidacznia się także, w niewielkim stopniu, dodatni wpływ przedmuchiwanie olejowych roztworów CO₂ na zmniejszenie strat karotenu podczas przechowywania w ciemni (poz. 4, 5).

Podczas wykonywania tematu nasunęła się opracowującym myśl zbadania udziału czynnych biologicznie, tj. alfa, beta i gamma karotenoidów w olejowym roztworze karotenu stosowanym w pracy.

Z uwagi na to, że zagadnienie to interesowało Dział Higieny Żywnienia P.Z.H., ten fragment pracy wykonany został wspólnie z dr St. Bergerem (P.Z.H.).

Tablica 10

Nr próbki	Warunki przechowywania	Zawartość karotenu w dn. 10. XI. 52 w mg/ml roztworu	w ‰ (przyjawszy zawartość karotenu dn. 1. VII. 1952 r. = 100)
Nr 10 sl. (w oleju rzepakowym)	na słońcu	0,132	23,7
Nr 10 sl. + p	na słońcu + przeciwutleniacz	0,252	45,3
Nr 10 św.	światło rozpr. w t ^o otoczenia	0,450	81,0
Nr 10 św. + p	światło rozpr. w t ^o otoczenia + przeciwutleniacz	0,436	87,5

Dla zbadania wpływu przeciwutleniacza na olejowe roztwory karotenu wystawiono próbki na światło rozproszone i światło słoneczne. Do niektórych próbek dodano przeciwutleniacz — galusan etylu — w ilości 0,01‰ wagowo. Doświadczenie to ilustruje tablica 10. Zawartość karotenu w próbkach na początku doświadczenia (1. VII. 52) wynosiła 0,555 mg karotenu w ml roztworu.

Jak wynika z tablicy 10 światło słoneczne wywiera destrukcyjny wpływ na karoten w roztworze olejowym (76,3‰ strat). Już niewielki dodatek przeciwutleniacza wpłynął na zmniejszenie odsetka strat prawie dwukrotnie. Dodatek przeciwutleniacza do roztworów olejowych karotenu wystawionych na światło rozproszone okazał wpływ niewielki. Straty karotenu w roztworze z dodatkiem przeciwutleniacza były o 6,3‰ niższe w porównaniu z roztworem bez przeciwutleniacza. Porównując zawartość karotenu w próbce Nr 10 wystawionej na działanie światła słonecznego z taką samą próbką wystawioną na światło dzienne zauważono, że słońce spowodowało prawie czterokrotnie większe straty karotenu niż światło rozproszone.

Na zakończenie tej części pracy zestawiono uzyskane wyniki strat karotenu w oleju bukowym (Nr 1) i porównano z olejem rzepakowym rafinowanym (Nr 6). Próbkę przechowywano przez 4 miesiące + CO₂ + parafina.

Tablica 12

Nr roztworu olejowego	Zawartość w 1 ml olejowego roztworu karotenu na początku badania		
	Sumy karotenoidów w mg/kar. w ml roztworu	β-karoten w mg/ml roztworu	β-karoten*) w ‰
1	1,55	1,28	82,5
2	1,36	1,19	87,5
3	1,31	1,29	98,4
4	1,44	1,24	88,1
5	1,65	1,45	87,7
6	1,37	1,24	90,5

*) Ponieważ α- i γ-karoten towarzyszyły β-karotenowi w drobnych ilościach przeto wyniki oznaczano łącznie jako β-karoten.

W wyniku przeprowadzonych chromatografii rozdzielczych i na tych samych odczytów spektrofotometrycznych otrzymano dane zawarte w tablicy 12.

Widać z powyższego, że udział czynnych karotenoidów w roztworach karotenowych, otrzymanych z ekstrahowania olejami roślinnymi (Nr 1—6) osadu białkowo-karotenowego, wynosił od 82,5—98,4‰.

Podczas czteromiesięcznego przechowywania próbek roztworów + CO₂ + parafin. na świetle rozproszonym w temperaturze otoczenia, straty czynnych karotenoidów wahały się od 4,1—16,3‰, podczas gdy straty sumy karotenoidów wynosiły od 6,1—12‰.

Najniższe straty β-karotenu były w roztworach z olejów rafinowanych arachidowym i rzepakowym (4,1 i 4,8‰).

Wystawienie roztworu na działanie światła słonecznego spowodowało wysokie straty β-karotenu — 83‰.

Procentowy udział biologicznie czynnych karotenoidów otrzymanych z ekstrahowania osadu białkowo-karotenowego olejami roślinnymi podobny był do zawartości czynnych karotenoidów w otrzymanym z ekstrahowania eterem naftowym mączki suszonej — karotenie krystalicznym (surowym) (20).

Próby chromatograficznego rozdzielania zagranicznego barwnika olejowego, otrzymanego z Gdańskich Zakładów Tłuszczowych, nie dały wyraźnego obrazu odnośnie jego składu.

Oznaczenia chemiczne i fizyczne

W tej części pracy badano:

1. Liczby kwasowe samych olejów i roztworów karotenu w tych olejach po 4 mies. okresie przechowywania w różnych warunkach oraz ich liczby nadlenowe,

2. refrakcję olejów i roztworów karotenowych po tym okresie przechowywania.

Z zestawienia (nie przytaczanego) zmian liczby kwasowej olejów i roztworów karotenowych wynika, że:

1. Karoten na ogół przyczynił się do wzrostu liczb kwasowych olejów przy porównaniu ich z równoległymi próbkami czystych olejów.

2. Liczby kwasowe roztworów karotenowych w lodówce są wyższe od liczb kwasowych próbek równoległych trzymany na świetle, przy czym w lodówce liczby kwasowe roztworów są wyższe od liczb kwasowych roztworów o słabszych stężeniach.

3. Liczby kwasowe roztworów karotenowych w olejach rafinowanych, porównane z liczbami kwasowymi roztworów w olejach nierafinowanych, są znacznie wyższe (o cały rząd wielkości). Podobnie przedstawiają się liczby kwasowe olejów rafinowanych w porównaniu z olejami nierafinowanymi.

4. Przedmuchiwanie olejów CO_2 w serii wystawionej na światło spowodowało wzrost liczb kwasowych próbek, w porównaniu z olejami przedmuchiwanymi powietrzem.

Na ogół w roztworach na świetle karoten zachował się jako czynnik powodujący niewielki wzrost liczby kwasowej w oleju nierafinowanym, zaś znaczny wzrost — przy olejach rafinowanych.

W celu porównania wpływu optymalnych warunków przechowywania (lodówka, ciemnia, CO_2 , parafinowanie korków) na roztwory karotenowe z warunkami niesprzyjającymi (światło rozproszone, temperatura otoczenia) wykonano 2 serie próbek.

Z tablicy 13 wynika, że na ogół roztwory w olejach nierafinowanych, przechowywane w lodówce + CO_2 , wykazują wyższe liczby kwasowe od analogicznych roztworów na świetle bez CO_2 .

Tablica 13

Wzrost liczb kwasowych serii próbek przechowywanych w sprzyjających i niesprzyjających warunkach w ‰‰

	Nr roztw.	1. k. pomiar początkowy = 100%	Lodówka + CO_2 + paraf.	Światło + powietrze
	1	2	3	4
oleje surowe	1 „A”	3,98—100%	46	37
	1 „A”	3,98—100%	37	17
	3'	6,28—100%	13	17
oleje rafinowane	8 „A”	0,36—100%	333	392
	6 „A”	0,36—100%	180	253
	6 „A”	0,36—100% *)	152	253
	10 (ol. rzep.)	0,99—100% *)	65	150
	5' (ol. arach.)	0,33—100%	258	264

*) Roztwory przechowywane bez przedmuchiwania CO_2 .

Inaczej przedstawiają się roztwory karotenowe w olejach rafinowanych. W roztworach tych liczby kwasowe próbek przechowywanych w lodówce + CO_2 są niższe od równoległych na świetle, ale bez CO_2 .

Ogólnie porównując wpływ CO_2 na liczby kwasowe roztworów karotenu w olejach rafinowanych i nierafinowanych, a także na oleje rafinowane i nierafinowane można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Próbkę wystawioną do lodówki:

Przedmuchiwanie roztworów karotenowych CO_2 (w rafinowanych i nierafinowanych olejach) wpływa na wzrost liczb kwasowych tych roztworów.

To samo dotyczy olejów niebarwionych, przechowywanych w lodówce, które miały wyższe liczby kwasowe od próbek nieprzedmuchianych CO_2 na świetle.

2. Próbkę wystawioną na światło i temperaturę otoczenia:

Przedmuchiwanie CO_2 wpłynęło na obniżenie liczb kwasowych roztworów w olejach rafinowanych, natomiast w roztworach olejów nierafinowanych na zwiększenie ich liczb kwasowych.

Można by z powyższego wnioskować, że w olejach nierafinowanych znajduje się czynnik hamujący wzrost liczby kwasowej tych olejów.

Ujemny wpływ słońca na wzrost liczb kwasowych roztworów karotenowych obrazuje zestawienie (tablica 14). Przy tych próbach porównywano wyniki otrzymane z oznaczeń czystych roztworów karotenowych w olejach rafinowanych i tych roztworów z dodatkiem przeciwutleniacza. Jako przeciwutleniacz stosowano galusan etylu w ilości 0,1‰ wagowo.

Oznaczenia wykonano po okresie 4 miesięcy przechowywania.

Za pomiar początkowy przyjęto liczby kwasowe olejów i roztworów na początku doświadczenia jako 100.

Tablica 14

Lp.	Charakterystyka próbek	Pomiar początk. 1. k.	Wzrost 1. k. w ‰‰ próbek wystawionych na:	
			świa- tło roz- prosz.	świa- tło sło- neczne
1	olej rzepak. raf.	0,36 = 100 ‰	106	1510
2	olej rzepak. raf. + przeciwutlen.	0,36 = 100%	112	1520
3	roztwór karot. Nr 10 (w raf. ol. rzepak.)	0,99 = 100%	151	79
4	roztwór karot. Nr 10 + przeciwutlen.	0,99 = 100%	101	112

Z tablicy 14 wynika wyraźnie, że istotnym czynnikiem, który zahamował gwałtowny wzrost liczby kwasowej w rafinowanym oleju rzepakowym wystawionym na słońce był karoten (patrz tabl. 10). Dodatek przeciwutleniacza spowodował niewielki wzrost liczby kwasowej w roztworze olejowym.

Zmiany chemiczne zachodzące w olejach i roztworach badano również przy pomocy pomiarów liczby nadtlenowej dwóch olejów i dwóch roztworów, a mianowicie: oleju bułowego z nasion łuskanych i roztworu karotenowego: w tym oleju (nr 1), oleju rzepakowego rafinowanego i roztworu karotenowego w tym oleju (nr 6).

Wzrost liczby nadtlenowej olejów i roztworów karotenowych przechowywanych w różnych warunkach przez okres 5-ciu miesięcy wyrażony w ‰‰ w stosunku do pomiaru początkowego przyjętego za 100 podany jest w tablicy 15.

Tablica 15

Nr próby	Oleje		Roztwory s abe		Roztwory stężone	
	w lo- dówce	na świecie	w lo- dówce	na świecie	w lo- dówce	na świecie
1	96%	22%	64%	158%	191%	39%
6	93%	63%	98%	58%	188%	55%

Przedmuchiwanie roztworów CO_2 wpłynęło na zmniejszenie liczby nadtlenowej roztworów karotenowych. Obrazuje to tablica 16.

Na podstawie powyższych tablic można wnioskować, że:

1. liczby nadtlenowe olejów i roztworów przechowywanych w lodówce znacznie wzrosły,

2. na świetle w oleju nierafinowanym liczba nadtlenowa nieznacznie wzrosła; w roztworze oleju nierafinowanego karoten wykazał działalność utleniającą,

3. liczby nadtlenowe olejów rafinowanych były większe od liczb nadtlenowych roztworów karotenowych w tych olejach, przechowywanych na świetle,

4. wzrost liczby nadtlenowej w pewnej mierze zahamowało przedmuchiwanie roztworów dwutlenkiem węgla.

Liczby nadtlenowe olejów i roztworów karotenowych w olejach rafinowanych były na ogół wyższe od olejów i roztworów w olejach nierafinowanych.

Można przeto wnosić, że olej nierafinowany posiada pewien czynnik hamujący wzrost jego liczby nadtlenowej.

W roztworze karotenowym w oleju rafinowanym rzepakowym karoten wpłynął na wzrost liczby nadtlenowej; do-

dany przeciwutleniacz do tego roztworu spowodował obniżenie liczby nadtlenującej.

Dodatek przeciwutleniacza do rafinowanego oleju rzepakowego spowodował wzrost jego liczby nadtlenującej na słońcu i na świetle rozproszonym. Zmiany te obrazuje tablica 17.

Przy oznaczeniach liczby nadtlenującej starano się zachować jednakowe warunki pracy przy pomiarach. Uzyskane wyniki jednak nie zawsze obrazują faktyczny stan rzeczy, gdyż liczba ta zależy jest od wielu czynników bliżej niezbadanych (12) co w dużym stopniu utrudnia sprecyzowanie wniosków.

Tablica 17

Tablica 16

Nr próbki roztworu	Liczba nadtlenująca (wzrost w %)	
	bez CO ₂	+ CO ₂
światło rozproszone		
3'	7,15	3,51
5'	6,51	3,79
lodówka i ciemnia		
6A'	7,05	6,35

Zmiany liczby nadtlenującej w roztworze w oleju rzepakowym rafinowanym wystawionym na działanie światła rozproszonego i słońca przez 5 miesięcy.

Światło		Słońce	
roztwór nr 10			
nr 10	nr 10+p	nr 10	nr 10+p
10,45	8,52	19,2	13,26
olej rzepakowy rafin.			
6,39	7,05	6,15	8,67

Badano również, jak zmienia się liczba refrakcji w próbkach olejów i roztworów karotenowych w tych olejach, przechowywanych w różnych warunkach.

Ogólnie stwierdzić można, że refrakcja olejów i roztworów karotenowych po 5-ciu miesiącach przechowywania wzrosła.

Oleje i roztwory przedmuchane CO₂, przechowywane w lodówce, wykazały mniejszy wzrost refrakcji aniżeli na świetle. Największy wzrost liczby refrakcji nastąpił w olejowych roztworach karotenu o dużym stężeniu zarówno w lodówce, jak i na świetle. Słabe roztwory karotenowe wykazują liczbę refrakcji zbliżoną do olejów przedmuchanych CO₂ zarówno na świetle, jak i w lodówce. Wzrost liczby refrakcji w poszczególnych olejach + CO₂ przechowywanych w lodówce wahał się od 0,0011—0,0015, na świetle 0,0013—0,0022. Różnica wzrostu refrakcji między roztworami stężonymi i rozcieńczonymi w lodówce wahała się od 0,0009—0,0015 na świetle od 0,0008—0,0011, przy czym najmniejszy wzrost wykazały roztwory karotenowe w oleju bukowym tłoczonym z nasion niełuskanych.

Jak z tego wynika, liczba refrakcji odzwierciedla w niewielkim stopniu zmiany, które zaszły w olejach i roztworach karotenowych podczas przechowywania.

Jeżeli chodzi o roztwory i oleje wystawione na słońce, to w tym przypadku refrakcja tych próbek była wyższa od tych samych próbek wystawionych na światło rozproszone.

Dodatek przeciwutleniacza zarówno do roztworów, jak i samych olejów przechowywanych bądź na świetle, bądź na słońcu, nie wykazywał istotnego wpływu na ich refrakcję.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA II

Tematem dalszych badań było zastosowanie roztworów karotenu do barwienia margaryny i masła. Barwienie tych produktów powyższymi roztworami wpływa jednocześnie w pewnym stopniu na ich wzbogacenie przez wprowadzenie prowitamins A. Mimo, iż dobra margaryna pod względem kaloryczności i przyswajalności nie ustępuje masłu (14), to jednak podczas procesów produkcyjnych pozbawiona zostaje prawie całkowicie witamin. Niektóre kraje (15) (ZSRR, Dania, USA i inne) stosują witalizowanie margaryny z jednoczesnym jej karotenizowaniem. Jeśli chodzi o masło zimowe stosowany jest tylko dodatek karotenu w celu wzmocnienia jego barwy.

Dodawanie karotenu do margaryny w celu nadania jej barwy masła letniego praktykowane jest stosunkowo od niedawna. Używanie barwników syntetycznych (dwumetyloaminoazobenzenu, p-aminoazobenzenu, aminoazobenzobetanafolu, azobenzobetanafylaminy i innych) w miarę poznawania ich ujemnego (kancerogenicznego) wpływu na organizm ludzki zaczęło budzić coraz większe zastrzeżenia do tego stopnia, że stosowanie ich zostało nawet w niektórych krajach ustawowo zakazane (ZSRR) (7). Ustalono między innymi, że np. dawka 175—250 mg żółci masłowej (dwumetyloaminoazobenzenu) wystarczy do wywołania złośliwych nowotworów u szczurów (7).

Z barwników roślinnych używanych do barwienia margaryny i masła stosowany bywa wyciąg olejowy z nasion drzewa Bixa Orleana, rosnącego w krajach tropikalnych. Wyciąg ten o nazwie „Annatto” zawiera barwnik bixynę, karotenoid nie wykazujący własności prowitamins A. „Annatto” nadaje margarynie żółte zabarwienie; dodatek kurkumy (barwnika roślinnego) wzmacnia tę barwę w kierunku pomarańczowym. Do barwienia stosowane są olejowe roztwory „Annatto” z dodatkiem około 0,3% kurkumy. Literatura podaje (1), że długie przechowywanie roztworów tych barwników w warunkach nieodpowiednich powoduje ich gorknienie, powstawanie posmaku pokostu itp.

Na marginesie należałoby wspomnieć o wzmiankach (9) barwienia margaryny karotenem w połączeniu z lactoflawiną. Zaletą tej mieszanki jest jednoczesne barwienie obu faz margaryny, tłuszczowej i wodnej (lactoflawina jest rozpuszczalna w wodzie). Barwienie margaryny przy pomocy lactoflawiny jest jeszcze w toku badań.

Z barwników roślinnych stosowanych do barwienia margaryny i masła zasługują na wyróżnienie karotenoidy, otrzymywane z marchwi (szczególnie β-karoten). Nie budzi on zastrzeżeń ani pod względem swego działania, jak też nadawanej produktom barwy. Stosowanie karotenu w większej ilości wyłącznie w celu podniesienia wartości biologicznej margaryny nie daje się praktycznie zrealizować ze względu na jego dużą siłę barwiącą. Literatura (9, 10) wzmiankuje, że dla nadania margarynie barwy masła letniego wystarczy dodatek 3—4 γ karotenu na 1 gram margaryny. Ilości te należy traktować jednak jako orientacyjne, gdyż decydujące w tym względzie winny być przyzwyczajenia konsumenta w każdym kraju. Powyższe stosuje się w równej mierze do masła zimowego.

Przyjmując dzienną normę spożycia margaryny przez człowieka na 25—50 gramów wprowadzono do organizmu przy dodatku 3—4 γ karotenu na 1 gram margaryny 75—200 γ karotenu, co odpowiadałoby 120—320 j. mn. witaminy A. Powyższa ilość witaminy A znajduje się wprawdzie w niewielkim stosunku do dziennego zapotrzebowania organizmu na tę witaminę, zwłaszcza że nieznaną jest jeszcze dokładnie stopień wykorzystania karotenu w margarynie przez organizm ludzki, jednakże i ta ilość posiada pewne znaczenie.

W niniejszej pracy stosowano mniejsze ilości karotenu do barwienia przyjmując za wzorec barwę masła letniego (sierpniowego), to jest okresu, kiedy krowy korzystały jeszcze z pastwiska.

Sposób dodawania karotenu do margaryny należy rozpatrywać z punktu widzenia wyposażenia aparaturowego margarynowni. Przy opracowywaniu odnośnej instrukcji technologicznej należy mieć na uwadze wrażliwość prowitamins A na utlenienie, zanieczyszczenie metalami i działanie światła (promienie ultrafioletowe). Niektóre przepisy zalecają dodawanie barwnika do kierzni przed emulgowaniem masy tłuszczowej (10), względnie do ugniatacza próżniowego. Równomierne rozprowadzenie barwnika i przeprowadzenie operacji w próżni przemawiają za tym sposobem. Zagadnienie, w którym etapie produkcji dodanie barwnika do margaryny daje najlepsze wyniki, wymaga odrębnego opracowania. Jeśli chodzi o sposób dodawania barwnika do masła, to autorzy (1, 14) zalecają dodawanie jego do śmietanki przed zmaśnianiem, po wlaniu jej do masielnicy, przy czym dla otrzymania większej jednorodności barwy zaleca się dodawać barwnik do wanień podczas dojrzewania śmietanki lub nawet przed pasteryzacją. Niewskazane jest barwienie gotowego masła ze względu na możliwość nierównomiernego rozprowadzenia barwnika i powstawanie smug względnie plam w masle.

Przystępując do zagadnienia zastosowania olejowych roztworów karotenu do barwienia margaryny i masła, postawiono sobie za zadanie zbadać:

a. jakie są różnice w barwieniu i trwałości margaryny i masła w zależności od rodzaju olejów użytych do przygotowania roztworów karotenu,

b. jaki jest wpływ czasu i warunków przechowywania (temperatura, światło) na własności organoleptyczne i chemiczne barwionej margaryny i masła,

c. jakie zachodzą straty karotenu w barwionej margarynie i masle w zależności od czasu i warunków przechowywania.

W pracy niniejszej stosowano następujący plan badań:

1. Barwienie margaryny i masła.

2. Przechowywanie produktów barwionych i niebarwionych w różnych warunkach.

3. Badania organoleptyczne produktów barwionych i niebarwionych.

4. Badania zmian fizykochemicznych produktów barwionych i niebarwionych przy przechowywaniu.

Ad 1—barwienie margaryny i masła przeprowadzano przy pomocy olejowych roztworów karotenu od nr 1—6.

Ad 2—margarynę i masło barwione i równolegle margarynę i masło niebarwione przechowywano:

a. w lodówce w temperaturze ok. 0°C,

b. na świetle rozproszonym (okno północne), w temperaturze otoczenia.

Ad 3—badania organoleptyczne produktów barwionych i niebarwionych przeprowadzano komisyjnie (na smak, zapach, wygląd zewnętrzny) przed rozpoczęciem badań i po upływie 1—3 miesięcy.

Ad 4—w badaniach zmian fizykochemicznych przy przechowywaniu uwzględniono pomiary:

a. liczby kwasowej względnie stopnia kwasowości (dla masła),

b. liczby nadtlenowej.

c. zmiany zawartości karotenu w produktach barwionych.

Liczbę kwasową margaryny oznaczano następująco: około 5 g próbki rozpuszczano w 50 ml uprzednio zubożonej wobec fenoloftaleiny mieszaniny etanolu i eteru etylowego (1:1) i miareczkowano na ciepło 0,1 n KOH wobec fenoloftaleiny, aż do otrzymania trwałego różowego zabarwienia, przy wytrząsaniu w ciągu 1 minuty. W przypadku masła oznaczenie przeprowadzano w sposób analogiczny z tym, że kwasowość wyrażano w stopniach kwasowości (ml 1 n KOH zużyte do zobojętnienia 100 g próbki), a nie jak przy margarynie w ml 0,1 n KOH na 1 g tłuszczu (liczba kwasowa).

Liczbę nadtlenową oznaczono dwiema metodami:

1. „Metoda zimna” (14)

Próbkę margaryny ogrzewano na łaźni wodnej o temperaturze około 40°C i po rozdzieleniu się emulsji pobierano z warstwy tłuszczowej około 1 g próbki do analizy. Tłuszcz rozpuszczano w mieszaninie lodowatego kwasu octowego i chloroformu (2:1), dodawano 1 ml nasyconego jodku potasu i trzymano w ciemności 5 minut, po tym dodawano 50 ml wody i miareczkowano wydzielony jod 0,002 n tiosiarczanem sodu. Liczbę nadtlenową oznaczano w ml 0,002 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, zużytego na jod, wydzielony przez nadtlenki zawarte w 1 g tłuszczu. Równolegle robiono ślepą próbę.

2. Metoda Słarikowej (16)

Do kolby ze szlifem na 150—200 ml dodawano 2 ml 60%-ego H_2SO_4 lub 5 ml 26%-ego HCl i 1 ml dwumetyloamininy. Po oziębieniu mieszaninę dodawano roztwór 1 g badanego tłuszczu w 5 ml chloroformu lub czterochlorku węgla (15—20 ml) i 1 ml nasyconego wodnego roztworu jodku potasu. Mieszaninę wytrząsano przez 1 minutę, następnie pozostawiano w spokoju przez 4 minuty. Po upływie tego czasu dodawano 50 ml wody i nadmiar tiosiarczanu (0,002 n), który następnie odmiareczkowano 0,002 n roztworem jodu. Równolegle robiono ślepą próbę.

Do oznaczania liczb kwasowych, nadtlenowych, do pomiarów spektrofotometrycznych i do oceny organoleptycznej pobierano próbki tłuszczu zawsze z głębokości około 1 cm od powierzchni kostki.

Surowce używane w pracy:

a. margaryna wodna niebarwiona otrzymana z C.Z.P. Tłuszcz,

b. masło śmietankowe, „Extra wyborowe”, niebarwione, z jednej z mleczarni podwarszawskich,

c. roztwory karotenu od nr 1—6,

d. barwnik zagraniczny otrzymany z Gdańskich Zakładów Tłuszczowych.

Stężenia roztworów olejowych karotenu, używanych do barwienia margaryny i masła podane są w tablicy 4.

Barwienie margaryny

Do barwienia brano próbki o wadze 400 g (w tej serii prób używano margarynę, którą od dnia wyprodukowania przechowywano w 0°C w Chłodni Miejskiej przez 1,5 miesiąca, a następnie przez dwa tygodnie w temperaturze pokojowej w ciemności). Barwnik rozcierano z margaryną w moździerzu porcelanowym przez 3 minuty do uzyskania równomiernego, żółtego zabarwienia próbki wzorcowej masła. Próbkę dzielono na połowę, formowano w kostki i pakowano w biały papier pergaminowy, stosowany do paczkowania margaryny w przemyśle.

Ogółem przygotowano 8 podwójnych próbek. Część próbek z tej serii wystawiono na światło rozproszone i tempe-

raturę otoczenia; równolegle próbki umieszczano w lodówce o temperaturze około 0°. Na wstępie oznaczono w próbkach liczbę kwasową i nadtlenową. Badania chemiczne zabarwionych próbek przeprowadzano w różnych odstępach czasu. Jednocześnie badano przechowywaną w tych samych warunkach margarynę niebarwioną i margarynę barwioną barwnikiem zagranicznym.

Dla zbadania wpływu ilości dodawanego karotenu na własności margaryny przygotowano 1 próbkę margaryny zabarwionej intensywniej (ilość karotenu dodanego do próbki była 3,5-krotnie większa niż w próbkach barwionych normalnie). Karoten dodany w tej ilości nadawał margarynie zabarwienie intensywnie pomarańczowe. Jednocześnie przygotowano próbkę margaryny barwionej roztworem karotenu w oleju bukowym z dodatkiem przeciwutleniacza w ilości 0,01% (na wagę oleju). Próbka ta zabarwiona była również intensywnie. Zmiany chemiczne w obu próbkach badano jednocześnie z próbkami margaryny zabarwionej normalnie.

Tablica 18

Zmiany liczb kwasowych margaryny barwionej przy przechowywaniu
temperatura otoczenia 15—20°C początkowa liczba kwasowa
temperatura lodówki ok. 0°C margaryny — 0,31

Rodzaj próbki	Liczba kwasowa				
	światło			ciemność (lodów.)	
	po 3J dniach	54 dni	70 dni	50 dni	70 dni
Margaryna niebarwiona	0,32	0,45	0,53	0,32	—
Margaryna + roztwór nr 1	0,37	0,46	0,55	0,36	0,46
„ + „ nr 4	0,33	—	0,50	0,35	0,41
„ + „ nr 5	0,39	0,43	0,50	0,37	—
„ + „ nr 6	0,33	0,47	0,53	0,37	—
„ + barwnik zagr.	0,35	0,45	0,50	0,32	0,40
„ + roztw. nr. 1 int.	0,37	0,45	—	0,41	0,43
„ + roztw. nr. 1 int + + 0,01% p-ult.	0,40	0,44	—	0,42	—

Z powyższych danych nie można zauważyć wyraźnych różnic w liczbach kwasowych margaryny barwionej różnymi roztworami karotenu. Na ogół przeciętny wzrost liczb kwasowych margaryny barwionej i niebarwionej wynosił po upływie 30 dni przechowywania na świetle 20% w porównaniu z liczbą kwasową początkową. Po upływie 50 dni przechowywania w lodówce średni wzrost liczby kwasowej wynosił 15%. Jak z tego wynika, przechowywanie margaryny w ciemności, w lodówce, hamuje wzrost liczby kwasowej.

Jeśli chodzi o liczby nadtlenowe, to największy wzrost tej liczby, po 40 dniach przechowywania na świetle, wykazała margaryna niebarwiona, następnie margaryna barwiona roztworem karotenu w oleju arachidowym, w oleju z orzechów laskowych i w oleju bukowym. Przeciwutleniacz nie okazał wpływu na zmniejszenie liczb nadtlenowych. Przy dłuższym przechowywaniu na świetle (70 dni) największe liczby nadtlenowe wykazała margaryna niebarwiona, następnie margaryna z dodatkiem karotenu w oleju bukowym i rzepakowym. Najniższą liczbę nadtlenową miała margaryna z dodatkiem roztworu karotenu w oleju z orzechów laskowych.

Przy przechowywaniu margaryny w ciemności najmniejsza liczba nadtlenowa wykazała po 40 dniach margaryna z dodatkiem karotenu w oleju bukowym. Widoczny był tu wpływ przeciwutleniacza. Niską liczbę nadtlenową posiadała także margaryna z karotenem w oleju orzechowym. Najwyższą liczbę nadtlenową stwierdzono w margarynie niebarwionej.

Zmiany zawartości karotenu w margarynie barwionej, przechowywanej przez 4 i 9 tygodni, przedstawiono w tab. 19.

Jak wynika z tablicy przy przechowywaniu margaryny barwionej na świetle najmniejsze straty karotenu stwierdzono w margarynie barwionej roztworem karotenu w oleju orzechowym; wynosiły one po 4 tygodniach — 1,5%, po 9 tygodniach — 3%.

Straty karotenu w pozostałych próbkach były znacznie wyższe. Dodatek przeciwutleniacza do roztworu karotenu w oleju bukowym w niewielkim stopniu zahamował straty karotenu w tej próbce.

Tablica 19

Temperatura otoczenia 15—20 °C
Temperatura lodówki ok. 0 °C

Rodzaj próbki	Początk. stężenie karotenu w %	Światło				Ciemnia (lodówka)			
		po 4 tyg.		po 9 tyg.		po 4 tyg.		po 9 tyg.	
		0% strat	0% strat	0% strat	0% strat	0% strat	0% strat	0% strat	0% strat
Marg. + roztw. nr 1	2,20	1,87	15,0	1,78	19,0	2,01	8,5	1,93	12,0
„ + roztw. nr 4	2,62	2,58	1,5	2,54	3,0	2,59	1,0	2,51	4,5
„ + roztw. nr 5	2,34	2,09	11,0	1,86	20,0	2,20	6,0	2,10	10,5
„ + roztw. nr 6	2,43	2,10	15,5	2,00	16,0	2,32	6,7	2,24	9,7
„ + roztw. nr 1 intensywny	8,60	7,80	9,5	6,95	19,0	7,80	7,5	6,90	20,0
„ + roztw. nr 1 intens. + 0,01% p-utl.	8,60	8,00	7,0	7,14	14,0	8,33	3,0	8,06	6,5

Tablica 20

Temperatura otoczenia 15—20 °C
Temperatura lodówki ok. 0 °C

Rodzaj próbki	Po 45 dniach		Po 100 dniach	
	światło	ciemnia	światło	ciemnia
Margaryna niebarwiona	lekki zapach, smak możliwy	niezmieniona	zepsuta, smak lojowaty	prawie bez zmian
Margaryna + roztw. nr 1	Zmian wyczuwalnych nie stwierdzono	Zmian wyczuwalnych nie stwierdzono	najbardziej zmieniona z margaryn barwionych, ale lepsza niż niebarwiona	najbardziej zmieniona z margaryn barwionych, ale lepsza niż niebarwiona
Margaryna + roztw. nr 4			najmniej zmieniona, najlepsza z barwionych, lepsza niż niebarwiona	tak jak niebarwiona nawet nieco lepsza
Margaryna + roztw. nr 5			lepsza od niebarwionej, nieco gorsza niż z ol. orzechowym, lepsza od oleju rzepakowego	tak jak niebarwiona
Margaryna + roztw. nr 6			lepsza od niebarwionej, gorsza od ol. arachidowego	gorsza niż niebarwiona, lepsza niż z ol. buk.
Margaryna + barwnik zagraniczny			lepsza od niebarw. tak jak z ol. orzech.	tak jak niebarwiona
Margaryna + roztw. nr 1 intensywny			lepsza niż niebarw. gorsza od ol. arach. lepsza od ol. rzepak. i ol. buk. zwykłego	niewiele gorsza od niebarwionej
Margaryna + roztw. nr 1 intens. + 0,01% p-utl.			lepsza niż niebarw. i z ol. buk. intens.	tak jak niebarw.

Przy przechowywaniu barwionej margaryny w ciemności, w lodówce o temperaturze ok. 0 °C, straty karotenu we wszystkich próbkach (za wyjątkiem próbki margaryny zabarwionej intensywnie karotenem w oleju bukowym) były o połowę mniejsze (po 4 tygodniach) niż przy przechowywaniu równoległych próbek na świetle rozproszonym. Najmniejsze straty karotenu stwierdzono po upływie 4 tygodni w margarynie barwionej karotenem w oleju orzechowym, w oleju arachidowym i rzepakowym. Przeciwtleniacz wpłynął na zmniejszenie strat dodanego karotenu. Po 9 tygodniach przechowywania w lodówce najmniejsze straty karotenu stwierdzono w margarynie z dodatkiem roztworu w oleju orzechowym, rzepakowym i bukowym z dodatkiem przeciwtleniacza. Ogólnie można powiedzieć, że straty karotenu w margarynie przechowywanej w ciemności, w lodówce, były po 4 tygodniach średnio o 4% mniejsze, a po 9 tygodniach o 6% mniejsze niż przy przechowywaniu równoległych próbek na świetle.

Jeśli chodzi o zmiany własności organoleptycznych margaryny barwionej, to komisyjna ich ocena wypadła jak przedstawiono w tabl. 20.

Na podstawie podanych w tablicy 20 zmian organoleptycznych margaryny barwionej i niebarwionej, przechowywanej w lodówce i w temperaturze otoczenia, można by w zależności od stopnia jej zepsucia uszeregować próbki wg następującej kolejności (od najmniej zmienionych do najbardziej).

Światło po 100 dniach		Ciemnia (lodówka) po 100 dniach	
1. Marg. + roztw. nr 4	jedna- kowe	Marg. świeża, niebarwiona*)	
„ + roztw. nr 5		„ niebarwiona + roztw. nr 4	
2. „ + barwn. zagr.		„ + barwnik zagr.	
3. „ + roztw. nr 1 intensywny		„ + roztw. nr 5	
4. „ + roztw. nr 1 intens. + 0,01% p-utl.		„ + roztw. nr 1 intens. + 0,01% p-utl.	
5. „ + roztw. nr 6		„ + roztw. nr 1 intens.	
6. „ + roztw. nr 1		„ + roztw. nr 6	
7. „ niebarwiona		„ + roztw. nr 1	

*) Bezpośrednio z produkcji bieżącej

Barwienie masła

Podobne doświadczenia jak z margaryną przeprowadzono z masłem. Ponieważ pracę wykonywano na początku jesieni, masło badane posiadało jeszcze swój naturalny żółty kolor. Z pomiarów stężenia zawartość karotenu wynosiła w nim na początku doświadczeń 4,12 % karotenu na 1 gram, a więc ilość karotenu całkiem wystarczającą do nadania masłu koloru naturalnego. Wobec tego stanu rzeczy badania przeprowadzane z masłem miały jedynie na celu ustalenie, jaki jest wpływ dodatku olejowych roztworów karotenu na zmiany organoleptyczne i chemiczne masła podczas przechowywania oraz jak przedstawiają się zmiany ilości dodawanego karotenu w masle w zależności od warunków przechowywania.

Aby zmiany te można było łatwiej uchwycić, zabarwiano masło dodatkiem karotenu w ilości około 10 % na 1 g margaryny, aż do koloru intensywnie żółtego. Jednocześnie badano zmiany zachodzące w tych samych warunkach przechowywania, w masle niebarwionym, w masle barwionym roztworem karotenu w oleju bukowym z dodatkiem i bez dodatku przeciwtleniacza oraz barwnikiem zagranicznym. Ogółem zrobiono 6 prób podwójnych. Próbkę masła barwionego przygotowywano podobnie jak próbki margaryny. Po upływie pewnego czasu badano zmiany organoleptyczne, chemiczne i fizyko-chemiczne, które nastąpiły w masle podczas przechowywania. Wyniki były następujące.

Po upływie 30 dni przechowywania masła na świetle w temperaturze 15–20 °C największy wzrost kwasowości stwierdzono w maśle niebarwionym, a następnie w maśle z dodatkiem karotenu w oleju rzepakowym.

Po upływie 65 dni przechowywania na świetle najmniej stopień kwasowości wykazało masło z dodatkiem karotenu w oleju arachidowym, a największy — masło niebarwione (6,6 i 10,3). Z próbek barwionych największy stopień kwasowości miało masło z dodatkiem karotenu w oleju bukowym (8,3) — znacznie niższy niż niebarwione.

Przy przechowywaniu masła w lodówce przez 65 dni największą kwasowość stwierdzono w maśle niebarwionym (6,8). Z próbek barwionych największą kwasowość wykazało masło barwione barwnikiem zagranicznym i masło z karotenem w oleju bukowym i rzepakowym (4,5). Dodatek przeciwutleniacza nie wykazał wpływu na zahamowanie kwasowości masła. Ogólnie biorąc, wzrost kwasowości masła przechowywanego przez 65 dni w lodówce był nieduży.

Jeśli chodzi o liczby nadtlenowe masła przechowywanego na świetle przez 30 dni w temperaturze 15–20 °C, to wzrosły one najbardziej w maśle niebarwionym i w maśle barwionym karotenem w oleju arachidowym. Najmniejsze liczby nadtlenowe stwierdzono po upływie tego czasu w próbkach masła z dodatkiem karotenu w oleju rzepakowym bez i z dodatkiem przeciwutleniacza.

Zmiany zawartości karotenu podczas przechowywania masła barwionego kształtowały się w sposób przedstawiony w tabl. 21.

Temperatura otoczenia 15–20 °C
Temperatura lodówki około 0 °C

Rodzaj próbki	Porzątkowe stężenie karotenu w γ g	Światło		Ciemnia (lodówka)	
		stęż. ka- rotenu po 4 tyg.	% strat	stęż. ka- rotenu po 4 tyg.	% strat
masło niebarwione	4,12	3,72	9,70	3,96	4,0
„ + roztw. nr 1	10,20	8,70	14,70	9,40	8,0
„ + roztw. nr 5	9,89	7,90	20,00	9,85	5,0
„ + roztw. nr 6	10,10	8,15	19,50	8,50	15,0
„ + roztw. nr 6 + 0,05% p-utlen.	10,30	8,40	18,50	8,60	16,0

Jak wynika z tablicy 21 przy przechowywaniu masła niebarwionego i barwionego karotenem, na świetle rozproszonym i w temperaturze 15–20 °C, największe straty karotenu stwierdzono w maśle barwionym roztworem karotenu w oleju arachidowym i rzepakowym. Stosunkowo najmniejsze straty karotenu wykryto w maśle z dodatkiem roztworu karotenu w oleju bukowym.

Przy przechowywaniu masła w lodówce największe straty karotenu stwierdzono po upływie 4 tygodni w maśle z dodatkiem roztworu karotenu w oleju rzepakowym. Przeciutleniacz nie wpłynął tu zupełnie na zmniejszenie tych strat. Najmniejsze straty karotenu stwierdzono w maśle niebarwionym, o początkowej zawartości karotenu równej 4,12 γ karotenu w 1 g masła, następnie w maśle z dodatkiem karotenu w oleju arachidowym i w oleju bukowym.

Zmiany własności organoleptycznych masła barwionego przy przechowywaniu podaje tablica 22.

Na podstawie podanych w tablicy 22 zmian smakowych i zapachowych masła barwionego i niebarwionego, przechowywanego w lodówce i na świetle, można w zależności od stopnia jego zepsucia uszeregować próbki wg następującej kolejności (od najmniej zmienionych do najbardziej):

Jak wynika z tablicy 22 masło barwione i niebarwione, przechowywane w lodówce przez 1 miesiąc, pozostało niezmienione pod względem organoleptycznym. Masło przechowywane przez ten okres na świetle rozproszonym już po dwóch tygodniach wykazało pewne oznaki zepsucia. Po dwóch miesiącach przechowywania masła zauważono wyraźne zmiany organoleptyczne w próbkach przechowywanych na świetle i w lodówce. Z próbek przechowywanych na świetle najlepsze pod względem organoleptycznym (choć było ono już zjełczałe) okazało się masło z dodatkiem karotenu w oleju arachidowym oraz z dodatkiem barwnika zagranicznego.

Z próbek masła przechowywanego w lodówce najlepsze własności smakowe miało, po upływie 2 miesięcy również masło z dodatkiem karotenu w oleju arachidowym, a także z dodatkiem barwnika zagranicznego.

Przytoczone przykłady (w części I i II) stanowią tylko fragmenty serii doświadczeń, które zostały wykonane w laboratorium. Wyniki prób wstępnych i szczegóły innych doświadczeń podane są w odnośnych dokumentacjach.

Temperatura otoczenia 15–20 °C
Temperatura lodówki ok. 0 °C

Rodzaj próbki	Po 4 t.		Po 8 tygodniach	
	światło	ciemnia	światło	ciemnia
Masło niebarwione	zjełczałe, zapach nie miły	niezmienione	silnie zjełczałe, zapach ostry, nie miły	lekko zjełczałe, gorzkie
Masło + roztw. nr 1	jak wyżej	jak wyżej	jak wyżej, gorsze od niebarwionego	lekko zjełczałe, gorsze smakowo i zapachowo od niebarwionego
Masło + roztw. nr 5	jak wyżej	jak wyżej	lepsze od niebarwionego, najlepsze z barwionych	lepsze od niebarwionego, najlepsze z barwionych
Masło + roztw. nr 6	jak wyżej	jak wyżej	lepsze od niebarwionego, gorsze niż z roztw. nr 5	lepsze od niebarwionego, gorsze niż z roztworem nr 5
Masło + roztw. nr 6 + 0,05% p-utlen.	jak wyżej	jak wyżej	lepsze od niebarwionego, nieco gorsze niż z roztworem nr 5	lepsze od niebarwionego, nieco gorsze niż z roztworem nr 5
Masło + barwnik zagr.	jak wyżej	jak wyżej	lepsze od niebarwionego, takie jak z roztworem nr 5	lepsze od niebarwionego, takie jak z roztworem nr 5

Światło (po 8 tygodniach)		Ciemnia (lodówka) po 8 tygodniach	
1. masło + roztwór karotenu w ol. arachid. zagr.	masło + barwnik zagr.	masło + roztwór karotenu w ol. arachid. zagr.	masło + barwnik zagr.
2. masło + roztwór karotenu w ol. rzepakowym + 0,05% p-utlen.		masło + roztwór karotenu w ol. rzepakowym + 0,05% p-utlen.	
3. masło + roztwór karotenu w ol. rzepakowym		masło + roztwór karotenu w ol. rzepakowym	
4. masło niebarwione		masło niebarwione	
5. masło + roztwór karotenu w ol. bukowym		masło + roztwór karotenu w ol. bukowym	

WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ

1. Do ekstrahowania karotenu z osadów białkowo-karotenowych, otrzymywanych z soku marchwi surowej, nadają się oleje od nr 1—6 (tablica 1).

2. Największą siłę ekstrahowania karotenu z osadów karotenowych wykazały kolejno:

- olej arachidowy — rafinowany,
- olej bukowy — tłoczony na zimno, z nasion łuskanych, nierafinowany i olej rzepakowy rafinowany,
- olej orzechowy — tłoczony na zimno z nasion łuskanych, nierafinowany,
- olej bukowy — ekstrahowany benzyną z nasion łuskanych.

3. Podczas przechowywania roztworów karotenowych w olejach badanych (steżonych, w słabych roztworach, z CO₂, bez CO₂, na świetle i temperaturze otoczenia oraz w lodówce — temperaturze ok. 0°C) i ciemni — straty karotenu przez okres 4 miesięcy były niewielkie i wynosiły około 10%. Najmniejsze straty karotenu po 4 miesięcznym przechowywaniu stwierdzono w słabszych roztworach karotenowych, magazynowanych w lodówce, w temperaturze około 0°C i przedmuchanych CO₂ (1,9%).

4. Przedmuchywanie roztworów karotenowych CO₂ nie wpłynęło specjalnie na zmniejszenie strat karotenu w roztworach, natomiast wyraźnie wpłynęło na wzrost liczby kwasowej roztworów karotenowych i olejów niebarwionych oraz na zmniejszenie ich liczby nadtlenowych.

5. Wpływ słońca na roztwory karotenowe.

a. Liczba kwasowa oleju rafinowanego przechowywanego na słońcu przez kilka miesięcy gwałtownie wzrosła, natomiast liczba kwasowa roztworu karotenowego w tym oleju wzrosła po upływie tego czasu nieznacznie.

b. Liczba nadtlenowa oleju rafinowanego wystawionego na słońce prawie nie uległa zmianie w stosunku do próbki przechowywanej w świetle rozproszonym. Liczba nadtlenowa roztworu karotenowego w tym oleju wzrosła znacznie.

c. Straty karotenu w roztworze rafinowanego oleju rzepakowego wynosiły około 75% po 4 miesiącach przechowywania na słońcu.

d. Przeciwtleniacz zahamował spadek zawartości karotenu w roztworze przechowywanym na słońcu. Dodatek przeciwtleniacza do samego oleju rafinowanego wystawionego na słońce nie powstrzymał wzrostu jego liczby kwasowej.

e. Dodatek przeciwtleniacza do roztworu karotenowego wystawionego na słońce zmniejszył jego liczbę nadtlenową; w samym oleju rafinowanym wpłynął na zwiększenie tej liczby.

6. Podczas 3,5-miesięcznego przechowywania margaryny barwionej i niebarwionej w lodówce, w temperaturze około 0°C (w ciemności) i na świetle rozproszonym w temperaturze od 15—20°C stwierdzono:

a. zmiany organoleptyczne w próbkach margaryny barwionej i niebarwionej były bardzo nieznaczne w lodówce, wyraźniejsze w próbkach wystawianych na światło, co potwierdziły także badania chemiczne,

b. najmniejsze zmiany organoleptyczne a także chemiczne wykazały próbki margaryny barwionej roztworem karotenu w oleju z orzechów laskowych. Zaznaczyć należy, że w chwili końcowej margaryna badana była po upływie 5,5 miesiąca od chwili jej wyprodukowania, a w 3,5 miesiąca od dnia jej zabarwienia, co także mogło wywrzeć wpływ na jej własności organoleptyczne. Margaryna barwiona roztworem karotenu w oleju bukowym z dodatkiem przeciwtleniacza (w ilości 0,01% wagowo) wykazała minimalne zmiany organoleptyczne i chemiczne.

7. Odnośnie strat karotenu w margarynie barwionej to po 2,5 miesiącach przechowywania wahały się one od 3—20% na świetle i od 4—12% w lodówce (w zależności od rodzaju danego roztworu karotenowego).

8. Próbkę masła barwionego i niebarwionego przechowywane na świetle już po dwóch tygodniach wykazały organoleptyczne oznaki zepsucia.

a. Największy stopień kwasowości próbek po 30 dniach magazynowania wykazały próbki masła niebarwionego (4,9%). W lodówce pierwsze oznaki zepsucia próbek stwierdzono po upływie 1,5 miesiąca. Największy stopień kwasowości po 65 dniach przechowywania w lodówce miało masło niebarwione (10,3%), a próbki masła barwionego od 6,6—8,3%. Ocena organoleptyczna uszeregowała próbki masła barwionego z lodówki w takiej kolejności jak próbki ze światła.

b. Straty karotenu w próbkach masła barwionego przechowywanego na świetle wahały się po upływie 4 tygodni od 14,7—20%. Straty karotenu w masle barwionym przechowywanym w lodówce wynosiły po upływie tego czasu 5—16%, przy czym najniższe straty stwierdzono w masle z dodatkiem karotenu w oleju arachidowym (w serii tej prób z roztworem karotenu w oleju orzechowym nie przeprowadzano).

9. Na podstawie powyższego można wnioskować, że najlepsze wyniki otrzymano stosując do barwienia margaryny i masła roztwory karotenu w olejach:

- orzechowym — tłoczonym, nierafinowanym,
- arachidowym — rafinowanym,
- rzepakowym — rafinowanym.

Dodatek roztworów karotenu w tych olejach powodował na ogół nieznaczne zmiany własności organoleptycznych produktów barwionych w porównaniu z próbkami niebarwionymi.

Jeśli chodzi o masło, to dodatek olejowych roztworów karotenu zahamował nawet w pewnym stopniu szybkie psucie się masła; ocena organoleptyczna stawiała próbkę masła niebarwionego, przechowywanego przez pewien okres czasu, zawsze na końcu, za próbkami masła barwionego.

10. Margaryna barwiona i niebarwiona, przechowywana w ciemności, w lodówce, wykazała po upływie 3,5 miesiąca przechowywania minimalne zmiany organoleptyczne i bardzo nieznaczne — chemiczne. Przechowywanie margaryny na świetle zmieniło jej własności w okresie dwa razy krótszym. Podobnie przedstawia się sprawa z masłem barwionym i niebarwionym, z tym że okres trwałości był w masle stosunkowo krótszy.

WYKAZ PIŚMIENICTWA

1. *Tiutiunnikow B. N.*: Technologie i piererabotka žirow. Moskwa 1950.
2. *Kreula M. S., Bioch J.*: 41,269 (1947); Chem. Abstr. Nr 6, 11, 14, 16, 19, 20 — 1951.
3. *Karrer P., Jucker E.*: Carotenoids. London 1950.
4. *Wodzak W.*: Fette u. Seifen. Nr 2 — 1951; Nr 1 — 1953.
5. *Ruhowicz K.*: Nasiona buku jako surowiec oleisty. — GIPRIŚ, 1952.
6. *Sawinow F.*: Karotin. Kijew 1948.
7. *Sztenberg A.*: Gigiena i Sanitarja, Nr 11 — 1950.
8. *Ruhowicz K.*: Otrzymywanie olejowych roztworów karotenu z marchwi. — Prace GIPRIŚ — rok II (1952) zeszyt 2, W-wa 1953.
9. *Schuchard W.*: Fette u. Seifen. Nr 11 — 1951; Nr 2 — 1952.
10. *Unger F.*: Fette u. Seifen. Nr 3 — 1941.
11. *Jarmołowicz H.*: Karotenizowanie margaryny i masła. GIPRIŚ 1952.
12. *Ruhowicz K.*: Olej bukowy i inne oleje do ekstrahowania karotenu. GIPRIŚ 1952.
13. *Berger St.*: Sezonowe wahania zawartości witaminy A i karotenu w mleku krów. — Roczniki PZH, 1951.
14. *Kozin N.*: Chimia i towarowiedienie pischczewych žirow. Moskwa 1950.
15. *Pałladina O.*: Pischczewaja cennost margarina. Moskwa 1949.
16. *Inihow G.*: Chemiczskij analiz mołocznych produktow. Moskwa 1951.
17. *Stepp W., Kühnau J., Schröder H.*: Die Vitamine und ihre klinische Anwendung. Stuttgart 1942.
18. *Thompson S. Y.*: Brit. J. Nutrition 3 (1), 50—78 (1949).
19. *Beilstein t. X.* — 484.
20. *Berger St., Ruhowicz K.*: Zachowanie się beta-karotenu w roztworach olejowych. — GIPRIŚ — PZH 1952.
21. *Królikowski J.*: Barwienie masła. C.Z.P.Mlecz.

СОДЕРЖАНИЕ

Исследовано способность некоторых растительных масел экстрагировать каротин из белково-каротинового осадка, полученного из морковного сока.

Полученные растворы каротина применялись для окрашивания маргарина и сливочного масла. Количество применяемого каротина составляло в среднем от 2—3 γ каротина на 1 г маргарина.

В результате проведенных опытов установлено, что все исследованные масляные растворы каротина, пригодны для окрашивания этих продуктов.

Исследовано некоторые физико-химические и органолептические изменения, происходящие в масляных растворах и окрашенных продуктах при хранении их через несколько месяцев в разных условиях (при дневном свете, в холодильном шкафу и пр.)

SUMMARY

The extraction ability of carotene from albuminous — carotene sediments, derived from raw carrot — juice, by means of some vegetable oils has been investigated. The solutions obtained have been used as colouring agents for margarine and butter.

The carotene quantity, added in order to impart to margarine the colour of butter, varied in the limits of 2—3 γ of carotene per 1 g of margarine.

It has been stated that every solution of carotene in oil of the examined lot gave satisfactory results for colouring of margarine and butter.

Some physical, chemical and organoleptic changes, occurring in the oil solutions of carotene, in margarine and butter coloured with solutions, stored in different conditions (frididaire, light etc.), have been examined.

S. FULDE

Substancje powierzchniowo czynne z kwasu erukowego

STRESZCZENIE

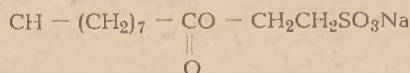
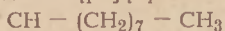
Praca niniejsza stanowi kontynuację badań nad możliwościami wykorzystania kwasu erukowego do produkcji substancji powierzchniowo czynnych. Omawia ona metody syntez tego typu związków z uprzednio otrzymanych: chlorobezwodnika kwasu erukowego oraz alkoholu erukowego.

CZĘŚĆ OGÓLNA

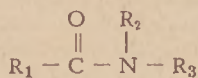
1. SYNTEZY Z CHLOROBEZWODNIKÓW KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

a. Kondensacje chlorobezwodników kwasów tłuszczowych z alifatycznymi aminokwasami sulfonowymi typu Igeponu T

Najbardziej typowymi przedstawicielami produktów kondensacji kwasów tłuszczowych z alifatycznymi hydroksy- i aminokwasami sulfonowymi są Igepony A i T. Igepon A otrzymano po raz pierwszy w roku 1929 w wyniku kondensacji chlorobezwodnika kwasu olejowego z solą sodową kwasu hydroksyetasulfonowego (1, 2, 3, 4). Wzór tego produktu jest następujący:



Liczne patenty dotyczące produkcji Igeponów są m. in. interesujące dlatego, że opisane w nich metody produkcji dotyczą niewiarygodnej ilości możliwych do otrzymania związków (5, 6, 7, 8, 9). Patenty te ograniczają się jednak do związków, które objąć można następującym wzorem ogólnym:



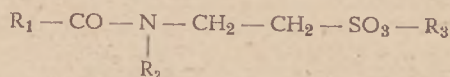
gdzie R_1 , R_2 , R_3 są to proste lub rozgałęzione alifatyczne, cykloalifatyczne albo aromatyczne rodniki węglowodorowe i mogą zawierać także pierścienie heterocykliczne. Przyjęto, że do jednego z rodników R musi być przyłączona przynajmniej jedna grupa sulfonowa nadająca rozpuszczalność w wodzie całej cząsteczce Igeponu. Jeden lub dwa rodniki R mogą być zastąpione atomami wodoru pod warunkiem, że całkowita ilość atomów węgla we wszystkich rodnikach R jest nie mniejsza niż 8.

Przy założeniu, że ilość atomów węgla we wszystkich trzech rodnikach R jest ograniczona i nie przekracza w sumie 20, nie trudno wyobrazić sobie 30 różnych konfiguracji węglowodorowych dla każdej z tych pozycji. Daje to łącznie $30 \cdot 30 \cdot 30 = 27\,000$ różnych struktur opartych jedynie na różnym rozmieszczeniu atomów węgla.

Z uwagi na to, że grupa sulfonowa, względnie grupa estrowa kwasu siarkowego, może być położona przy jednym lub przy kilku rodnikach, a grupy te mogą istnieć albo w postaci wolnych kwasów albo w postaci soli metalicznych lub też soli zasad organicznych, można przyjąć 10 możliwych odmian dla różnych soli metalicznych i wolnych kwasów i co najmniej 6 odmian dla produktów podważenia. Otrzymujemy stąd: $27\,000 \cdot 6 \cdot 10 = 1\,620\,000$ możliwych odmian Igeponu.

Otrzymano około 200 odmian takich związków, co oczywiście stanowi nieznaczny tylko część możliwych do otrzy-

mania Igeponów tego typu. Jeżeli ograniczyć rozważania do najistotniejszej części patentu (1), a mianowicie do typu acylo-alkilo-tauryn wyrażonych ogólnym wzorem:



to otrzyma się oczywiście znacznie mniej możliwości. R_1 reprezentuje wówczas rodnik węglowodorowy o typie kwasów tłuszczowych. Z przyczyn natury ekonomicznej ilość atomów węgla w R_1 mieści się zazwyczaj w granicach od 12 do 18. R_2 jest grupą alkilową albo cykloalifatyczną i zawiera od 1 do 8 atomów węgla. Najlepiej, jeśli całkowita ilość atomów węgla w R_1 i R_2 nie jest mniejsza niż 12 i nie większa niż 21. Produkty, w których łączna ilość atomów węgla w R_1 i R_2 jest mniejsza niż 12 lub większa od 21, wykazują częściową utratę jednej z głównych cech produktu. R_3 może być atomem metalu, zasadą organiczną względnie atomem wodoru. Ilość możliwych do otrzymania produktów wynosi po uwzględnieniu powyższych ograniczeń około 1000.

Wpływ zmian strukturalnych produktu na jego własności fizyczne oraz chemiczne przedstawia się najogólniej w sposób następujący: jeśli np. suma atomów węgla $\text{R}_1 + \text{R}_2$ jest mniejsza od 12, otrzymuje się wówczas produkt o małej zdolności detergencyjnej. Zdolność ta wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha R_1 lub R_2 albo też obu razem. Granicę osiąga się przy 16 atomach węgla dla R_1 , jeżeli łańcuch ten jest prosty i nasycony. Jeżeli natomiast łańcuch R_1 jest nienasycony, to maximum zdolności detergencyjnych zjawia się przy 18 atomach węgla oraz w miarę dalszego obniżenia stanu nasycenia łańcucha węglowodorowego R_1 wzrasta maksymalna dopuszczalna długość tego łańcucha. Zastąpienie łańcucha prostego w R_1 innym łańcuchem, np. rozgałęzionym, lub też wprowadzenie do niego grupy nadającej substancji lepszą rozpuszczalność — powoduje obniżenie własności detergencyjnych danego związku przy jednoczesnym podwyższeniu jego zdolności zwilżających.

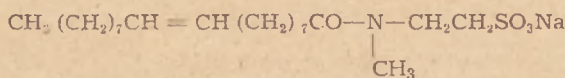
Zmniejszenie długości łańcucha w R_1 powoduje zarówno wzrost rozpuszczalności substancji, jak i zdolności zwilżania.

Jeżeli ilość atomów węgla w R_1 jest utrzymywana w granicach od 12 do 16, natomiast wielkość grupy R_2 rośnie od metylu do homologu wyższego, jak np. do grupy butylowej lub amylowej, to otrzymuje się Igepon łatwiej rozpuszczalny, mimo że ciężar cząsteczkowy wzrasta.

Jeżeli R_1 zawiera 12 atomów węgla, to rozpuszczalność Igeponu osiąga swe maximum wtedy, gdy R_2 jest prostym czterowęglowym łańcuchem. Zdolność zwilżania wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha w rodniku R_2 aż do momentu, kiedy suma atomów węgla w R_1 i R_2 równa się 18. Dalszy wzrost długości łańcucha R_2 powoduje spadek zdolności zwilżania.

R₂ może być atomem wodoru, lecz jeśli jest on zastępi-
ony tauryną, wówczas podstawienie jednego atomu wodoru
w dużym stopniu podwyższa własności otrzymanego pro-
duktu. Dobór metalu dla R₃ wpływa wybitnie na pieniące
własności utworzonego związku oraz na jego zdolność
emulgowania i dyspergowania innych substancji. Pomiedzy
solami sodowymi i potasowymi zbadanych związków ige-
ponowych istnieje niewielka różnica w rozpuszczalności.
Sole wapniowe związków igeponowych są w wodzie znacz-
nie mniej rozpuszczalne od analogicznych soli sodowych
i potasowych.

Jakkolwiek jednym z zasadniczych czynników stano-
wiących o tym, który ze związków typu Igeponu posiadać
będzie znaczenie ekonomiczne jest cena koniecznych do
jego produkcji surowców, to jednak ograniczenia ekono-
miczne dopuszczają dość szeroki zakres możliwości. W wy-
niku badań przeprowadzonych nad związkami typu Igeponu
stwierdzono, że produkt otrzymany z kwasu olejowego oraz
N-metylotauryny zapewnia optymalną kombinację pożąda-
nych własności. Produkt zwany popularnie oleilometylo-
tauryną ma następujący wzór budowy:



Związki typu Igeponu okazały się bardzo dobrymi środ-
kami piorącymi, co wynika m. in. z tego, że posiadają one
łańcuch węglowodorowy prosty oraz końcowe położenie
grupy hydrofilowej (10). Grupa karboksylowa jest zacho-
wana w postaci reszty $-\text{CO}-$ nadając produktom część
jej dodatnich własności, nie dopuszczając jednak do wystę-
powania jej wad.

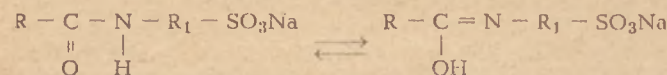
W wodzie twardej w obecności mydeł zwykłych Igepon
T wykazuje wysokie zdolności koloidochronne. Zapobiega
on wytrącaniu się utworzonych mydeł wapniowych w sto-
pniu nie dającym się osiągnąć przez żaden inny anionowo
czynny elektrolit koloidalny. Działanie koloidochronne wy-
nika częściowego z faktu występowania w cząsteczce Igepo-
nu T typowej alifatycznej grupy sulfonowej, częściowo nato-
miast dzięki peptyzującemu działaniu grupy $-\text{CON}-$.

W ogólności zdolność koloidochronna grupy karbamidowej
($-\text{CONH}-$) wynika z działania sił wartościowości ubocz-
nej tego ugrupowania atomów. Podobną zdolność koloido-
chronną wykazują białka będące klasycznym przykładem
naturalnych koloidów ochronnych. W zachowaniu koloido-
chronnym grupa $-\text{CON}-$ jest na ogół podobna do grupy

$-\text{CONH}-$, w produktach piorących jest ona jednak bar-
dziej pożądana od grupy $-\text{CONH}-$ ze względu na to, że ta
ostatnia jest zbyt hydrofilowa. Hydrofilowość grupy
 $-\text{CONH}-$ przeszkadza w osiągnięciu maksymalnej aktyw-
ności powierzchniowej środka powierzchniowo czynnego.
W produktach typu:



zwłaszcza w środowisku alkalicznym ustala się równowaga
między dwiema formami tautomerycznymi:



Odmiana enolowa ($-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$) dzięki obecności gru-
py hydroksylowej wykazuje duże powinowactwo do wody,
co powoduje znaczne osłabienie siły pienienia, zwilżania,
prania oraz dyspergowania. Igepon T dzięki zastąpieniu
wodoru grupy aminowej grupą metylową nie może wystę-
pować w odmianach tautomerycznych. Na skutek tego bez
względnie na pH kąpeli zachowuje on cenne własności, jako
środek powierzchniowo czynny. Podczas gdy Igepon A wy-
kazuje tylko nieznaczną odporność na alkalia, Igepon T
dzięki chronionemu grupą metylową członowi aminowemu
odznacza się dobrą trwałością zarówno wobec alkaliów,
jak i wobec kwasów.

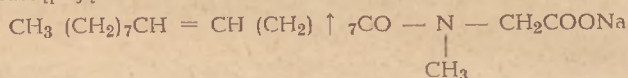
Dzięki swym zaletom Igepony stały się cennymi środ-
kami piorącymi i pomocniczymi w wykończalnictwie, przy
czym Igepon T (oleilometylotauryna) jest chętnie stosowa-
ny w przypadku twardej wody oraz do włókien roślinnych
wówczas, gdy chodzi o czynnik szybko działający. Należy
podkreślić, iż nadaje on włóknom miękki uchwyt. Wobec
włókien czysto celulozowych w porównaniu do mydeł Ige-

pon T wykazuje nieco gorsze własności piorące, co tłuma-
czy się obecnością maskowanej grupy karboksylowej.

Literatura dotycząca otrzymywania produktów konden-
sacji o własnościach powierzchniowo czynnych, jako naj-
częściej stosowane surowce wymienia: kwas olejowy oraz
olej palmowy, którego głównymi składnikami są kwasy:
mirystynowy i palmitynowy (11). Nie spotkano natomiast
nigdzie opisu stosowania do powyższych celów kwasu eru-
kowego, którego przerób na produkt typu Igeponu T stano-
wił jeden z celów niniejszej pracy.

b. Kondensacje chlorobezwodników kwasów tłuszczowych z alifatycznymi aminokwasami karbonowymi typu Medialanu A.

Badania prowadzone w kierunku ustalenia zależności ist-
niejącej między chemiczną budową związków powierzch-
niowo czynnych a ich własnościami użytkowymi pozwoliły
na stwierdzenie, że grupa karboksylowa nie zawsze jest
przyczyną tych wad, które jej przypisywano (12)). Wprowa-
dzając nowe grupy czynne do cząsteczki kwasu tłuszczo-
wego osiągnięto poprawę stosunków równowagi pomiędzy
resztą hydrofobową oraz nadającą cząsteczce rozpuszczal-
ność grupą karboksylową, stosunków, które specjalnie nie-
korzystnie przejawiają się w mydlach. Wspomniane prace
pozwoliły na zachowanie grupy karboksylowej, przy czym
na tej drodze badań otrzymano Medialan A będący produk-
tem kondensacji chlorobezwodnika kwasu olejowego z sar-
kozyną (N-metyloglicyną) (13, 14). Do reszty tłuszczowej
dokondensowano więc substancję z nową grupą karboksy-
lową otrzymując związek, którego wzór przedstawia się
następująco:



Według danych zawartych w literaturze reklamowej
produkt powyższy wykazuje lepsze własności piorące od
mydeł, odznaczając się, mimo obecności grupy karboksylo-
wej, dobrą trwałością w wodzie nawet o 20° twardości nie-
mieckiej. Własność powyższa wynika z kompensującego
wpływu członu środkowego $-\text{CON}-$. W porównaniu z my-

dlami Medialan A wykazuje odporność na kwasy, nie do-
równując jednak Igeponowi T. W przeciwnieństwie do my-
deł, w roztworze wodnym Medialan A nie ulega hydrolizie
z wydzieleniem kwasu tłuszczowego, co jest właściwością
korzystną w szeregu procesów wykończalniczych włók-
na. Podczas procesu barwienia bawełny lub jedwabiu wis-
kozowego barwnikami bezpośrednimi Medialan A okazał
się bardzo dobrym środkiem wyrównującym (3, 10). Poza
tym włókno traktowane Medialanem A odznacza się dobrą
miękością, wybarwienia zaś ulegają wyraźnemu ożywieniu.

Stosując do kondensacji z sarkozyną kwasy tłuszczowe
oleju kokosowego lub kwasu stearynowego otrzymuje się
dobre środki zmiękczające, znane jako Soromina A i Soro-
mina S.

Analogiczne próby kondensacji przeprowadzono stosu-
jąc do reakcji chlorobezwodniki lub sulfochloriki kwasów
tłuszczowych zawierające od 14 do 16 atomów węgla
w łańcuchu węglowodorowym oraz najrozmaitsze alifatycz-
ne kwasy aminokarbonowe. Prace prowadzone w tym kie-
runku pozwoliły na otrzymanie szeregu produktów o wła-
snościach piorących, ożywiających, emulgujących, wyrów-
nujących oraz koloidochronnych. Grupa produktów kon-
densacji z kwasami aminokarbonowymi stanowi ciekawy
przykład tego, w jak dużym stopniu mogą ulegać zmianom
własności substancji zbudowanych w zasadzie zupełnie
podobnie.

Punktem wyjścia dla badań zmierzających w kierunku
opracowania środków powierzchniowo czynnych na drodze
kondensacji kwasów tłuszczowych z kwasami aminokar-
bonowymi były prace biochemików, usiłujących otrzymać
pewne występujące w organizmach zwierzęcych lipopep-
tydy (15, 16, 17). Na drodze wodnoalkalicznej kondensacji
otrzymano m. in. lauryloglicynę, lauryloalaninę, palmityno-
glicynę, palmitynoalaninę i inne. Produkty te otrzymywano
przez wprowadzenie chlorobezwodnika odpowiedniego kwa-
su tłuszczowego do roztworu aminokwasu w 1 n wodoro-
tlenku sodu.

Otrzymane produkty kondensacji były na ogół nieroz-
puszczalne w wodzie oraz w zimnym alkoholu, trudno roz-
puszczalne w alkoholu gorącym oraz nierozpuszczalne

w eterze. Przytoczone prace nie zawierają wzmianek o wydajnościach otrzymanych produktów, podają jedynie charakterystykę ich cech fizycznych.

Materiały zawarte w sprawozdaniach komisji alianckich dotyczące stanu przemysłu niemieckiego w okresie II-ej wojny światowej wskazują na sposób otrzymywania Medialanu A w skali technicznej (11). Kondensację sarkozyny z chlorobezwodnikiem kwasu olejowego prowadzono w roztworach wodnoalkalicznych stosując mieszanie i prowadząc proces w temperaturze od 25–30°C. Sarkozynę otrzymywano kondensując kwas chlorooctowy z matyloaminą (18). W przejrzanej literaturze nie spotkano przypadku stosowania kwasu erukowego do produkcji związków powierzchniowo czynnych typu Medialanu A.

II. SYNTEZY Z ALKOHOLI TŁUSZCZOWYCH

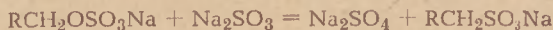
a) Otrzymywanie siarczeńów alkoholi tłuszczowych typu Gardinolu CA

Pod wpływem kwasu siarkowego nasycone alkohole tłuszczowe ulegają reakcji (19).



W przypadku poddawania reakcji z kwasem siarkowym nienasyconych alkoholi tłuszczowych przemiana alkoholu odbywać się może w różnoraki sposób. W temperaturach niższych (0 do +5°C) kwas siarkowy może przyłączać się do atomów węgla związanych ze sobą wiązaniem etylenowym, w temperaturach natomiast nieco wyższych (35–45°C) kwas siarkowy estryfikuje hydroksylową grupę alkoholu tłuszczowego. W wielu przypadkach obserwuje się równoczesny przebieg obu typów reakcji. W przypadku pierwiastku otrzymuje się tzw. „estry wewnętrzne”, w drugim — „estry zewnętrzne”, w trzecim zaś przypadku powstają estry dwusiarkowe względnie podwójne estry kwasu siarkowego i alkoholi tłuszczowych. W charakterze środków sulfonujących używa się najczęściej: oleum, monohydrat, kwas chlorosulfonowy, chlorek siarczyny itd.

Estry siarkowe alkoholi tłuszczowych typu drugiego traktowane siarczynem sodowym przechodzą w sulfokwasy według ogólnego równania:



Estry siarkowe wyższych alkoholi tłuszczowych są w wodzie łatwo rozpuszczalne, posiadają wysokie własności zwiłżające, pieniące i piorące. Są praktycznie odporne na jony Ca^{++} i Mg^{++} oraz na sole, niezbyt silne kwasy oraz wodne roztwory wodorotlenków metali.

Estry siarkowe alkoholi tłuszczowych, zawierających w cząsteczce wiązania nienasycone, wykazują lepszą rozpuszczalność w wodzie od odpowiadających im ilością atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym estrów siarkowych alkoholi tłuszczowych nasyconych.

Produkty handlowe, w skład których wchodzi ester siarkowy alkoholu olejowego noszą nazwy: Gardinol CA, Ocenolsulfonat, Sapomerane A, Sapomerane ST.

Alkoholu erukowego do estryfikacji z kwasem siarkowym, według przejrzanej literatury, dotąd nie używano.

b) Otrzymywanie soli wyższych czwartorzędowych zasad alkilooksymetylopirydyniowych typu Velanu PF

Badania przeprowadzone nad mechanizmem reakcji alifatycznych aldehydów z alifatycznymi alkoholami przy współudziale chlorowodoru wyprzedzają o wiele lat wykorzystanie tego procesu dla celów użytkowych. Najwcześniejsze prace dotyczące powyższego tematu pochodzą z pierwszych lat obecnego stulecia i obejmują wpływ warunków reakcji na kierunek procesu oraz wydajności otrzymywanych produktów (20, 21, 22, 23).

Omawiane prace nad eterami dotyczyły głównie otrzymywania niższych eterów chlorometyloalkilowych, przy czym w zależności od rodzaju użytych substratów otrzymywano mieszaniny zawierające dwa lub więcej produktów reakcji. Tak np. poddając 40% roztwór wodny formaldehydu działaniu gazowego chlorowodoru w temperaturze ok. 0°C otrzymywano mieszaninę eteru oksychlorometylowego (ok. 38%) i eteru chlorometylowego (ok. 45%), przy czym resztę stanowiły uboczne produkty reakcji. W następnym etapie prac wydzielony z masy poreakcyjnej eter chlorometylowy poddawano działaniu równocząsteczkowej ilości niskocząsteczkowego alkoholu (np. metylowego, etylowego), otrzymując w wyniku egzotermicznej reakcji wysoce reaktywny związek typu półacetalu. Związki tego typu oka-

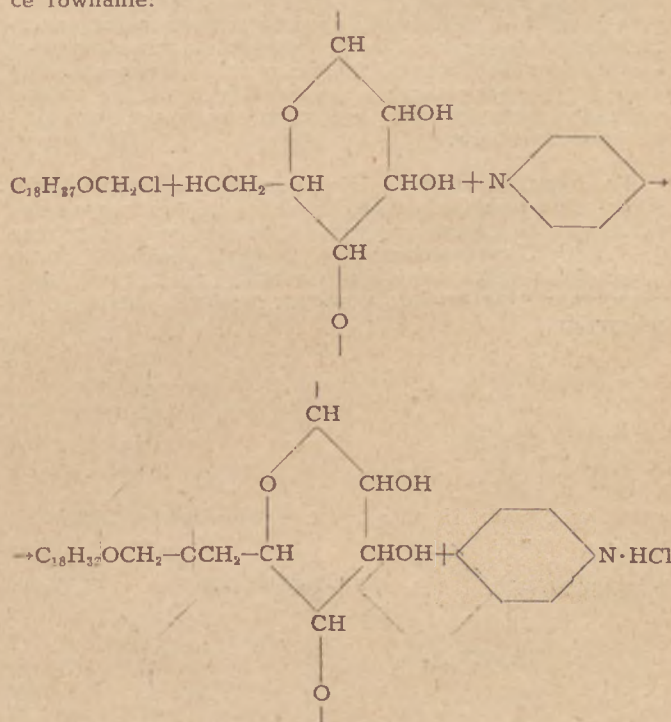
zały się nietrwałe, szczególnie w podwyższonej temperaturze. Reakcji tworzenia się półacetalu towarzyszyło wydzielanie się wody reakcyjnej. Przytoczona reakcja znalazła szereg modyfikacji, z których wymienić należy stosowanie stężonego wodnego roztworu chlorowodoru, gazowego formaldehydu, jak też paraformaldehydu bez lub z udziałem obojętnych w warunkach reakcji rozpuszczalników.

Opisane prace uzupełnione następnymi, dotyczącymi wyższych alkoholi alifatycznych, znalazły późniejsze zastosowanie przy poszukiwaniu nowych środków powierzchniowo czynnych, zdolnych do nadawania tkaninom i przedziły własności wodoodpornych. Praktyczne znaczenie zyskały głównie nasycone i mniej nienasycone alkohole tłuszczowe zawierające od 12 do 18 atomów węgla w cząsteczce.

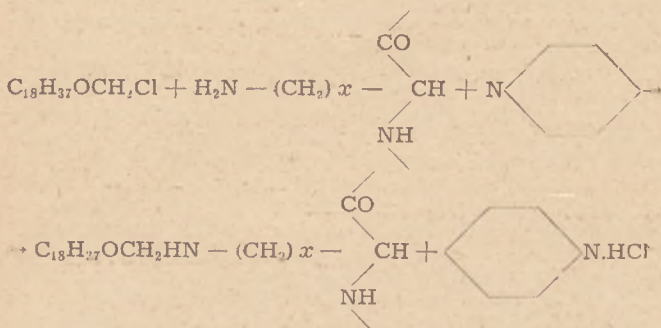
Zagadnienie impregnacji wodoodpornych posiada szczególne znaczenie dla wszelkiego typu włókien, zwłaszcza takich, które łatwo chłoną wodę ulegając pęcznieniu. Do tej ostatniej grupy włókien należy przede wszystkim celuloza pierwotna oraz w jeszcze większym stopniu włókna regenerowane, posiadające uaktywnione hydrofilowe grupy wodorotlenowe. W przypadku włókien zwierzęcych, jak np. włókna wełnianego, czynnikiem zwiększającym jego hydrofilność są grupy iminowe. Dla osłabienia szkodliwego wpływu wodorotlenowych i iminowych grup na hydrofobowe własności włókna, podjęto szereg prac w celu przekształcenia tych grup na inne o charakterze hydrofobowym (24, 25, 26, 27). Opracowano zasadniczo dwa rodzaje metod, z których pierwsza polega na estryfikacji grup wodorotlenowych włókna celulozowego chlorobezwodnikami wyższych kwasów tłuszczowych, druga natomiast stosuje metodę estryfikacji. W przypadku stosowania środków estryfikujących do impregnacji celulozy powstaje powierzchniowa warstewka acylocelulozy, użycie natomiast środka eteryfikującego prowadzi do powstania powierzchniowej warstewki eterocelulozy. Wobec większej trwałości wiązania eterowego na działanie środków chemicznych w porównaniu z analogicznym wiązaniem estrowym publikacje naukowe oraz patenty lat późniejszych dotyczą w przeważającej części środków powierzchniowo czynnych, opartych na eteryfikacji grup wodorotlenowych celulozy, względnie na iminoeteryfikacji wełny (10, 28, 29).

W dziedzinie środków eteryfikujących, służących do nasycania włókien celulozowych, szczególne znaczenie zyskiwały roztwory eterów chlorometylowych wyższych alkili w środowisku pirydynowym. Jak już nadmieniano wyżej, w wyniku omawianego procesu powstają etery celulozy z odpowiednimi alkilami. Stosując np. eter chlorometylostearylowy (chlorometyloktadecylowy) otrzymuje się stearylooksymetylowy eter celulozy, który jako związek typu acetalu odznacza się nietrwałością wobec kwasów (30).

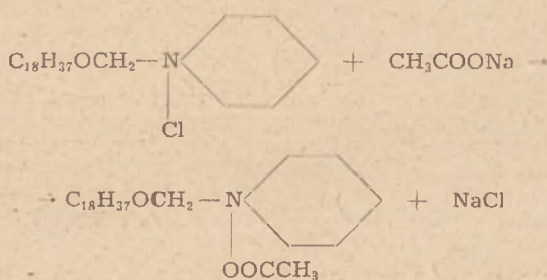
Proces impregnacji włókna celulozowego przy pomocy eteru chlorometylostearylowego charakteryzuje następujące równanie:



Z eterem chlorometylostearylowym włókno wełniane w obecności wodoru grupy aminowej reaguje według następującego schematu:

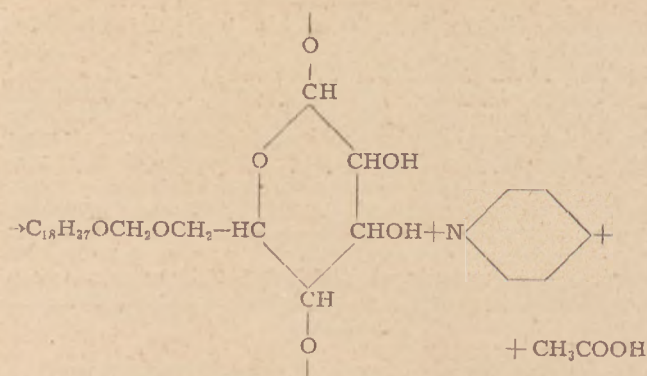
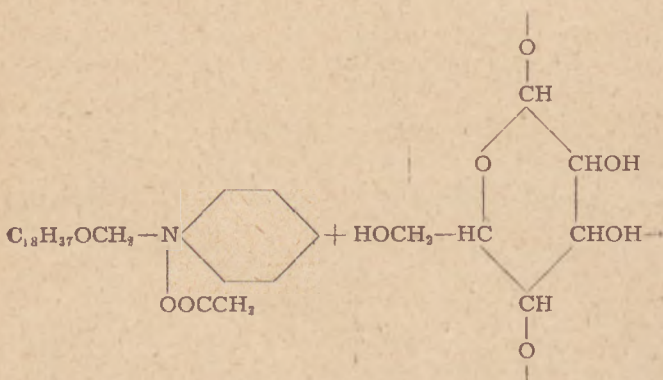


Należy nadmienić, że w oparciu o powyższą metodę impregnacji wełny nie udało się zastosować pirydyny jako rozpuszczalnika dla uzyskania wartościowych powłok wodoodpornych. Jeśli jednak eter chlorometylostearylowy przeprowadzić w czwartorzędowy chlorek stearylooksymetylopirydyniowy (31), wówczas w postaci wodnych dyspersji możliwe staje się stosowanie otrzymanego produktu do przygotowywania wodoodpornych powłok na tkaninach (32). Tego typu produkt otrzymano, przy czym występuje on pod nazwą Velanu PF. Otrzymywanie ostatecznego produktu do welanizacji odbywa się w ten sposób, że czwartorzędowy chlorek stearylooksymetylopirydyniowy przekształca się w octan stearylooksymetylopirydyniowy. Zabieg powyższy przeprowadza się przez wprowadzenie Velanu PF do wodnego roztworu octanu sodu w temperaturze ok. 70 °C. W wyniku powyższego procesu otrzymuje się emulsję, która pozostawiona do dnia następnego przybiera po oziębieniu postać gęstego żelu.

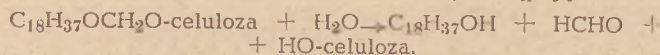


W celu uzyskania powłoki wodoodpornej tkaninę nasycą się otrzymaną emulsją i suszy w możliwie niskiej temperaturze (30–35 °C). Suszenie należy przeprowadzać ostrożnie, ażeby nie dopuścić do hydrolizy nietrwałego na wyższą temperaturę Velanu PF. Przekroczenie dopuszczalnych granic temperatur suszenia prowadzi do hydrolizy związanej z wytworzeniem i wydzieleniem nieczynnych powierzchniowo związków.

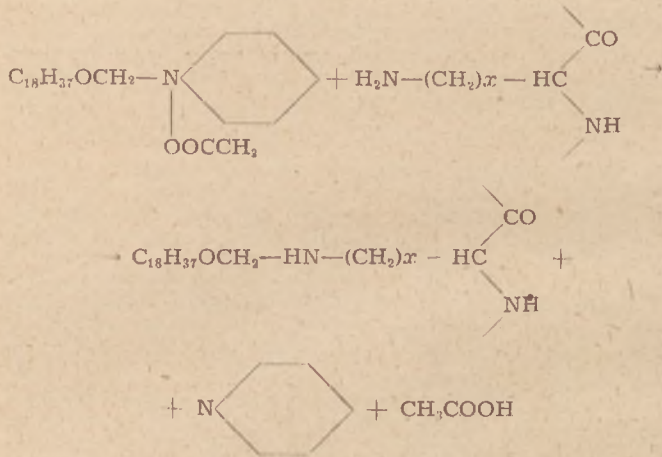
Po wysuszeniu materiału powleczonego warstewką związku impregnującego przeprowadza się tzw. zapiekanie, polegające na krótkim ogrzewaniu tkaniny w temperaturze 90–130 °C. Czas zapiekania waha się na ogół od 5 do 10 minut. W wyniku zapiekania celulozy ma miejsce przekształcenie grup wodorotlenowych według następującego schematu:



Jak z powyższego równania widać, powstaje eter stearylooksymetylocelulozy. Będąc dwueterem metylenowym, związek powyższy należy do acetalu i podobnie jak większość tego typu związków wykazuje dobrą trwałość na działanie alkaliów i alkalicznie reagujących kąpieli, przy całkowitej nieodporności na działanie kwasów. Okoliczność powyższa jest przyczyną wodoodporności powłok utworzonych przy użyciu Velanu PF. W obecności jonów wodorowych eter celulozostearyllooksymetylowy rozkłada się nawet pod działaniem niezbyt silnych kwasów, z wydzieleniem aldehydu mrówkowego i alkoholu stearylowego. Równanie powyższej reakcji przedstawia się następująco:



W tym ostatnim przypadku ma miejsce regeneracja pierwotnej celulozy. W wyniku zapiekania włókna wełnianego przekształcenie grup aminowych wełny odbywa się następująco:



Jak z przytoczonego równania widać, w wyniku reakcji powstaje związek o charakterze iminoeteru. Poza własnościami wodoodpornymi, nadawanymi traktowanej tkaninie, Velan PF przyczynia się również do podwyższenia miękkości wykańczanego materiału. Najczęściej stosuje się stężenia wynoszące od 10 do 20 g Velanu PF w 1 litrze wodnego roztworu, przy czym rozpuszczanie produktu odbywa się w temperaturach od 20 do 40 °C. Zaletą welanizowania polega m. in. na tym, że w odróżnieniu od jednokąpielowych środków impregnujących uchwyt tkaniny nie ulega pogorszeniu, co daje się np. wyraźnie zaobserwować w przypadku przyłączania zasadowych soli glinowych. Dzięki długiemu łańcuchowi tłuszczowemu występuje natomiast silne działanie ożywiające, a powstała w wyniku welanizowania powłoka wodoodporna może być prana bez obawy utraty efektu impregnacyjnego. Uwaga powyższa pozostaje słuszną także w przypadku prania na sucho przy użyciu tri lub benzyny. Odnosnie wpływu welanizowania na własności mechaniczne włókna należy stwierdzić, że proces ten wpływa niekorzystnie na wytrzymałość mokrego włókna na rozierwanie, przede wszystkim zaś włókien sztucznych otrzymywanych z hydrocelulozy (33).

Obok głównego przedstawiciela tej klasy związków Velanu PF wymienić należy produkt o podobnych własnościach, a mianowicie Persistol KF, będący produktem kon-

densacji eteru chlorometylostearylowego z estrem metylo-
wym N-dwuetyloglicyny, stosowanym zamiast wymienia-
nej poprzednio pirydyny. Nowszymi środkami należącymi
również do omawianej klasy związków i stosowanymi do
otrzymywania wodoodpornych powłok na tkaninach są: sól
Persistolu A i zaprawa Persistolu A. Oba przytoczone pro-
dukty stosuje się jednokapilelowo w roztworach wodnych.
Inne nieco środki hydrofobujące Persistol LA i Persistol
LB dysperguje się w organicznych rozpuszczalnikach, np.
w czterochlorku węgla.

W celu uzyskania wysokoodpornej na wodę powłoki na
tkaninie konieczne jest stosowanie zapiekania w tempera-
turze 120–140°C. Ażeby podwyższyć zdolność ściągania kro-
pel wody można ponadto dodawać do emulsji nieco para-
finy. W ten sposób podwyższa się tzw. efekt odperłania.

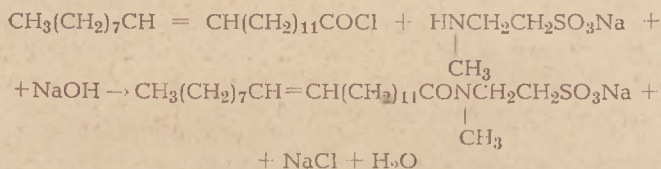
Literatura dotycząca otrzymywania środków powierzch-
niowo czynnych o własnościach impregnujących, w szcze-
gólności zaś literatura dotycząca produktów typu Velanu
PF, wzmianek o stosowaniu kwasu erukowego lub jego po-
chodnych nie zawiera.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. SYNTEZY Z CHLOROBEZWODNIKA KWASU ERUKOWEGO

a) Kondensacja chlorobezwodnika kwasu erukowego z N-metylotauryną — typ Igeponu T

Zgodnie z reakcją Schotten-Baumann'a kondensacja
chlorobezwodnika kwasu erukowego z N-metylotauryną
przebiega według następującego schematu:



Kondensację prowadzi się w środowisku wodnym, słabo al-
kalicznym. Niewielkie zmiany w sposobie postępowania
prowadzą do otrzymywania produktów o różnych stężeni-
ach i stanach fizycznych.

Do kondensacji używano otrzymanego poprzednio chloro-
bezwodnik kwasu erukowego, zawierający przeciętnie oko-
ło 92% czystego produktu (34). Sól sodowa N-metylotaury-
ny zawierała 94% czystej substancji. Procentową zawartość
N-metylotauryny oznaczano przez sprzęganie ze zdwuazo-
waną m-n troaniliną. Sól sodowa N-metylotauryny pocho-
dziła z firmy „Ciba” (Szwajcaria).

Do poszczególnych kondensacji używano następujących
ilości surowców:

chlorobezwodnik kwasu erukowego (92-procentowy) 10 g
sól sodowa N-metylotauryny (94-procentowa) 4 g
wodorotlenek sodu aq. (10-procentowy) 23–25 ml

Sól sodową N-metylotauryny użyto w ilościach od 2 do
3% większych w stosunku do tych, jakie wynikają z rów-
nania reakcji; wodorotlenek sodu wprowadzano również
w nieznacznym stechiometrycznym nadmiarze.

Po przyrządzeniu czteroprocentowego wodnego roztworu
soli sodowej N-metylotauryny nastawiono roztwór kwasem
solnym na pH = 8. Roztwór oziębiono do temperatury ok.
5°C i umieszczono w zlewce zaopatrzonej w czteropalczaste
mieszadło kotwiczne, wkraplacz oraz biuretę. Wkraplacz
dla chlorobezwodnika kwasu erukowego posiadał przedłu-
żenie w postaci rurki szklanej, zanurzonej poniżej poziomu
cieczy w zlewce. Ten sposób postępowania miał na celu
zapobieżenie wydzielania się szkodliwych oparów jak rów-
nież zabezpieczał on przed uboczną reakcją pomiędzy wo-
dorotlenkiem sodowym a chlorobezwodnikiem kwasu eru-
kowego. Po uruchomieniu mieszadła przez wkraplacz wpro-
wadzano chlorobezwodnik kwasu erukowego, równocześnie
zaś dodawano z biurety roztwór wodorotlenku sodu. Szyb-
kość dodawania obu reagentów regulowano w taki sposób,
ażeby w każdej chwili utrzymywał się w naczyniu reakcyj-
nym niewielki stechiometryczny nadmiar wodorotlenku so-
du. Alkaliczność mieszaniny sprawdzano co pewien czas
próbą kropelkową na papierku uniwersalnym, przy czym
ustalono za najodpowiedniejsze granice pH = 7–8. W wa-
runkach reakcji prowadzonej przy pH < 7 powstawał kwas
erukowy zestalający się na powierzchni cieczy, stosując na-
tomias pH > 8 otrzymywano zamiast produktu kondensacji

mydło sodowe kwasu erukowego. Czas wkraplania chloro-
bezwodnika kwasu erukowego wynosił przeciętnie od 1,5
do 2 godzin. Po wprowadzeniu wszystkich odczynników za-
wartość zlewki mieszano jeszcze przez dwie godziny, a to
w celu doprowadzenia reakcji do końca. Wskazane jest,
ażeby w mieszaninie pozostawał niewielki nadmiar N-mety-
lotauryny, gdyż to gwarantuje doprowadzenie reakcji do
końca. Po podgrzaniu kondensatu do temperatury około
50°C i ostudzeniu powstawał gęsty opalizujący żel.

Czystą erucylometylotaurynę otrzymano w sposób na-
stępujący. Opalizujący żel rozpuszczono w dostatecznej
ilości wody, ogrzano do temperatury 80°C i potraktowano
wodą barytową. Nieznaczne ilości mydła sodowego kwasu
erukowego, powstałego obok produktu głównego w czasie
kondensacji pod wpływem wody barytovej, uległy wytrą-
ceniu w postaci soli barowej kwasu erukowego. W toku
dalszego ogrzewania mydło barowe uległo koagulacji i zo-
stało odsączone. Przesącz zakwaszono na gorąco kwasem
siarkowym i wytrącony siarczan baru odsączono. Otrzy-
many przesącz potraktowano rozcieńczonym wodorotlenkiem
sodu do reakcji pH = 7,1–7,3, zateżono, wreszcie suszono
do stałej wagi. Suchą pozostałość ekstrahowano w ciągu 30
godzin, używając do ekstrakcji bezwodny alkohol etylo-
wy (35). Z ekstraktu przez usunięcie rozpuszczalnika otrzy-
mano czystą sól sodową erucylometylotauryny.

Stwierdzono następujące cechy fizyczne i chemiczne soli
sodowej erucylometylotauryny:

Substancja biała z lekko żółtawym zabarwieniem, bez-
postaciowa.

Rozpuszczalność w wodzie powyżej 30°C bardzo dobra.
Temperatura topnienia 192–194°C.

Liczba jodowa (met. Hanuša) — 43,6.

Wydajność produktu wydzielonego przez ekstrakcję al-
koholem etylowym wyniosła 92% w stosunku do wydajno-
ści teoretycznej, obliczonej z równania reakcji. Różnica sta-
nowiąca 8% wydajności teoretycznej powstała w wyniku
częściowego zmylecia chlorobezwodnika kwasu erukowe-
go wodorotlenkiem sodowym. Na skutek tej ubocznej re-
akcji powstały nieznaczne ilości mydła sodowego kwasu
erukowego.

W soli sodowej erucylometylotauryny oznaczono zawar-
tość azotu i siarki.

Oznaczona met. Eschka zawartość siarki wynosi 6,34%
wobec teoretycznej ilości 6,63%.

Ilość azotu znaleziona met. Kjeldahla wynosi 2,79% wo-
bec teoretycznej ilości 2,90%.

Własności użytkowe otrzymanego produktu oraz pro-
duktu wzorcowego:

1. Pomiar objętości piany (w ml piany) (36).

W cylindrze miarowym o pojemności 500 ml umieszczono
200 ml wodnego roztworu badanej substancji. Cylinder mia-
rowy zaopatrzone w ruchomy drążek drewniany, zakoń-
czony w dolnej części perforowanym krążkiem. Przez pięć-
nastokrotne podniesienie i opuszczenie drążka osiągnęto
spienienie roztworu, którego wartość odczytywano na skali
cylindra.

Do prób używano substancji czystych, pozbawionych
soli nieorganicznych. Wyniki obliczeń:

		30 °C	60 °C
oleilometylotauryna	0,2%	170	210
"	0,5%	175	215
erucylometylotauryna	0,2%	140	175
"	0,5%	145	190

2. Pomiar napięcia powierzchniowego (w dynach/cm) (37).

Pomiar napięcia powierzchniowego wykonywano na
tensjometrze typu wagi Mohra. Wyniki oznaczeń:

		30 °C	60 °C
oleilometylotauryna	0,2%	30	29
"	0,5%	28	26
erucylometylotauryna	0,2%	32	31
"	0,5%	29	27

3. Pomiar zdolności zwilżania (38).

W zlewce o pojemności 1 l umieszczono roztwór bada-
nej substancji powstały przez rozcieńczenie roztworu pod-
stawowego. Mierzono czas zanurzenia przedzły bawełnianej
od chwili wrzucenia do momentu, kiedy zacznie się ona po-
grążać w badanym roztworze. Długość poszczególnych pró-



tek przędzy wynosiła 9 m, średnica pasemek 4 cm. Wyniki oznaczeń:

		30 °C	60 °C
oleilometylotauryna	0,2%	3'20"	2'56"
"	0,5%	2'50"	2'40"
erucylometylotauryna	0,2%	7'50"	5'36"
"	0,5%	7'30"	5'10"

4. Badanie zdolności piorących (39).

Otrzymany produkt typu Igeponu T poddano badaniom próbnego prania. Produkty te stosowano zarówno w postaci czystej, jak i żelu. W przypadku stosowania żelu użytą ilość produktu określano w zależności od stężenia żelu. Próbę prania przeprowadzano w pralnicy tzw. Launder-Ometrze. Stosowano brudzone w standardowy sposób próbki wełny sukniowej 100% oraz bawełniane płótno bieliźniane bez apretury. Przyrządzanie roztworów brudzących odbywało się w następujący sposób. Dla wełny: w 1 l czterochlorku węgla rozpuszczano 1,5 g surowych tłuszczopótów, 0,75 ml oleju mineralnego, po czym dodawano 2,5 g karborafiny. Całość dokładnie wyklócono, a następnie w tak przyrządzonej cieczy zanurzano przygotowane próbki tkaniny wełnianej o wymiarach 40×60 mm. Próbki moczone w ciągu 10 min. przepuszczano przez wyżymaczkę i suszono.

Dla bawełny: 25%-ową pastę pigmentu indantrenowego RS w ilości 4 g rozprowadzano w 1 l wody. Próbkę bawełny o wymiarach 40×60 mm moczoło, przepuszczając przez wężymczkę i suszono.

Próby prania przeprowadzono w analogicznych warunkach z twardym mydłem łojowym, z erucylometylotauryną oraz z oleilometylotauryną. Tę ostatnią wydzielono z handlowego produktu Igeponu T w sposób podobny, jak to miało miejsce w przypadku erucylometylotauryny.

Przeprowadzono próby piania standardowo brudzonych próbek wełny w temperaturze 40 °C oraz bawełny w 80 °C w ciągu 1 godziny. Stosowano kąpiele w granicach pH od 5 do 7 i od 7 do 9 oraz wodę o twardości dochodzącej do 20^o twardości niemieckiej.

Wyniki prania uzyskane z zabrudzoną w opisany sposób bawełną w temperaturze 80°C wykazały, że erucylometylotauryna posiada własności piorące analogiczne do tych, jakie uzyskuje się podczas stosowania produktów typu igeponowego, otrzymywanych z kwasu olejowego. Dodatnie wyniki uzyskano również w próbach prania wełny w temperaturze 40°C. W tym ostatnim jednak przypadku otrzymane rezultaty, jakkolwiek dobre, okazały się nieco gorsze od wyników osiągniętych przy użyciu produktów typu igeponowego, wydzielonych z produktów rynkowych Igepon T, opartych na kwasie olejowym. Wynika to m. in. z gorszej rozpuszczalności na zimno w wodzie erucylometylotauryny w porównaniu z posiadającą krótszy łańcuch węglowodorowy oleilometylotauryna.

5. Oznaczanie odporności na sole wapniowe (40).

Oznaczenie przeprowadzano według metody Herbiga-Seyfertha w zlewce o pojemności 1 l zaopatrzonej w mieszadło skrzydełkowe, termometr oraz biuretę. Zlewkę ustawiano na siatce umieszczonej na trójnogu. Oświetlenie stanowiła żarówka elektryczna o mocy 60 W. Pomiedzy żarówką a ścianką zlewki w odległości 150 mm od żarówki i 45 mm od zlewki umieszczono białą kartkę z trzyliterowym napisem. W czasie oświetlania zlewki wówczas, gdy wypełnienie jej stanowił roztwór środka piorącego bez soli wapnia, napis z przeciwnej strony zlewki był całkowicie czytelny. Utrzymując temperaturę równą 90 °C oraz nieustannie mieszając roztwór, wkraplano z biurety roztwór chlorku wapnia odpowiadający 1000³ tw. niem. (W 1 l roztworu — 19,9 g CaCl₂). Tempo dodawania roztworu CaCl₂ — 1 ml na minutę. Koniec miareczkowania odpowiada znikowi widoczności napisu. Badany produkt rozpuszczano każdorazowo w wodzie destylowanej. Wyniki oznaczeń:

		ilość ml zużytego roztworu CaCl_2
oleilometylotauryna	0,2%	28,5
"	0,5%	30,5
erucylometylotauryna	0,2%	118,5
"	0,5%	124,2
mydło łojowe do prania	0,1%	3,5
"	0,2%	3,6
"	0,5%	3,9
"	1,0%	4,0

6. Oznaczanie zdolności dyspergowania mydeł wapniowych (40).

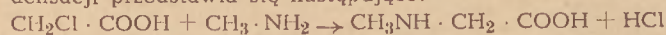
Sposób wykonania był identyczny z poprzednio opisanym oznaczaniem odporności na sole wapniowe z tą jedyną różnicą, że roztwory przyrządzane w celu oznaczenia zdolności dyspersgowania mydeł wapniowych składały się nie z jednego składnika piorącego lecz z dwóch składników. Jednym z nich był kondensat stosowany w ilości nieziennej, drugim mydło do prania w ilości zmiennej. Wyniki oznaczeń:

		ilość ml zużytego roztworu CaCl_2
1.	oleilometylotauryna 0,2% mydło łojowe do prania 0,2%	8,6
2.	erucylometylotauryna 0,2% mydło łojowe do prania 0,2%	11,2
3.	oleilometylotauryna 0,2% mydło łojowe do prania 0,5%	11,4
4.	erucylometylotauryna 0,2% mydło łojowe do prania 0,5%	12,8

Oznaczenia przeprowadzone według metody Herbiga-Seyfertha wykazały, że produkt otrzymany z chlorobezwodnika kwasu erukowego oraz N-metylotauryny posiada wyższą odporność na sole wapniowe od analogicznego produktu rynkowego typu Igeponu T z kwasu olejowego. Podobnie w przypadku oznaczania zdolności dyspergowania mydeł wapniowych lepsze wyniki uzyskano z kondensatem erukowym, chociaż w tym przypadku różnice nie były tak znaczne, jak podczas oznaczania odporności na sole wapniowe. Metody przytoczone nie wykazują ściślejszych prawidłowości, toteż nie mogą być one uznane za całkowicie miarodajne, pozwalają jedynie na uzyskiwanie wyników dla celów porównawczych. Dokładniejszych metod literatura nie podaje (41).

b) Kondensacja chlorobezwodnika kwasu erukowego z sarkozyną — typ Medialanu A

Sarkozynę otrzymywano w wyniku reakcji kwasu monochlorooctowego z monometyloaminą (18). Schemat kondensacji przedstawia się następująco:

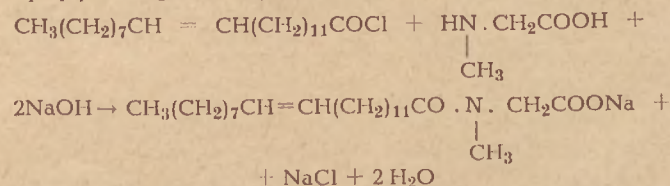


Reakcję przeprowadzano w autoklawie w ciągu 5 do 6 godzin ogrzewając mieszaninę do temperatury 120—130 °C. Ciśnienie wewnątrz autoklawu wynosiło 10—12 atm. Do reakcji używano kwasu chlorooctowego ok. 98% (Zakł. Chem. „Boruta”) oraz 40%-owego wodnego roztworu metyloaminy. Metyloaminę używano w 100%-owym nadmiarze w stosunku do ilości wynikającej z równania reakcji. Kondensację prowadzono z następującymi ilościami surowców:

kw. monochlorooctowy (98%)	— 144,7 g (1,5 mola).
40-procentowy roztwór wodny metylo-	
aminy	— 232,5 g (3 mola).

Po zakończonej reakcji produkt wydzielano i oczyszczano. Otrzymana sarkozyna posiadała postać bezbarwnych, przezroczystych kryształów o słabo słodkim smaku. Rozpuszczalność w wodzie bardzo dobra, rozpuszczalność w alkoholu etylowym słaba. Punkt topnienia czystszej sarkozyny 200—202°C. Ilość uzyskanej sarkozyny 116 g, co odpowiada 87% teoretycznej wydajności reakcji.

Zgodnie z ogólnym typem reakcji Schotten-Baumann'a kondensacja chlorobezwodnika kwasu erukowego z sarkozyna przebiega według następującego schematu:



Kondensację przeprowadzono w roztworze wodnym, słabo alkalicznym. W zależności od warunków prowadzenia procesu otrzymywano produkty o różnych stężeniach i stanach fizycznych.

Do kondensacji używano otrzymany poprzednio nieoczyszczony chlorobezwodnik kwasu erukowego zawierający przeciętnie 92%⁰ czystej substancji (34). Sarkozyna po przekształtowaniu jej wykazywała punkt topnienia bliski podawanemu przez literaturę (198,5—202°C) tak, że można było przyjąć ją jako czysty 100%-owy produkt.

Do poszczególnych kondensacji używano następujących ilości surowców:

chlorobezwodnik kwasu erukowego (92-procentowy)	10 g
sarkozyna (100-procentowa)	2,4 g
wodorotlenek sodu aq. (10-procentowy)	23—25 ml

Sarkozynę użyto w ilości 4% większej w stosunku do tej, jaka wynika z równania reakcji. Wodorotlenek sodu występował również w nieznacznym stechiometrycznym nadmiarze.

Urządzenie do kondensacji chlorobezwodnika kwasu erukowego z sarkozyną było identyczne z tym, jakie zastosowano do kondensacji z poprzednio opisaną N-metylotauryną. Alkaliczność mieszaniny w czasie reakcji utrzymywała się w granicach pH od 7 do 8. W warunkach reakcji prowadzonej przy pH < 7 powstał kwas erukowy zestalający się na powierzchni cieczy, stosując natomiast pH > 8 otrzymywano zamiast produktu kondensacji mydło sodowe kwasu erukowego. Czas wkraplania chlorobezwodnika kwasu erukowego od 1,5 do 2 godzin. Temperatura reakcji około 5°C. Wskazane jest, ażeby w mieszaninie pozostawał niewielki nadmiar sarkozyny, gdyż to gwarantuje doprowadzenie reakcji do końca. Po skończonej reakcji masę pokondensacyjną ogrzewano do 50°C, zatężano, wreszcie suszono do stałej wagi. Suchą pozostałość ekstrahowano w ciągu 20 godzin, używając do ekstrakcji bezwodnego alkoholu etylowego (35).

W celu oddzielenia soli sodowej erucylometyloglicyny od powstałej w czasie reakcji soli sodowej kwasu erukowego roztwór wodny wyekstrahowanych aktywnych substancji piorących traktowano wodą barytową, używając tej ostatniej w znacznym nadmiarze. Sposób ten nie okazał się właściwym, gdyż wraz z wytrąceniem się soli barowej kwasu erukowego miało miejsce wytrącanie się soli barowej erucylometyloglicyny, trudno rozpuszczalnej w wodzie. Erucylometyloglicynę próbowano również oddzielić od soli sodowej kwasu erukowego na drodze zakwaszania roztworu kwasem solnym do pH=5. W tym ostatnim jednakże przypadku obok hydrolizy mydła erukowego następowała również hydroliza erucylometyloglicyny, w wyniku której otrzymywano produkty rozszczepienia: kwas erukowy i sarkozynę.

Powyższe obserwacje pozwoliły na stwierdzenie, że erucylometyloglicyna wykazuje złą odporność zarówno wobec kwasu solnego, jak również wobec stężonych roztworów soli wapniowych.

W celu oznaczenia zawartości erucylometyloglicyny w końcowym produkcie oparto się więc na metodzie ilościowego oznaczenia azotu w wyekstrahowanej i wysuszonej do stałej wagi mieszaninie soli sodowej erucylometyloglicyny i soli sodowej kwasu erukowego. Dokonane oznaczenia pozwoliły na stwierdzenie, że w opisanych wyżej warunkach reakcja kondensacji chlorobezwodnika kwasu erukowego z sarkozyną przebiega z wydajnością odpowiadającą 84,5% wydajności teoretycznej obliczonej z równania reakcji. Około 15,5% wyjściowego chlorobezwodnika kwasu erukowego ulega przemianom na sól sodową kwasu erukowego, stanowiącą uboczny produkt reakcji.

Liczba jodowa otrzymanego produktu (met. Hanuśa) wynosi 48,3.

Niezależnie od wyżej opisanej metody kondensacji chlorobezwodnika kwasu erukowego z sarkozyną w środowisku wodnoalkalicznym, przeprowadzono analogiczną kondensację stosując roztwory wodno-pirydynowe.

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że podczas kondensacji wodno-pirydynowej obecność pirydyny nie wystarcza do utworzenia się erucylometyloglicyny. Hydroliza chlorobezwodnika kwasu erukowego prowadzi więc do otrzymania kwasu erukowego, jako głównego produktu reakcji.

Własności użytkowe otrzymanego produktu oraz produktu wzorcowego:

1. Pomiar objętości piany (w ml piany) (36).

Sposób oznaczania ten sam, co w przypadku kondensatu z N-metylotauryną. Do prób używano substancji pozabawionych soli nieorganicznych. Wyniki oznaczeń:

		40 °C	80 °C
oleilometyloglicyna	0,2%	170	190
	0,5%	195	210
erucylometyloglicyna	0,2%	60	80
	0,5%	70	85

2. Pomiar napięcia powierzchniowego (w dynach/cm) (37).

Sposób oznaczenia ten sam, co w przypadku kondensatu z N-metylotauryną. Wyniki oznaczeń:

		40 °C	80 °C
oleilometyloglicyna	0,2%	32	30
	0,5%	31	28
erucylometyloglicyna	0,2%	36	32
	0,5%	35	30

3. Pomiar zdolności zwilżania (38).

Sposób oznaczania ten sam, co w przypadku kondensatu z N-metylotauryną. Wyniki oznaczeń:

		40 °C	80 °C
oleilometyloglicyna	0,2%	3'20"	3'10"
	0,5%	3'05"	2'55"
erucylometyloglicyna	0,2%	8'15"	7'20"
	0,5%	7'40"	7'05"

4. Badanie zdolności piorących (39).

Przyrządzanie roztworów brudzących oraz wykonanie prób odbywało się podobnie, jak w przypadku kondensatów z N-metylotauryną.

Przeprowadzone próby prania wykazały, że produkt kondensacji chlorobezwodnika kwasu erukowego z sarkozyną posiada własności piorące, aczkolwiek w stopniu mniejszym, niż to ma miejsce w przypadku wzorcowego produktu, tj. Medialanu A.

Ujemne wyniki uzyskano w próbach prania erucylometyloglicyną w kąpielach kwaśnych oraz w wodzie twardej. Niezadowalającą odporność na kąpiele kwaśne stwierdzono również w przypadku stosowania wzorcowego Medialanu A. W kąpielach obojętnych, alkalicznych (pH=9) jak również w kąpielach, w których twardość wody nie przekraczała 8° twardości niemieckiej, wyniki prania nie wykazały większych różnic między mydłem łojowym, kondensatem chlorobezwodnika kwasu erukowego z sarkozyną oraz Medialanem A.

5. Oznaczanie odporności na sole wapniowe (40).

Sposób oznaczania ten sam, co w przypadku kondensatu z N-metylotauryną. Wyniki oznaczeń:

		ilość ml zużytego roztworu CaCl ₂
oleilometyloglicyna	0,2%	24,5
	0,5%	26,8
erucylometyloglicyna	0,2%	17,1
	0,5%	18,3
mydło łojowe do prania	0,2%	3,6
	0,5%	4,0

6. Oznaczanie zdolności dyspergowania mydeł wapniowych (40).

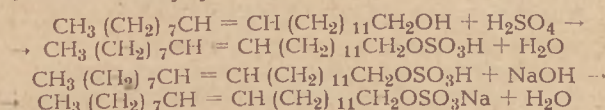
Sposób oznaczania ten sam, co w przypadku kondensatu z N-metylotauryną. Wyniki oznaczeń:

		ilość ml zużytego roztworu CaCl ₂
1. oleilometyloglicyna	0,2%	7,3
mydło łojowe do prania	0,2%	
2. erucylometyloglicyna	0,2%	6,1
mydło łojowe do prania	0,2%	
3. oleilometyloglicyna	0,2%	8,2
mydło łojowe do prania	0,5%	
4. erucylometyloglicyna	0,2%	6,3
mydło łojowe do prania	0,5%	

II. SYNTEZY Z ALKOHOLU ERUKOWEGO

a) Otrzymywanie estru siarkowego alkoholu erukowego — typ Gardinolu CA

Schemat reakcji jest następujący:



Alkohol erukowy, otrzymany uprzednio (42) w wyniku redukcji estru etylowego kwasu erukowego sodem, stopiono i ogrzewano do temperatury 35—40°C. Po uruchomieniu mieszkadła doprowadzono stopniowo 98%-owy kwas siarkowy uważając, ażeby temperatura reakcji odpowiadała podanym wyżej warunkom. Do poszczególnych prób używano:

alkoholu erukowego	10 g
kwasu siarkowego (98%-owego)	8,6 g

Użyty kwas siarkowy znajdował się w ilości 2,8-krotnie większej, niż to wynika z równania reakcji.

Po wprowadzeniu całej ilości kwasu siarkowego, co trwało około 5 minut, produkt reakcji mieszano jeszcze przez 10 minut, po czym rozprawdzano w zlewce wypełnionej wodą z lodem. Po dokładnym wymieszaniu zawiesiny całość podgrzewano do temperatury 40–50 °C i zobojętniano wodorotlenkiem sodowym do pH = 7,5. Płyn ulegał sklarowaniu. Po odsączeniu drobnych zanieczyszczeń roztwór odparowywano do suchości w temperaturze 60 °C. Suchy produkt rozcierano w moździerzu, po czym ekstrahowano bezwodnym alkoholem etylowym w celu oddzielenia składnika powierzchniowo czynnego od nieorganicznych substancji towarzyszących, przede wszystkim od siarczanu sodu (35).

Wyodrębniona w postaci czystej sól sodowa estru siarkowego alkoholu erukowego posiada następujące cechy fizyczne i chemiczne:

Zabarwienie jasnożółte, budowa bezpostaciowa.

Rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 30 °C bardzo dobra.

Liczba jodowa (met. Hanuša) 51,5.

Wydajność produktu wydzielonego przez ekstrakcję alkoholem etylowym wyniosła 97,5% w stosunku do wydajności teoretycznej obliczonej z równania reakcji.

Oznaczenie zawartości siarki przeprowadzono metodą Eschka. Znaleziona zawartość siarki w czystej soli sodowej estru siarkowego alkoholu erukowego wynosi 7,23% wobec teoretycznej ilości 7,51%.

Własności użytkowe otrzymanego produktu.

Wobec braku wzorcowego produktu Gardinolu CA podano jedynie własności użytkowe produktu otrzymanego z alkoholu erukowego:

1. Pomiar objętości piany (w ml piany) (36).

Sposób oznaczania ten sam, co w przypadku kondensatów z N-metylotauryną i sarkozyną. Do prób używano substancji pozbawionych soli nieorganicznych. Wyniki oznaczeń:

		30 °C	60 °C
sól sodowa estru siarkowego alkoholu erukowego	0,2%	200	210
sól sodowa estru siarkowego alkoholu erukowego	0,5%	225	225

2. Pomiar napięcia powierzchniowego (w dynach cm) (37).

Sposób oznaczania ten sam, co w przypadku kondensatów z N-metylotauryną i sarkozyną. Wyniki oznaczeń:

		30 °C	60 °C
sól sodowa estru siarkowego alkoholu erukowego	0,2%	40	36
sól sodowa estru siarkowego alkoholu erukowego	0,5%	39	37

3. Pomiar zdolności zwilżania (38)

Sposób oznaczania ten sam, co w przypadku kondensatów z N-metylotauryną i sarkozyną. Wyniki oznaczeń:

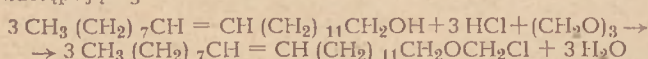
		30 °C	60 °C
sól sodowa estru siarkowego alkoholu erukowego	0,2%	10'15"	8'40"
sól sodowa estru siarkowego alkoholu erukowego	0,5%	9'50"	8'20"

4. Badanie zdolności piorących

Przeprowadzono jedynie próby orientacyjne, które pozwoliły na stwierdzenie, że otrzymany produkt wykazuje dobre własności piorące w środowisku obojętnym, alkalicznym i słabo kwaśnym. Ponadto badany produkt posiadał dobre własności piorące w twardej wodzie.

b) Otrzymywanie soli czwarciorzędowych zasad erucylooksymetylopirydyniowych

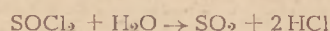
W oparciu o znaną reakcję chlorometylowania wyższych alkoholi tłuszczowych, reakcję alkoholu erukowego z formaldehydem i chlorowodem przeprowadzono według następującego schematu:



Jak wynika z patentów dotyczących metod otrzymywania innych eterów chlorometyloalkilowych, reakcję powyż-

szego typu przeprowadzać można zarówno w środowiskach wodnych, jak i prawie bezwodnych. W przypadku pierwszym obecność wody spowodowana jest stosowaniem wodnych stężeń roztworów formaldehydu lub kwasu solnego, w drugim natomiast przypadku woda występuje w ilościach stosunkowo nieznacznych, stanowiąc jedynie uboczny produkt reakcji.

W pracach GIPRI-S-u (Br. Planeta i B. Gondek) z r. 1950 jako nowość podano stosowanie chlorku tionylu do reakcji chlorometylowania wyższych nasyconych alkoholi tłuszczowych. Metoda ta pozwala na uzyskiwanie środowiska całkowicie bezwodnego dzięki temu, że woda powstająca w toku reakcji reaguje natychmiast ze znajdującym się w nadmiarze chlorkiem tionylu dając gazowe, łatwoustalane produkty reakcji:



Ponieważ wstępne próby chlorometylowania alkoholu erukowego w środowisku zawierającym duże ilości wody dały wyniki ujemne, dalsze próby przeprowadzono wyłącznie w warunkach takich, w których woda stanowiła jedynie uboczny produkt reakcji. Zastosowanie chlorku tionylu nawet najstaranniej oczyszczonego okazało się niemożliwe, gdyż produkt reakcji ulegał szybkiemu ciemnieniu i zesmałaniu, co świadczyło o dalej idących przemianach alkoholu erukowego.

Reakcję chlorometylowania alkoholu erukowego prowadzono więc przepuszczając gazowy chlorowódor przez zawieszinę stałego paraformaldehydu w stopionym alkoholu erukowym. Alkohol erukowy — p. topn. 33,0–34,0 °C — otrzymano według metody poprzednio opisanej (42). Postać drobnokrystaliczna, barwa biała.

Liczba kwasowa	—	0,0
Liczba jodowa (met. Hanuša)	—	74,5
Liczba zmydiania	—	0,0
Liczba acetylowa	—	159,0

Paraformaldehyd (Trójoksymetylen) — p. topn. 171–172 °C — przygotowano uprzednio w wyniku zagęszczania drogą destylacji 35-procentowego roztworu formaliny. Chlorowódor gazowy otrzymywano w kolbie z chlorkiem sodu, do której przez wkraplacz doprowadzano stężony kwas siarkowy 66° Bé.

Zestaw aparatury składał się z dwóch części. Pierwszą z nich stanowiła kolba służąca do wywiązywania chlorowodoru oraz dwie płuczki. Drugą część aparatury stanowiło właściwe naczynie reakcyjne umieszczone na łaźni wodnej.

Wydzielający się chlorowódor kierowano do płuczki z kwasem siarkowym w celu usunięcia zawieszonych w gazie kropelek wody. Następnie chlorowódor przepuszczano przez płuczkę wypełnioną watą szklaną w celu zatrzymania kropelek kwasu siarkowego. Oczyszczony w opisany sposób chlorowódor wprowadzano następnie do właściwego naczynia reakcyjnego, w którym znajdowała się subtelna zawiesina stałego paraformaldehydu w stopionym alkoholu erukowym. Chlorowódor doprowadzano do mieszaniny przy pomocy rurki zanurzonej poniżej poziomu cieczy. Nadmiar nieprzereagowanego chlorowodoru odprowadzano rurką umieszczoną powyżej poziomu stopionego alkoholu erukowego. Naczynie reakcyjne, przeznaczone do chlorometylowania alkoholu erukowego, stanowiła kolbka kulista umieszczona na łaźni wodnej. Szybkość przepływu chlorowodoru przez masę reakcyjną regulowano przy pomocy wkraplacza z kwasem siarkowym. Przez cały czas reakcji tempo przepływu chlorowodoru było szybkie, pozwalało jednak na liczenie poszczególnych pęcherzyków gazu przerywających się przez zawieszinę paraformaldehydu w stopionym alkoholu erukowym.

Do poszczególnych kondensacji używano następujących ilości substratów:

alkoholu erukowego	20 g
paraformaldehydu	2 g

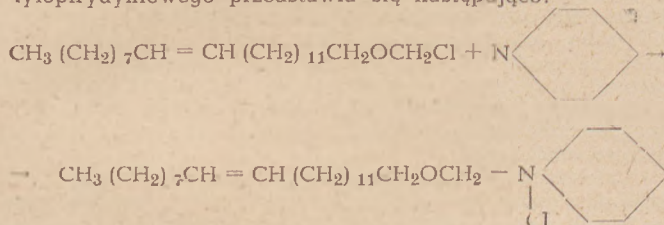
Zgodnie z wyżej przytoczonym równaniem 3 mole alkoholu erukowego dla całkowitego przereagowania wymagają obecności przynajmniej 1 mola paraformaldehydu. W porcjach przyjętych w pracy niniejszej paraformaldehyd użyto w około 8-procentowym nadmiarze w stosunku do ilości wynikającej z równania reakcji. Czas trwania procesu był różny, przy czym zależał on od temperatury, która stanowiła zmienny parametr reakcji. W początkowym stadium reakcji zawiesina stałego paraformaldehydu w stopionym alkoholu erukowym była bardzo widoczna, w miarę jednak postępu reakcji stawała się coraz mniejsza. Za

koniec reakcji uznawano ten moment, kiedy przestawały być widoczne ślady paraformaldehydu, a więc znikało zmętnienie cieczy, pojawiały się natomiast dwie warstwy przezroczyste: bardzo znaczna górna ciemnobrunatna oraz bardzo nieznaczna dolna bezbarwna warstewka wodna. Po zaobserwowaniu tego faktu chlorowódor przepuszczano jeszcze przez 15 minut, po czym wyłączano dalszy jego dopływ do naczynia reakcyjnego.

W wyniku szeregu przeprowadzonych prób stwierdzono, że reakcja przebiega najprędzej przy temperaturze 35–40°C. W tych bowiem warunkach czas trwania reakcji wynosi około 4 godz. 30 minut, podczas gdy w temperaturach wyższych, np. w 75°C, wynosi 6 godz. 25 minut, a w temperaturze 25°C, tj. w fazie stałej, reakcja praktycznie nie zachodzi wcale.

Po zakończonej reakcji chlorometylowania produkty przenoszono do rozdzielacza, w którym usuwano nieznaczna warstewkę wodną.

Schemat reakcji otrzymywania chlorku erucylooksymetylopirydyniowego przedstawia się następująco:



Eter chlorometyloerukowy traktowano w temperaturze pokojowej chemicznie czystą pirydyną w ilości 5,1 g, tj. w 20-procentowym nadmiarze w stosunku do tej ilości, jaka wynika z równania reakcji zakładając, że otrzymany produkt zawiera 100% eteru chlorometyloerukowego. Po wprowadzeniu obliczonej ilości pirydyny produkt reakcji wymieszano i wysuszono w temperaturze 35°C, usuwając w ten sposób nadmiar nieprzereagowanej pirydyny. Otrzymano produkt stały bezpostaciowy z lekko żółtawym zabarwieniem.

Analiza ilościowa związków kationowo czynnych nie zna dotąd ogólnej metody pozwalającej na określenie procentowej zawartości substancji kationowo czynnej w nieoczyszczonym produkcie końcowym (43). Opracowano jedynie szereg metod wykonywania analiz umownych, służących do oznaczania związków kationowo czynnych jednego typu (44, 45, 46). Spośród nielicznej grupy metod do ilościowego oznaczania chlorku erucylooksymetylopirydyniowego jako najodpowiedniejsza okazała się metoda, polegająca na miareczkowaniu roztworu wodnego substancji anionowo czynnej wodnym roztworem substancji kationowo czynnej wobec błękitu metylenowego BB oraz chloroformu. Roztwór mianowany substancji anionowo czynnej przyrządzano rozpuszczając czystą sól sodową erucylometylotauryny w wodzie (47).

Oznaczono zawartość substancji kationowo czynnej we wzorcowym Velanie PF otrzymanym z alkoholu stearylowego oraz w produkcie tego typu otrzymanym z alkoholu erukowego. Stwierdzono, że Velan PF zawiera 98%, produkt zaś otrzymany z alkoholu erukowego 94,3% substancji czynnej.

Procentowość Velanu PF oraz produktu tego typu otrzymanego z alkoholu erukowego uwzględniano przy przyrządzaniu roztworów używanych w próbach porównawczych, wykonywanych w celu sprawdzenia zdolności impregnujących obu wyżej wymienionych substancji.

Chlorek erucylooksymetylopirydyniowy przekształcano następnie w octan erucylooksymetylopirydyniowy, mieszając otrzymany uprzednio produkt z wodnym 1-procentowym roztworem octanu sodu w temperaturze 70°C. To samo postępowanie dotyczyło Velanu PF. Przyrządzono emulsje o stężeniach odpowiadających 1% i 2% czystego produktu powierzchniowo czynnego w 100 g wodnego roztworu octanu sodu.

W celu ustalenia najkorzystniejszych warunków wiązania środka hydrofobującego z włóknem, procesu przebiegającego podczas tzw. zapiekania, przeprowadzono szereg prób wstępnych zmieniając zarówno czas, jak i temperaturę zapiekania. Efekt impregnujący, osiągnięty przy użyciu roztworów o tym samym stężeniu w zależności od warunków zapiekania, ulegał zmianie i był określany wynikami pomiarów ciśnienia hydrostatycznego wody, powodującego przesiąkanie tkaniny. Stwierdzono, że optymalne warunki zapiekania wynoszą: dla bawełny 115°C w ciągu 5 minut, dla wełny natomiast 90°C w ciągu 5 minut.

Oznaczanie własności użytkowych otrzymanego produktu

Ogólnie znane są następujące trzy rodzaje metod określania odporności tkanin na zwilżanie wodą (36):

1. próby hydrostatyczne mierzące wielkość ciśnienia hydrostatycznego, przy którym woda przechodzi przez badany materiał,

2. próby włoskowatości, pozwalające na określenie szybkości wznoszenia się wody w zanurzonych paskach badanej tkaniny,

3. próby określania łatwości zwilżania tkaniny pod wpływem padających pojedynczych kropeł lub sztucznego deszczu.

Poza wymienionymi wyżej metodami stosuje się niekiedy pomiar przyrostu wagi tkaniny w wyniku równomiernego zraszania wodą po upływie określonego czasu.

Spośród wyżej przytoczonych metod w pracy niniejszej wykorzystano następujące dwa rodzaje oznaczeń: pomiar ciśnienia hydrostatycznego oraz zwilżalności pod wpływem padających kropeł („próba perliskości”). Przeprowadzono próby z tkaniną bawełnianą (drelichem) oraz ze 100-procentową gabardyną stosując do oznaczeń 1-procentowe i 2-procentowe roztwory Velanu PF oraz produktu typu Velanu PF otrzymanego z alkoholu erukowego. Tkaniny impregnowane badano również po jedno- oraz dwukrotnym praniu. Pranie próbek przeprowadzano w pralnicy tzw. Laund-Ometrze używając do tego celu 0,5-procentowych roztworów mydła łojowego w temperaturze 80°C dla bawełny i 40°C dla tkaniny gabardynowej. Czas prania wszystkich próbek wynosił 30 minut. Pomiar ciśnienia hydrostatycznego wykonywano według zmodyfikowanej metody Stathera-Herfelda (48).

Wyniki oznaczeń otrzymane w ml słupa wody.

Tkanina bawełniana nie impregnowana: 4,0 ml.

Tkanina bawełniana impregnowana:

	Nie prana	Po I praniu	Po II praniu
Velan PF	1% 23,0 ml	16,6 ml	14,2 ml
Produkt typu Velanu PF z alkoholu erukowego	1% 19,8 „	19,2 „	17,7 „
Velan PF	2% 23,3 „	16,8 „	15,6 „
Produkt typu Velanu PF z alkoholu erukowego	2% 19,8 „	19,3 „	17,9 „

Tkanina wełniana (gabardyna 100%) nie impregnowana: 15,3 ml.

Tkanina wełniana (gabardyna 100%) impregnowana:

	Nie prana	Po I praniu	Po II praniu
Velan PF	1% 29,5 ml	21,7 ml	19,3 ml
Produkt typu Velanu PF z alkoholu erukowego	1% 26,3 „	23,2 „	22,8 „
Velan PF	2% 29,5 „	22,0 „	19,8 „
Produkt typu Velanu PF z alkoholu erukowego	2% 26,4 „	23,2 „	22,9 „

Pomiar łatwości zwilżania przeprowadzano z tkaniną bawełnianą i wełnianą (36).

Wyniki oznaczeń podano w minutach i sekundach.

Tkanina bawełniana nie impregnowana: 15 sek.

Tkanina bawełniana impregnowana:

	Nie prana	Po I praniu	Po II praniu
Velan PF	1% 75'	55'	50'
Produkt typu Velanu PF z alkoholu erukowego	1% 65'	58'	53'
Velan PF	2% 79'	62'	52'
Produkt typu Velanu PF z alkoholu erukowego	2% 68'	60'	54'

Tkanina wełniana (gabardyna 100%) nie impregnowana: 45 min.

Tkanina wełniana (gabardyna 100%) impregnowana:

	Nie prana	Po I praniu	Po II praniu
Velan PF	1% 140'	125'	105'
Produkt typu Velanu PF z alkoholu erukowego	1% 115'	110'	105'
Velan PF	2% 140'	125'	105'
Produkt typu Velanu PF z alkoholu erukowego	2% 120'	110'	100'

STRESZCZENIE WYNIKÓW PRACY

W pracy niniejszej przeprowadzono próby otrzymywania szeregu nowych pochodnych kwasu erukowego.

W oparciu o reakcję Schotten-Baumanna, kondensując chlorobezwodnik kwasu erukowego z N-metylotauryną, otrzymano produkt typu Igeponu T, w wyniku zaś reakcji chlorobezwodnika kwasu erukowego z sarkozyną uzyskano produkt typu Medialanu A. Z alkoholu erukowego przez estryfikację kwasem siarkowym otrzymano produkt typu Gardinolu CA. Wszystkie wyżej wymienione substancje wykazały własności powierzchniowo czynne charakteru anionowego. W ostatnim etapie prac alkohol erukowy poddano reakcji chlorometylowania, przekształcając otrzymany produkt w chlorek czwartorzędowej zasady pirydynowej typu Velanu PF. Ostatnia z wymienionych substancji wykazała własności powierzchniowe, charakterystyczne dla związków kationowo czynnych.

Otrzymane pochodne kwasu erukowego wstępnie zanalizowano, określając najważniejsze ich cechy fizyczne oraz oznaczając procentową zawartość azotu i siarki. Oznaczenia powyższe nie stanowią jednak pełnego dowodu budowy tych związków, nie wyjaśniają bowiem, która z form stereoisomerii geometrycznej przeważa w produktach końcowych oraz jakie jest położenie grupy etylenowej w cząsteczce. Wyjaśnienie powyższych zagadnień nie leżało jednak w zamierzeniach niniejszej pracy.

Przeprowadzono również szereg oznaczeń mających na celu zbadać własności użytkowych otrzymanych produktów. Oznaczenia powyższe zestawiono z wynikami uzyskanymi w analogicznych warunkach z substancjami wzorcowymi, wydzielonymi z produktów rynkowych. Wyniki te nie odzwierciedlają całkowicie ich własności, posiadają jedynie wartość porównawczą.

WNIOSKI

Celem pracy niniejszej było wyjaśnienie, czy i w jakim stopniu możliwe jest zastąpienie kwasów tłuszczowych — głównie olejowego i stearowego, najczęściej używanych do produkcji środków powierzchniowo czynnych, kwasem erukowym wydzielonym z oleju rzepakowego.

Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno otrzymane z chlorobezwodnika kwasu erukowego kondensaty anionowo czynne typu Igeponu T oraz Medialanu A, jak i anionowo czynny ester siarkowy alkoholu erukowego, po-

siadają cechy tego typu produktów użytkowych o własnościach powierzchniowych. Produkty typu Igeponu T oraz Gardinolu CA, otrzymane z pochodnych kwasu erukowego, wykazały dobrą rozpuszczalność w wodzie gorącej zarówno miękkiej, jak i twardej, są niewrażliwe na działanie niezbyt stężonych kwasów i alkali, posiadają zdolność dobrego zwilżania tkanin i przędzy, wykazując ponadto dobre własności piorące i pieniące. Dobre własności piorące w kąpielach obojętnych oraz alkalicznych wykazał również otrzymany z chlorobezwodnika kwasu erukowego produkt typu Medialanu A. Ten ostatni jednak nie dorównuje poprzednio wymienionym substancjom anionowo czynnym pod względem odporności na sole wapniowe oraz na działanie kwasów.

Produkt kationowo czynny typu Velanu PF, otrzymany z alkoholu erukowego, posiada własności impregnujące zbliżone do tych, jakie wykazuje wzorcowy produkt otrzymywany z alkoholu stearylowego. Jakkolwiek produkt wzorcowy umożliwia otrzymywanie powłok wodoodpornych na tkaninach nieco wyższej jakości od produktu typu Velanu PF otrzymanego z alkoholu erukowego, to jednak po jedno- lub dwukrotnym praniu okazuje się, że odporność na wodę tkaniny impregnowanej produktem otrzymanym z alkoholu erukowego jest lepsza niż produktu wzorcowego Velanu PF. Wymienione różnice są w obu przypadkach nieznaczne i nie zastępują na bardziej szczegółowe omówienie.

Całokształt wykonanych prac pozwala przypuszczać, że produkty opisanego typu będą mogły znaleźć zastosowanie w technice po kompleksowym rozwiązaniu problemu oleju rzepakowego (49).

W najbliższym czasie wydaje się celowe przeprowadzenie prac zmierzających do dalszego polepszenia własności otrzymanych związków. W odniesieniu do związków anionowoczynnych, pochodnych kwasu erukowego, należałoby wykonać próby w kierunku podwyższenia ich rozpuszczalności na zimno w wodzie, w wyniku sulfonowania względnie oksyetylenowania. Odnosnie produktu typu Velanu PF wskazane wydaje się przeprowadzenie prób uwodorniania alkoholu erukowego do alkoholu behenylowego oraz zastosowanie tego ostatniego do syntezy produktu typu Velanu PF. Związek tego typu posiadający długi nasycony łańcuch węglowodorowy mógłby wykazać lepsze własności impregnujące zarówno od wzorcowego Velanu PF, jak i od produktu tego typu, otrzymanego z alkoholu erukowego.

WYKAZ PIŚMIENNICTWA

1. Pat. amer. — 1. 881. 172. Merrit L. Kastens & Jackson J. AYO JR Ind. Eng. Chem. 9, 1626 (1950).
2. I. G. Farbenindustrie A. G. Mell. Textber. 13, 28 (1932).
3. J.Nüsslein-Mell. Textber. 13, 248 (1937).
4. Ramskav-Dyer. Text. Print. 78, 531 (1937).
5. Pat. niem. 584.703, 633.334.
6. Pat. franc. 693.620, 693.815, 712.121, 715.205, 720.529, 721.988, 814.166.
7. Pat. bryt. 341, 053, 343.524, 360.982, 372.389, 389.543.
8. Pat. austr. 136.671, 138.028.
9. Pat. szwajc. 155.446.
10. Chwała A. — Chemiczieskije wspomagatielnye wieszczstwa w tiekstilnoj promyslennosti. Moskwa 1948.
11. BIOS- Misc. Rep. Nr 11: Synth. Detergents and Washing Agents (1945).
12. Götze K.: Mell. Textber. 33, 51 (1952).
13. Pat. niem. 635.522.
14. Pat. bryt. 459.039, 456.142, 461.328.
15. Bondi S.: Biochem. Zeitschr. 17, 543 (1909).
16. Bondi S.: Biochem. Zeitschr. 17, 553 (1909).
17. Abderhalden E., Funk C.: Zeitschr. f. physiol. Chem. 65, 61 (1910).
18. Volhard J.: A. 123, 261 (1862).
19. Hetzer J.: Fette, Seifen 49, 364 (1942).
20. Litterscheid F. M.: A. 316, 171 (1901).
21. Coops M. G. H.: Rec. de trav. chim. de Pays-Bas-20, 267 (1901).
22. Litterscheid F. M., Timme K.: A. 334, 1 (1904).
23. Wedekind E.: Chem. Ztg. 87, 1044 (1902).
24. BIOS-Misc. Rep. Nr. 18 (1945).
25. Pingree R. A.: Am. Dyest. Rep. 5, (1946).
26. Cameron W. G., Morton T. H.: J. of Soc. Dyers & Col. 10, (1948).
27. Hartman W.: Mell. Textber. 10, (1949).
28. Kopijew A.: Niezmywannyj apriet — Moskwa (1947).
29. Garner W.: Text. Lab. Manual — Londyn (1949).
30. Pat. niem. 613.735, Pat. bryt. 426.982.
31. Pat. bryt. 390.533.
32. Pat. bryt. 466.817, 475.119, Pat. franc. 819.945.
33. Chwała A.: Mell. Textber. — 19. 905 (1938).
34. Fulde S.: Prace GIPRiS 2, 11 (1952).
35. Stüpel H., Segesser A. v.: Fette, Seifen 5, 260 (1951).
36. Lewandowski J., Unicki L.: Lab. Kol: Metody badań w wykończalnictwie włókienniczym — W-wa, (1952).
37. Tiutiunnikow B. N.: Tiechnologja pierierabotki żirow — Moskwa (1950).
38. Gruen A.: Analyse der Fette u. Wasche — Berlin (1925).
39. Tiutiunnikow B. N., Sobolij A.: ref. C. A. I—970 (1934).
40. Schönfeld H.: Chemie u. Technologie der Fette u. Fettprodukte — Wiedeń (1939).
41. Stüpel H.: Seifen, Fette, Öle, Wachse — 1, 1 (1952).
42. Fulde S.: Prace GIPRiS — 3, 69 (1951).
43. Marcusson J.: Die Untersuchung der Fette u. Öle — Halle 228 (1952).
44. Heidler K.: Mell. Textber. 8, 407 (1940).
45. Hartley G. S.: Trans. Faraday Soc. 30, 444 (1934).
46. Mecheels O.: Mell. Textber. 11, 42 (1935).
47. Epton S. R.: Nature, 160, 795 (1947).
48. Stather F., Herfeld H.: Collegium 13, (1935).
49. Turski J. S., Ruhowicz K., Horski J., Piasek Z., Fulde S., Szuliński Br.: Problemy oleju rzepakowego — rękopis (1952).

СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе представлено результаты опытов ведущих к получению ряда новых производных эруковой кислоты.

Конденсацией хлорангидрида эруковой кислоты с метилтаурином получено продукт типа Igepon T; реакция между хлорангидридом эруковой кислоты и саркозином привела к получению продукта типа Medialan A.

Действием серной кислоты на эруковый спирт получено продукт типа Gardinol CA.

Все эти вещества отличаются поверхностно-активными свойствами анионного характера. Из эрукового спирта получено также катионно-активный продукт типа Velan PF, обладающий импрегнационными свойствами.

Определены главные физические и химические свойства полученных продуктов и сопоставлены их потребительные свойства со свойствами образцов.

SUMMARY

In this work there are represented the results of experiments made with the view to obtain new extractions of the erucic acid. By condensing the chloranhydride of erucic acid with N methyltaurine, a product of type Igepon T was obtained; the reaction between chloranhydride of erucic acid and sarcosine resulted in giving a product of the Medialan A type. Products of the Gardinol CA type were obtained

by processing erucic alcohol with sulphuric acid. All these substances are qualified with surface activity of an anion character. From erucic alcohol was obtained, also a cation active product of the Velan PF type possessing impregnation qualities. The chief physical and chemical qualities of the obtained products were defined and their useful qualities were compared with the qualities of the models.

W. KRÓLIKOWSKI i H. NIEWIADOMSKI

Zależność konsystencji margaryny od składu osnowy tłuszczowej

STRESZCZENIE

Przepracowano szereg metod badania konsystencji tłuszczów i uznano, że metody penetrometryczne odpowiadają najlepiej celom praktycznym. Stwierdzono, iż konsystencja jest tym miększa, im większy jest udział procentowy składników niskotopliwych. Konsystencja osnów margaryny zawierającej olej kokosowy jest miększa i bardziej zbliżona do masła, aniżeli osnów i margaryny bezkokosowej z zawartością do 30% oleju ciekłego.

Praca niniejsza ma na celu opracowanie metody badania konsystencji tłuszczów utwardzonych, ich mieszanek oraz wyprodukowanej z nich margaryny i określenie zależności konsystencji tego produktu od składu osnowy tłuszczowej. Przez zastosowanie otrzymanych na tej drodze wyników margaryna mogłaby ulec polepszeniu upodabniając się pod względem konsystencji do dobrego masła uznanego za produkt porównawczy w naszej pracy.

Pod względem organoleptycznym fizycznymi cechami konsystencji ciał plastycznych, a więc i tłuszczów są: twardość, elastyczność, plastyczność, smarowność, gęstość, lepkość, zdolność zachowania kształtów itp. Wspomniane fizyczne właściwości ciał rozpatruje i ujmuje matematycznie specjalna gałąź fizyki zwana reologią (1) (nauką o płynięciu ciał).

METODY BADANIA KONSYSTENCJI TŁUSZCZÓW

W przemyśle stosuje się szeroko punkt topliwości tłuszczu jako wskaźnik dający pojęcie o jego konsystencji. Np. tłuszcze utwardzone są wytwarzane i sprzedawane zawsze na podstawie ich punktów topliwości mimo, że technolog i nabywca interesują się bardziej faktyczną ich konsystencją, o której temperatura topnienia nie daje właściwego pojęcia. Dlatego pomiary konsystencji tłuszczów nabierają dla przemysłu wielkiego znaczenia, a w związku z tym w dziedzinie tej zaproponowano wiele metod pomiarowych. Ogólnie rzecz można, że stosowane metody określenia konsystencji podzielić można na teoretyczne, praktyczne i mieszane.

Metody teoretyczne mają za zadanie podanie stałych fizycznych niezależnych od stosowanej aparatury. Do tej grupy zaliczyć należy trzy zasadnicze typy aparatów, a mianowicie: ciśnieniowe płytowe, wiskozymetry rotacyjne i wiskozymetry kapilarne.

Metoda ciśnieniowa — płytowa stosuje obserwację odkształceń kostki wykrojonej z badanego ciała umieszczonej między dwiema naciskającymi na nią płytami. Rejestracja wielkości odkształceń i czasu, w jakim one zachodzą w stosunku do przyłożonego nacisku, pozwala na wykreślenie krzywych odpowiadających jednostkom absolutnym. Metoda ta powszechnie stosowana dla badań materiałów budowlanych, metali lub mas plastycznych nie nadaje się dla tłuszczów ze względu na szeroki zakres ich konsystencji, który nie pozwala na sporządzenie potrzebnych próbek eksperymentalnych.

Wiskozymetry rotacyjne skonstruowane są w zasadzie z dwóch koncentrycznie ułożonych cylindrów, z których jeden jest napędzany. Przestrzeń między cylindrami napeł-

nia się badaną substancją. Obrót cylindra napędzanego przenoszony jest na skutek wiskozy ciała badanego na drugi cylinder, którego szybkość kątowna jest mierzona. W aparacie tym poddaje się pomiarom zawsze tę samą ilość substancji, co ma znaczenie przy badaniu ciał, których konsystencja przy danym ciśnieniu ulega zmianie z czasem (np. gdy ciało ulega stopniowej polimeryzacji). Tłuszcze posiadają wybitną tendencję do tworzenia powierzchni poślizgu, dookoła której skupia się ruch spowodowany przechodzącym zniekształceniem. W wypadku aparatu rotacyjnego wokół powierzchni poślizgu następuje zerwanie, a wyniki pomiarów są mylne. Dlatego też metoda ta nie znajduje tu zastosowania.

Aparaty kapilarne wg Söltofta (5) posiadają największe zalety, wprowadzenie bowiem coraz nowszej ilości badanego tłuszczu zapobiega w dużej mierze powstaniu powierzchni zerwania. W najnowszej i najbardziej obszernej monografii Söltofta dotyczącej konsystencji tłuszczów opisany jest aparat, w którym tłuszcz zostaje wypychany z okrągłego cylindra przez kapilarę za pomocą ciśnienia sprężonego powietrza. Ilości wagowe wypchniętego w jednostce czasu tłuszczu odnosi się do zastosowanych ciśnień, a potem sporządza krzywe konsystencji. Wyniki otrzymane tą metodą przez Söltofta przyjmowane są jako absolutne i cytowane w najnowszej literaturze dotyczącej tłuszczów.

Metody „praktyczne” mają na celu zbadanie odpowiednich właściwości substancji w warunkach możliwie zbliżonych do praktyki, lecz zmodyfikowanych tak, aby można było otrzymać wyniki dobrze powtarzalne, możliwie szybko i w sposób prosty. Należą tu przede wszystkim różnego rodzaju penetrometry. Zasadą penetrometru jest wgłębianie jakiegoś przedmiotu w masę tłuszczu. Wynikiem pomiaru jest najczęściej głębokość, którą osiągnął penetrujący przedmiot, przy czym cyfry wysokie wskazują na miękką konsystencję badanego ciała, niskie zaś na twardą. Jeżeli konsystencja jest bardzo miękka, wówczas opór substancji staje się tak mały, iż opadające ciało w dalszym ciągu przechodzi przez substancję na skutek siły grawitacji. Z tego powodu zasięg stosowania tej metody jest ograniczony. Ruch zagłębiającego się przedmiotu wywołany siłą grawitacji ustaje wcześniej lub później w zależności od jego kształtu i właściwości badanej substancji. Dlatego też rezultat pomiaru może być wyrażony bądź to jako głębokość ostateczna, do której ciało jest w stanie przeniknąć, bądź też jako głębokość, do której przenika ono w ciągu pewnego określonego czasu, lub wreszcie jako czas potrzebny do zanurzenia ciała na pewną określoną głębokość. Przy pomocy penetrometru wyraża się konsystencję w każdym z tych wypadków jedną jedyną cyfrą (liczbą konsystencji).

jednakże nie daje to dobrej charakterystyki tej cechy. Dlatego też starano się sporządzać wykres szybkości przenikania penetrującego ciała przy rozmaitych jego obciążeniach. Otrzymana jednakże w ten sposób krzywa jest nie tylko wyrazem właściwości badanej substancji, lecz zależy również w jakiś nieoświadczony sposób od stosowanej aparatury; stąd wyciągnięcie wniosków ogólnych nie daje się na tej drodze zrealizować. Tym niemniej różne metody penetrometryczne stosowane są dla badania konsystencji tłuszczu. Na terenie Związku Radzieckiego powszechnie stosowany jest penetrometr Osm. nina (4), w którym kostka badanego tłuszczu cięta jest poziomym drutem obciążonym ciężarkami. Konstrukcja aparatu Osminina jest znormalizowana w wymiarach. Ostatnio zastosowano w ZSRR ulepszoną modyfikację tego aparatu zwaną „twardometrem TK” (6).

Lexow (7) zastosował jako ciało penetrujące kulkę stalową spadającą z wysokości 50 mm na równą poziomą powierzchnię tłuszczu. Przy spadku powoduje ona okrągłe wgniecenie na powierzchni, którego promień jest proporcjonalny do konsystencji. Zasięg tej metody ograniczony jest do średnio twardych tłuszczów, w których średnica wgłębienia jest mniejsza od średnicy spadającej kulki. Przy tłuszczach bardzo twardych przekrój wgniecenia jest tak mały, iż przypadkowa nierówność powierzchni tłuszczu może być powodem znacznych błędów. Wynik pomiarów otrzymuje się tu w milimetrach średnicy wgniecenia. Zaletą metody jest szybkość wykonania nie wymagająca temperowania tłuszczu podczas badania.

Z licznych metod penetrometrycznych stosujących igły lub stożki najciekawszą i godną opisu wydaje się metoda mikropenetrometru Freyer'a (5 i 8), w której niewielka igła spada pod własnym ciężarem na powierzchnię badanego tłuszczu. Metodą ta została przyjęta po standaryzacji przez Feuge'a i Bailey'a przez amerykański przemysł olejarski (8). Zasięg stosowności tej metody jest nieco większy niż metody Lexow'a, nie ma bowiem obawy, aby igła nawet w przypadku miękkich tłuszczów kontynuowała swą drogę w głąb. Jednakże przy próbkach bardzo twardych zagłębienie igły wynoszące w przybliżeniu około 0,3 mm jest rzędu dokładności pomiarów. Wyniki podawane są w milimetrach zagłębienia igły. Zaletą tej jak i poprzedniej metody jest wielka szybkość nie wymagająca regulacji temperatury.

Istnieje też szereg innych odmian i typów penetrometrów, które jednak nie znalazły szerszego zastosowania przy badaniu konsystencji tłuszczu. Aparaty te działają na zasadach wyżej omówionych.

Mohr (9) chcąc uniknąć z jednej strony trudności pomiarowych związanych ze zjawiskiem powstawania powierzchni poślizgu i zerwania, a z drugiej zaś chcąc zbliżyć się do warunków praktyki, zastosował przy badaniu konsystencji masła metodykę różną od dotąd opisanej. Poddawał on prostokątne kostki masła badaniom na wygięcie pod własnym ciężarem i pod obciążeniem. W tych badaniach prostokątna kostka masła opierała się na końcach na dwóch wąskich płytkach opartych z kolei na dwóch ostrzach. Odległość wyginającego się środka kostki od podstawy aparatu była mierzona. Badano również za pomocą dynamometru odporność na przecinanie oraz smarowność, stosując aparat specjalnej konstrukcji. W aparacie tym, w ryńce z kostką masła poruszał się nóż o okrągło wygiętym ostrzu. Za pomocą dynamometru badano siłę potrzebną do rozsmarowania masła w cienkiej warstwie przez przeciągnięcie tego noża. Badania wymagały jednak pomieszczenia z temperaturą regulowaną z dokładnością do 0,1°C, gdyż zmiana jej o taką wartość powodowała różnicę wyników w wysokości około 20%.

Metody mieszane — jak to sama nazwa wskazuje — nie wchodzi do żadnej z wymienionych kategorii i posiadają właściwie małą wartość, z jednej strony jako nie związane rozważaniami teoretycznymi, a z drugiej strony jako nie odpowiadające warunkom praktyki. Do metod tych zaliczyć należy plastometri i konsystometrze, które mimo pretensji do przyrządów absolutnych nie dają jednak wyników o charakterze bezwzględnym. Tym niemniej są używane często jako dające bardziej pełną od penetrometrów charakterystykę badanych ciał w sposób stosunkowo szybki i reproduktywny.

METODYKA PRACY

Przystępując do rozwiązywania tematu podzielono w pierwszym rzędzie zamierzone prace na dwie grupy do-

świadczeń, a to na badania tłuszczów i ich mieszanek oraz gotowej margaryny. Ta druga grupa badań wydawała się szczególnie trudna z powodu braku kierzni laboratoryjnej oddającej warunki przemysłowe. Opieranie się zaś na margarynie fabrycznej wprowadziłoby nowe zmienne parametry.

Konsystencja margaryny zależna jest w bardzo znacznej mierze od konsystencji osnowy tłuszczowej, niemniej jednak zależy również od procentowej zawartości wody, typu emulsji, stopnia zemulgowania, stopnia „dojrzenia” oraz jej obróbki mechanicznej. Dodatkowe te parametry są bardzo trudne do standaryzowania w warunkach przemysłowych, w związku z czym należało obawiać się, czy zmierzona konsystencja będzie wynikiem składu osnowy, czy też przypadkowego doboru wspomnianych parametrów. Dlatego też badania konsystencji surowców tłuszczowych i ich mieszanek przeprowadzono jako pierwsze poświęcając im większość czasu. W pracy tej starano się uwypuklić wpływ różnych surowców na konsystencję mieszanek tłuszczowych odnosząc wyniki do warunków praktycznych. Równocześnie dla porównania przeprowadzono odpowiednie badania masła i jego osnowy tłuszczowej, przy czym przyjmowano je za wzorcowe. W okresie prac wstępnych podjęto próby opracowania odpowiedniej metody badania konsystencji dającej możliwie dokładne i powtarzalne wyniki.

Badania konsystencji tłuszczów przeprowadzono za pomocą dwóch przyrządów, a to za pomocą konsystometru Höpplera (3) i penetrometru Richardsona — Holdego (znormalizowanego) (10).

Przy użyciu konsystometru Höpplera wykonano dla olejów utwardzonych, margaryny, masła i jego tłuszczu pomiary w temperaturze 11, 15 i 20°C. W czasie tych prób posługiwano się dwoma aparatami przeprowadzając pomiary w identycznych warunkach. W wyniku tych doświadczeń stwierdzono, iż ruch kulki poprzez tłuszcz przy stałym obciążeniu nie jest jednostajny. Podobne nieregularności w jej ruchu obserwowano na tym przyrządzie także Söltoft. Wyniki otrzymane na tym samym aparacie okazały się niepowtarzalne, a uzyskane na dwóch aparatach różniły się bardzo znacznie. Dla przykładu podajemy, iż dla oleju rzepakowego utwardzonego do temperatury topnienia 35°C we wszystkich próbach obserwowano długi okres, w którym mimo zwiększenia obciążenia, ruch kulki był minimalny i szybkość jego wynosiła kilka setnych milimetra na minutę. W pewnym momencie niewielkie zwiększenie obciążenia powodowało wzrost tej szybkości do wielkości 1—2 cm/sek. Moment ten nazwaliśmy punktem zerwania. Szybkość ruchu kulki w tym punkcie jest tak wielka, iż z trudem udaje się uchwycić ją na stoperze, z tym zgodza się również konstruktor aparatu, to jest Höppler, mówiąc w swej broszurce (3), iż ten obszar pomiarów może być badany z wielką trudnością. Np. w jednej z prób przy obciążeniu 17 kg/cm² licznik w czasie 0,7 sek wykonał 5 obrotów, co odpowiada przesunięciu kulki o 5 mm.

Uzyskiwane dla kilku próbek jednakowego tłuszczu punkty zerwania nie pokrywały się. Tak np. w jednym wypadku punkt zerwania uzyskano przy ciśnieniu 13 kg/cm², zaś w drugim 17 kg/cm². Różnica 4 kg/cm² jest bardzo znaczna. Gdy z chwilą osiągnięcia punktu zerwania zaaretowano kulkę i rozpoczęto obserwację ruchu po progresywnym jej odciążaniu, wówczas okazało się, iż te wielkie szybkości zostały zachowane, choć zdjęto wiele kilogramów obciążenia. Na skutek tego mimo przeprowadzenia kilkudziesięciu prób z tłuszczami utwardzonymi, wobec stałej nieregularności w ramach jednego pomiaru i rozbieżności między pomiarami równoległymi nie udało się wykreślić krzywych konsystencji, a nawet przyjąć obciążenia zerwania jako danych charakterystycznych dla tych tłuszczów.

Podczas badania tą metodą margaryny, masła i jego tłuszczu stwierdziliśmy nieco większą zgodność wyników w ramach różnych prób i większą regularność dla jednej próby. Otrzymane cyfry pozwoliły sporządzić odnośne wykresy konsystencji (rys. 1 i 2).

Jak z nich widać, dane otrzymane dla masła wykazały lepszą zgodność niż dla margaryny, gdzie trzy krzywe odpowiadające trzem pomiarom jednej próby różniły się zarówno kształtem jak i położeniem. Dla osnowy przytoczonej margaryny wykres nie dał się sporządzić.

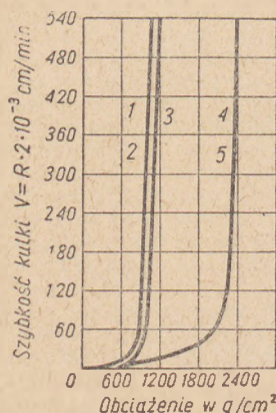
Krzywe te otrzymano w temperaturze 15°C. Ciśnienia zerwania w tych próbkach wynosiły:

dla masła około 0,800 kg/cm²,
dla osnowy masła 2,100 — 2,200 kg/cm²,
dla margaryny 0,950 — 1,050 kg/cm².

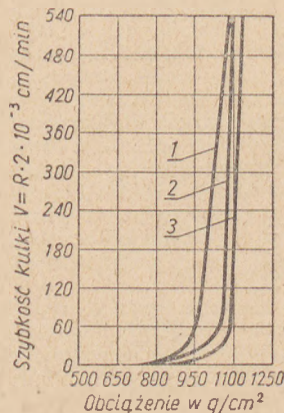
a zatem różnice między masłem a margaryną produkcyjną były nieznaczne, ta ostatnia była jednakże nieco twardsza.

Omawiane nieregularności, brak powtarzalności wyników, niezwykle czasochłonność i trudności techniczne metodyki oraz fakt, iż pomiary nie wyrażają się w jednostkach bezwzględnych skłoniły nas do zarzucenia stosowania konsystometriza Höpplera w dalszych badaniach i opracowania metody dającej wyniki bardziej powtarzalne i szybkiej, a więc dostosowanej do celów praktycznych. Metodą tą okazała się penetrometria.

W tej drugiej metodzie zastosowano penetrometr Richardsona — Holdego ze spadającym stożkiem o znormalizowanych wymiarach (10). Dla badań penetrometrycznych



Rys. 1. Zależność szybkości kulki w aparacie Höpplera od obciążenia. Krzywe: 1, 2, 3 — dla masła, 4, 5 — dla tłuszczu masła



Rys. 2. Zależność szybkości kulki w aparacie Höpplera od obciążenia. Krzywe: 1, 2, 3 — dla trzech próbek jednej margaryny

próbki tłuszczów utwardzonych w stanie roztopionym wlewane były do krystalizatorów szklanych lub metalowych o $\varnothing$ 5 cm i wysokości 3 cm. Masło i margaryna były do tych naczynek upychane łopatką porcelanową, przy czym uważano, aby nie pozostawały przestrzenie puste. Napelnione krystalizatory wstawiano na 30 minut do sniegu, po czym termostatowano w ultratermostacie Höpplera w czasie 3 godzin w temperaturze badania. W czasie pomiaru ostrzem stożka penetrometru nakłuwano powierzchnię tłuszczu w 6-ciu miejscach, a mianowicie: w środku i dookoła środka wieniec w odległości ca 1,5 cm od ścian naczynia. Zauważono bowiem podczas krzepnięcia tłuszczu powstawanie struktury koncentrycznej, to znaczy że bliżej ścian krzepły wydzielając się składniki wyżej-topliwe o większej twardości, w środku zaś znajdowały się części bardziej miękkie. Występowanie pierścienia szerokości 1,5 cm dookoła obwodu i różnego odeń „rdzenia” w środku naczynia, widoczne było gołym okiem. Z tego powodu dla zachowania przeciętności wyników nakłuwano powierzchnię tłuszczu na granicy tych dwóch obszarów. Podczas wszystkich pomiarów zachowano dokładnie wymienione warunki.

Powtarzalność wyników zbadano na skrajnie różniących się surowcach. Użyto więc: jako tłuszczu miękkiego — oleju kokosowego o temp. top. 23°C, jako średnio twardego oleju rzepakowego o temp. top. 30,7°C, jako twardego — oleju rzepakowego o temp. top. 38,2°C. Dla zbadania stosunku w odniesieniu do emulsji tłuszczowo-wodnej użyto masła.

Badania przeprowadzono w temperaturze 15°C. Wyniki typowe zestawiono w tablicy 1 i 2.

Jak wynika z przytoczonych danych, rozrzut dla tłuszczów wahał się w granicach 10—25% wartości średniej odpowiedniego pomiaru. Dla emulsji tłuszczowo-wodnej był nieco wyższy i wynosił około 25% tej wartości. Po określeniu rozrzutu wyników przystąpiono do badania poszczególnych surowców.

Badanie penetrometryczne podstawowych olejów używanych przy produkcji margaryny przeprowadzono w temperaturze 15 i 20°C. Wymienione oleje były utwardzone do różnych temperatur topnienia. Jeżeli ilość pomiarów na to pozwalała, sporządzono wykresy. Wyniki zestawione są w tablicach 3, 4, 5 i 6.

Jak widać z przytoczonych tablic, konsystencja badanych surowców margarynowych zmienia się tak w zależności od temperatury badania, jak i temperatury topnienia, do której olej był utwardzony.

Zmiany konsystencji tłuszczu zależne od temperatury, w jakiej ten tłuszcz się znajduje, dają pojęcie o temperaturowym zakresie konsystencji. Dla lepszego unaocznienia tych zmian wprowadziliśmy — na wzór radzieckiego indeksu konsystencji (4) — współczynnik temperaturowy konsystencji oznaczony symbolem K_{AT} . Współczynnik ten jest różnicą penetrometrycznych liczb konsystencji otrzymanych przy temperaturze tłuszczu 15 i 20°C i wyrażoną w procentach liczby konsystencji przy temperaturze 15°C.

Współczynnik ten otrzymuje się następująco:

liczba konsystencji w 20°C — liczba konsystencji w 15°C = ΔK

$$K_{AT} = \frac{\Delta K}{\text{liczba konsystencji przy } 15^{\circ}\text{C}} \cdot 100$$

Im wartość liczbową K_{AT} jest większa, tym stopień zmian jest większy. Tablica 7 pokazuje wartości współczynników K_{AT} badanych surowców tłuszczowych.

Tablica 1
Rozrzut wyników penetrometrycznych w jednej próbie (nakłucia wykonane w jednym naczyniu)

Tłuszcz	Wskazania penetrometru w mm						Różnica max.
Miękki	6,5	7,3	6,9	7,4	8,5		2
Średnio-twardy	4,0	4,0	4,0	3,9	4,0		0,1
Twardy	1,6	1,6	1,7	1,5	1,7	1,7	0,2
Emulsja	13,1	13,1	14,1	14,6	14,0	14,6	0,7

Tablica 2
Rozrzut wyników odnośnie różnych próbek (nakłucia wykonane w różnych naczyniach dla tego samego tłuszczu)

Tłuszcz	Wskazania penetrometru w mm						Różnica max.
Miękki	7,0	7,3	7,3	7,6	7,6		0,6
Średnio-twardy	4,2	4,0	4,3	3,3	3,7		0,6
Twardy	1,5	1,4	1,4	1,3	1,4		0,2
Emulsja	12,0	13,2	13,9	13,0	14,8	15,0	3,3

Tablica 3
Wyniki pomiarów penetrometrycznych salomasu o temp. topn. 33,4°C

Temp. pom. °C	Wskazania penetrometru w mm zagłębienia							Wart. śred.
	Poszczególne pomiary							
15	4,5	4,0	4,2	4,1	4,3			4,22
20	4,4	4,9	5,2	5,7	5,3	5,7		5,2

Tablica 4
Wyniki pomiarów penetrometrycznych oleju kokosowego o temp. topn. 23°C

Temp. pom. °C	Wskazania penetrometru w mm zagłębienia						Wart. średn.
	Poszczególne pomiary						
15	6,5	7,3	6,9	7,4	8,5		7,3
20	12,1	11,7	11,9	12,1			11,7

Tablica 5

Wyniki pomiarów penetrometrycznych oleju rzepakowego utwardzonego do różnych temperatur topnienia

Temp. topnienia:	33,7 °C	34,0 °C	33,2 °C
Temp. pomiarów °C	wskazania penetrometru w mm		
15	4,0	2,1	1,6
	4,0	2,6	1,6
	4,0	2,9	1,7
	3,9	3,0	1,5
	4,0	2,3	1,7
20		2,5	1,7
			1,6
	4,0		
	5,0	3,2	2,0
	4,9	3,0	1,9
Wartość średnia:	5,1	2,9	1,9
	5,4	2,3	2,0
		3,5	1,9
		2,8	1,8
Wartość średnia:	5,1	2,95	1,95

Tablica 6

Wyniki pomiarów penetrometrycznych oleju arachidowego utwardzonego do różnych temperatur topnienia

Temp. topnienia:	29,4 °C	34,4 °C	37,8 °C
Temp. pomiarów °C	Wskazania penetrometru w mm zagłębienia		
15	6,3	1,8	1,4
	7,6	2,0	1,5
	7,0	2,0	1,3
	7,4	2,2	1,35
	7,2	2,1	1,4
	6,4		
	6,5		
	7,0		
20	6,9	2,05	1,4
	9,0	2,3	1,9
	9,4	2,2	1,5
	9,3	2,0	1,6
	9,7	2,5	1,8
Wartość średnia:	9,5	3,0	1,9

Tablica 7

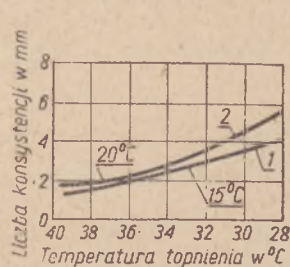
Wartości współczynników temperaturowych konsystencji surowców tłuszczowych

Surowiec	Temp. topn. °C	K Δ T
Salomas	33,4	23,2
Olej kokosowy	23,0	60,2
Olej rzepakowy utwardzony	33,7	27,5
" " "	34,0	9,25
" " "	33,2	19,6
Olej arachidowy utwardzony	29,4	35,6
" " "	34,4	17,0
" " "	37,8	25,0

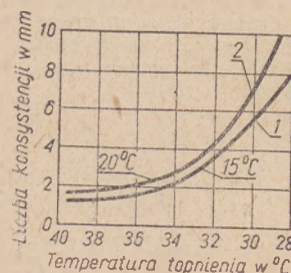
Jak widać z powyższej tablicy, wartość omawianego współczynnika jest większa w olejach niżej utwardzonych. Przy wyższym utwardzeniu współczynnik ten jest niższy, zatem zmiany konsystencji są mniejsze. Ciekawe jest jednakże, że przy stosunkowo wysokim utwardzeniu (ok. 38 °C

punkt topnienia) wartość jego znów wzrasta i to tak dla oleju rzepakowego, jak i arachidowego. Porównując KΔT oleju rzepakowego, salomasu i oleju arachidowego utwardzonego do bardzo zbliżonych temperatur topnienia (34, 33,4 i 34,4 °C) widzi się, iż olej rzepakowy wykazał najmniejszą wartość tego współczynnika. Należy tu zwrócić jednak uwagę, iż na wielkość tę wpływa poza gatunkiem oleju i stopniem jego utwardzenia również selektywność tego procesu.

Zmienność konsystencji w zależności od temperatury topnienia, do jakiej olej został utwardzony, pokazuje rys. 3 i 4. Również i z tych przytoczonych wykresów widać, że dla olejów niżej utwardzonych występuje większa temperaturowa zmienność konsystencji.



Rys. 3. Zależność konsystencji oleju rzepakowego od temperatury pomiaru i temperatury topnienia



Rys. 4. Zależność konsystencji oleju arachidowego od temperatury pomiaru i temperatury topnienia

Z wykresów tych łatwo zauważyć, iż tak dla oleju rzepakowego, jak i arachidowego utwardzenie powyżej 36–37 °C nie powoduje dużego efektu podwyższenia konsystencji, bowiem w tym obszarze krzywe tak przy 15 jak i 20 °C zaczynają biec prawie równolegle do osi temperatur topnienia. Natomiast w dół poczynszy od temperatury topnienia około 31–30 °C krzywe te wznoszą się wybitnie, co wiąże się ze znacznym obniżeniem konsystencji. Ten efekt jest kilkakrotnie wyraźniejszy dla oleju arachidowego niż rzepakowego. Wniosków tych nie można jednak uogólniać, gdyż nie zostały zbadane liczniejsze partie tych olejów. Być może, iż szczególnie wyraźnie ujawnił się tu wpływ sposobu utwardzania, ponieważ jego selektywność posiada tu duże znaczenie (Zajcev) (11).

Po zbadaniu poszczególnych surowców przeszliśmy do badania mieszanek tłuszczowych. Rozpatrzyliśmy tu wpływ na konsystencję ilości oleju ciekłego i oleju kokosowego, oraz wpływ różnego składu mieszanek tłuszczów utwardzonych. Dla przygotowania mieszanek tłuszczowych, które posiadałyby żądany przez nas punkt topnienia, posługiwano się wzorem stosowanym do tego celu w krajowej praktyce przemysłowej.

Według tego sformułowania temperatura topnienia mieszanek tłuszczów jest w przybliżeniu średnią arytmetyczną temperatur topnienia poszczególnych jej składników. Matematycznie da się to wyrazić następująco:

$$T_{top.} = \frac{A \cdot \% A + T_{top.} B + T_{top.} C}{100}$$

= temperatura topnienia mieszanek

Temperaturę topnienia oleju ciekłego przyjmuje nasz prześmyśl 1,4 °C dla rzepakowego i 1,6 °C dla sojowego.

W wypadku konieczności wykonania mieszanek trójskładnikowej, która miałaby mieć określoną temperaturę topnienia, posługiwano się układem dwu równań z dwoma niewiadomymi przy dowolnym założeniu jednego składnika.

Układ takich równań jest prosty i wygląda jak niżej:

$$\frac{t_x \cdot X + t_y \cdot Y + t_a \cdot a}{100} = T_{\Sigma}$$

$$X + Y + a = 100$$

gdzie: t_x , t_y , t_a i T_{Σ} są znanymi temperaturami topnienia, a — % składnika trzeciego dowolnie założonego, X i Y — % składników szukanych.

Z równania drugiego wyznaczony był X , po czym wstawiano go do równania pierwszego, według którego znajdowano wartość Y . Po znalezieniu Y wstawiano jego wartość w równanie 2 i znajdowano wartość X . Otrzymane wyniki sprawdzano.

Podczas stosowania tej metody przeliczania średniej temperatury topnienia mieszanki tłuszczów widzieliśmy, iż za jej pomocą nie otrzymamy wyników pokrywających się z rzeczywistością, bowiem temperatura topnienia mieszanki tłuszczów nie jest wartością addytywną. Sposób ten zastosowaliśmy między innymi w celu konkretnego sprawdzenia, w jakim stopniu popełnia się niedokładność przy zestawianiu osnowy margarynowej i w jakim stosunku niedokładność ta stać będzie do rzeczywistej konsystencji danej osnowy.

Wszystkie omawiane niżej mieszanki badane były w temperaturze 15°C. W pierwszym rzędzie wykonano mieszanki z oleju rzepakowego o temp. top. 34°C i z sałomasu o temp. top. 33,4°C, w których temperaturę topnienia obniżano w jednym wypadku ciekłym olejem rzepakowym, w drugim zaś tłuszczem kokosowym o temp. top. 23°C. Skład przygotowanych w ten sposób mieszanek i wyniki ich penetrometrycznego badania zestawione są w tablicy 8 i 9.

Tablica 8

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. topn. obl. °C	Temp. topn. czł. °C	Wskaźania penetrometru w mm							Śred- nio
				Poszczególne pomiar							
A	7,5	22,0	31,8								4,26
B	86,0			4,5	4,4	4,2	4,0	4,5	4,0		
C	6,6										
A	7,0	32,0	32,3								3,4
B	75,6			4,2	3,0	3,1	3,0	3,3	3,3		
C	17,4			3,4							
A	7,0	32,0	31,5								3,6
B	67,2			3,5	3,6	3,5	4,0	3,8	3,5		
C	25,8			2,5							
A	6,8	32,0	32,0								3,5
B	60,6			3,6	3,5	3,5	3,5	3,6			
C	32,6										
A	5,6	32,0	31,7								3,8
B	55,8			4,0	3,9	3,5	3,5	4,0	3,7		
C	38,6			2,8							

A — olej rzepakowy ciekły

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. top. 34°C

C — sałomas o temp. top. 33,4°C

Tablica 9

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. topn. obl. °C	Temp. topn. ozn. °C	Wskaźania penetrometru w mm						Śred- nio
				Poszczególne pomiary						
A	22,0	33,0	32,2	4,6	4,7	4,1	4,4	5,1	4,5	4,6
B	75,1									
C	2 9									
A	21,9	32,0	31,8	5,6	4,6	4,5	5,2	4,3		4,8
B	72,5									
C	5,6									
A	21,0	32,0	32,1	5,3	5,0	5,3	5,0	4,9		5,1
B	68,5									
C	10,5									

A — olej kokosowy o temp. topn. 23°C

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. top. 34°C

C — sałomas o temp. top. 33,4°C

Jak widać z tablicy 8 i 9, badania penetrometryczne nie wykazały związku między konsystencją i procentową zawartością oleju rzepakowego utwardzonego oraz sałomasu przy stałej ilości składnika ciekłego lub tłuszczu kokosowego, bowiem liczby konsystencji były w przybliżeniu jed-

nakowe. Mieszanki ze składnikiem ciekłym przy tej samej w przybliżeniu rzeczywistej temperaturze topnienia wykazywały konsystencję wyższą (twardszą), wynoszącą około 4 w przeciwieństwie do mieszanek z tłuszczem kokosowym, które posiadały konsystencję niższą, bo około 5. Małe zmiany temperatury topnienia nie wpływały na wielkość liczby konsystencji.

Jako następną serię sporządzono mieszanki olejów utwardzonych rzepakowego i arachidowego w różnych ilościach z dodatkiem dla jednej grupy oleju rzepakowego ciekłego, dla drugiej tłuszczu kokosowego. Temperatury topnienia tych mieszanek wynosiły jak i poprzednich 32°C, temperatura badania 15°C, a więc wyniki były porównywalne. Dane liczbowe dla tych mieszanek zestawione są w tablicach 10 i 11.

Jak widać z tablicy 10, zawartość oleju arachidowego nie wpływała w znaczniejszy sposób na konsystencję mieszanki. Zawartość tego oleju wynosząca 6,6% odpowiada liczbie konsystencji 4,95, zaś 37,8% liczbie 5,62. Mając na

Tablica 10

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. topn. obl. °C	Temp. topn. ozn. °C	Wskaźania penetrometru w mm						Średnio
				Poszczególne pomiary						
A	7,3									
B	85,6	32,0	32,3	4,7	5,0	5,0	5,2	5,0		4,95
C	6,6									
A	7,8									
B	74,3	32,0	33,2	5,9	4,5	6,0	5,2	4,8	5,2	5,14
C	17,4									
A	8,0									
B	66,5	32,0	32,7	5,3	5,2	5,3	4,7	5,6	5,6	5,3
C	25,5									
A	7,9									
B	60,2	32,0	32,6	4,5	4,6	5,2	5,2	5,7		5,4
C	32,0									
A	7,6									
B	54,6	32,0	32,6	5,5	5,6	5,2	5,5	5,1	5,5	5,6
C	37,8									

A — olej rzepakowy ciekły

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. top. 34°C

C — olej arachidowy utwardzony o temp. top. 34,4°C

Tablica 11

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. topn. obl. 'C	Temp. topn. ozn. 'C	Wskaźania penetrometru w mm							Sred nio
				Poszczególne pomiary							
A	23,1	32,0	32,2	6,0 6,0 6,0 6,5 6,6 6,8							6,3
B	74,0										
C	2,9										
A	24,0	32,0	31,6	6,3 6,3 6,3 6,4 6,0 6,8							6,3
B	73,6										
C	5,4										
A	22,2	32,0	32,1	7,1 6,6 6,5 6,8 6,8 7,4							6,8
B	67,4										
C	10,4										

A — olej kokosowy o temp. topn. 23°C

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. topn. 34°C

C — olej arachidowy utwardzony o temp. topn. 34,4°C

uwadze dużą różnicę zawartości można określić, że obniżenie konsystencji od 4,95 do 5,62 jest niewielkie.

W tablicy 11 ten obniżający wpływ jest ledwo dostrzegalny, bowiem obniżenie konsystencji z 6,3 na 6,8 jest znikome i leży w granicach błędu doświadczenia. Można więc

powiedzieć, że w przybliżeniu pięciokrotny wzrost zawartości oleju arachidowego obniża konsystencję mieszanki o 0,5 jednostek. Tak jak i w poprzednich mieszankach uwiadcza się tu wpływ zmniejszający tłuszczu kokosowego. Konsystencja osnów z olejem rzepakowym ciekłym przy tej samej temperaturze topnienia jest o jednostkę wyższa niż z olejem kokosowym.

Omawiane powyżej mieszanki tłuszczów posiadały przy różnych zawartościach poszczególnych olejów utwardzonych jednakową w przybliżeniu ilość składnika obniżającego temperaturę topnienia, a więc oleju ciekłego lub kokosowego. W następnych mieszankach procent wymienionych tłuszczów niskotopliwych będzie różny.

Tablice 12 i 13 podają zestawienia wyników dla mieszanek, w których występuje olej rzepakowy ciekły lub kokosowy, olej rzepakowy utwardzony i sałomas. Temperatury topnienia tych mieszanek liczone były na 26, 29, 32 i 35°C.

Tablica 12

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. topn. obl. °C	Temp. topn. ozn. °C	Wskaźania penetrometru w mm							Sred- nio
				Poszczególne pomiary							
A	26,0	26,0	32,2	6,4	5,2	6,0	6,5	5,8	5,7	6,9	
B	55,6										
C	18,6										
A	17,4	29,0	31,9	5,5	5,2	5,4	5,2	4,5	5,2	5,1	
B	62,0										
C	20,6										
A	7,8	32,0	32,0	5,0	5,0	4,5	4,4	4,5	3,9	4,7	
B	69,2										
C	23,0										
A	5,6	35,0	35,3	2,5	2,0	1,9	2,0	1,7	2,2	2,0	
B	53,9										
C	35,5										

A — olej rzepakowy ciekły

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. topl. 34°C

C — sałomas o temp. topl. 33,4°C

Tablica 13

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. topn. obl. 'C	Temp. topn. ozn. 'C	Wskaźania penetrometru w mm								
				Poszczególne pomiary								Sred- nio
A	74,1											
B	19,9	26,0	26,3	5,5	4,5	4,2	5,0	5,0				4,8
C	6,0											
A	43,2											
B	33,1	29,0	28,7	6,0	5,8	5,0	4,7	6,4	6,3			5,8
C	11,7											
A	22,6											
B	59,6	32,0	31,5	6,2	5,0	6,1	5,5	6,0	5,0			5,8
C	17,8											
A	10,3											
B	55,2	35,0	34,7	2,8	2,4	2,9	2,5	3,0	2,9			2,7
C	34,5											

A — olej kokosowy o temp. topl. 23°C

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. topl. 34°C

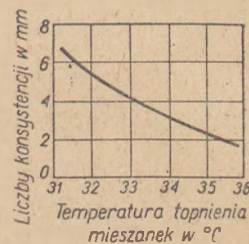
C — sałomas o temp. topl. 34,4°C

Jak wynika z danych zestawionych w tablicy 12, konsystencja mieszanki była tym wyższa (twardsza), im mniej w niej było ciekłego oleju. Temperatury topnienia mieszanek o zawartości ponad 14% oleju rzepakowego, oznaczone eksperymentalnie różniły się znacznie od obliczonych, tak że praktycznie tylko pierwsze trzy mieszanki posiadały w przybliżeniu jednakową temperaturę topnienia równą około 32°C. Dane tablicy 12 zobrażone są na rys. 5 i 6.

Z wykresu na rys. 5 widać wyraźnie, iż konsystencja jest odwrotnie proporcjonalna do procentowej zawartości ciekłego oleju. Druga krzywa na tym wykresie pokazuje zmienność temperatury topnienia mieszanki również w zależności od zawartości tegoż oleju. Wykres na rys. 6 wykazuje, iż konsystencja nie jest wyraźnie proporcjonalna do zmian temperatury topnienia mieszanki, aczkolwiek dla najwyższej temperatury topnienia jest ona też najwyższa.



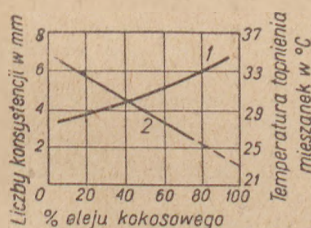
Rys. 5. Krzywa 1 — zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od zawartości oleju ciekłego (rzepakowego), krzywa 2 — zależność temperatury topnienia mieszanek tłuszczowych od zawartości oleju ciekłego (rzepakowego)



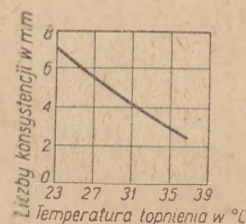
Rys. 6. Zależność konsystencji od temperatury topnienia mieszanek tłuszczowych

Również ogólnie biorąc odwrotnie proporcjonalna do zawartości oleju kokosowego jest konsystencja osnów zestawionych w tablicy 13, także temp. topl. jest do niej odwrotnie proporcjonalna, co potwierdza krzywa 2 na rys. 7.

Wykres na rys. 8 przedstawia konsystencję jako funkcję temperatury topnienia mieszanek. Tak jak i na wykresie na rys. 5 zależność jest tu ogólnie biorąc wprost proporcjonalna. W przeciwieństwie do mieszanek z zawartością oleju ciekłego nie zaobserwowano dla mieszanek z tłuszczem kokosowym widocznych różnic między temperaturą topnienia obliczoną i oznaczoną. Tablice 14, 15 i 16 zestawiają dane otrzymane dla mieszanek o składzie: olej rzepakowy ciekły, olej rzepakowy utwardzony, olej kokosowy, posiadających różne temperatury topnienia.



Rys. 7. Krzywa 1 — zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od zawartości oleju kokosowego, krzywa 2 — zależność temperatury topnienia mieszanek tłuszczowych od zawartości oleju kokosowego



Rys. 8. Zależność konsystencji od temperatury topnienia mieszanek tłuszczowych

Z tablic tych a zwłaszcza z 14 i 16 wynika wyraźnie, iż konsystencja jest tym wyższa, im więcej jest w mieszanke oleju rzepakowego utwardzonego. Zmiana zawartości tego oleju w mieszankach zestawionych w tablicy 14 z 50,7% do 82,9% podniosła konsystencję z 6,2 do 4,0, a więc o około 2 jednostki. W tablicy 15 zmiana ta wynosi od 5,6 do 5,0 przy zmianie zawartości oleju utwardzonego o 12%. W tablicy 16 zwiększenie ilości oleju rzepakowego utwardzonego o 9% podniosło konsystencję o około 0,5 jednostki.

W celu uwypuklenia różnic wpływu oleju kokosowego i ciekłego oleju rzepakowego wykonano mieszanki dwuskładnikowe z olejem rzepakowym utwardzonym, ciekłym i tłuszczem kokosowym. Dane otrzymane dla tych mieszanek zestawione są w tablicach 17 i 18.

Zestawione w tablicy 17 oznaczone temperatury topnienia różnią się bardzo znacznie od temperatur obliczonych, zwłaszcza dla mieszanek o zawartości ponad 10% ciekłego oleju. W mieszankach z tłuszczem kokosowym (tablica 18) różnic tych nie zaobserwowano. Z danych liczbowych wymienionych tablic sporządzono wykresy nr 9, 10, 11 i 12.

Na wykresie (rys. 9) krzywa 1 przedstawia konsystencję jako funkcję procentowej zawartości oleju ciekłego (rzepakowego). Krzywa ta ma charakter paraboliczny, przy czym dla mieszanek o zawartości około 35% oleju ciekłego odgina się prawie pionowo od osi składów przyjmując bieg

Tablica 14

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. topn. obl. °C	Temp. topn. ozn. °C	Wskazania penetrometru w mm							Sred- nio			
				Pszczególne pomiary										
A B C	5,0 50,7 44,3	28,0	33,0	6,6 5,8 5,6 6,4 7,4 7,4							6,2			
A B C	8,0 56,0 36,0			28,0	33,3	7,2 6,4 6,2 7,0 7,9							6,9	
A B C	10,0 74,7 15,3					28,0	33,8	6,0 6,0 6,0 6,1						
A B C	12,0 78,0 10,0	28,0	33,5					5,9 6,9 6,5 6,9 6,8						
A B C	15,0 83,0 2,0			28,0	32,2			3,5 4,3 4,4 4,2 3,9 3,8						

A — olej rzepakowy ciekły

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. topn. 34 °C

C — olej kokosowy o temp. topn. 23 °C.

Tablica 15

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. topn. obl. °C	Temp. topn. ozn. °C	Wskazania penetrometru w mm						
				Pszczególne pomiary						
A	5,0	33,0	33,2	6,3	6,2	6,1	6,0	5,4	6,3	5,6
B	68,0									
C	27,0									
A	8,0	33,0	33,1	5,6	5,8	5,8	5,8	5,7		5,8
B	73,0									
C	19,0									
A	10,0	33,0	33,1	5,6	4,9	5,4	4,2	4,9	4,2	4,9
B	76,4									
C	13,6									
A	12,0	33,0	33,5	5,1	5,0	4,9	5,1	5,1	4,9	5,0
B	80,0									
C	8,0									

A — olej rzepakowy ciekły

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. topn. 34 °C

C — olej kokosowy o temp. topn. 23 °C.

Tablica 16

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

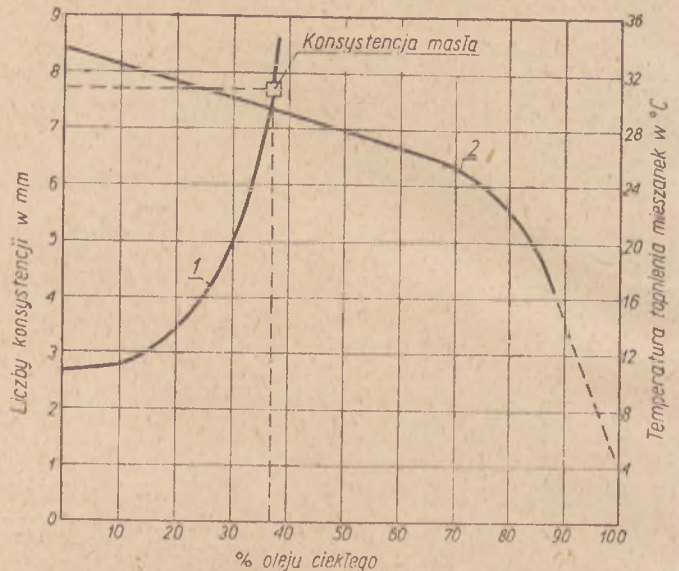
Skład	%	Temp. topn. obl. °C	Temp. toon. ozn. °C	Wskazania penetrometru w mm							Sred nio
				Poszczególne pomiary							
A	3,0	32,0	31,5	4,7	4,5	4,6	4,6	4,8	4,3	4,5	
B	80,4										
C	16,6										
A	5,0	32,0	33,0	4,5	3,7	3,8	4,2	4,3	4,0	4,1	
B	84,0										
C	11,0										
A	8,0	32,0	32,6	4,3	3,4	3,6	3,4	3,8	3,7	3,7	
B	89,4										
C	2,6										

A — olej rzepakowy ciekły

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. topn. 34 °C

C — olej kokosowy o temp. topn. 23 °C.

prawie równoległy do osi liczb konsystencji. Małe zwiększenie ilości ciekłego oleju powoduje od tego momentu bardzo znaczne obniżenie konsystencji, podczas gdy zmniejszenie tej zawartości nie pociąga za sobą wielkiego



Rys. 9. Krzywa 1 — zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od zawartości oleju ciekłego, krzywa 2 — zależność temperatury topnienia mieszanek tłuszczowych od zawartości oleju ciekłego

stwardnienia mieszanki. Na wykresie na rys. 10 naniesiono zależności konsystencji od temperatury topnienia mieszanki (krzywa 2) w porównaniu z omawianą wyżej zależnością od składu procentowego (krzywa 1). Jak pokazuje krzywa 2, konsystencja zmienia się znacznie w obszarze niskich temperatur topnienia, podczas gdy począwszy od 30 °C przybiera ona charakter równoległej do osi tych temperatur.

Tablica 17

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

Skład	%	Temp. top.		Wskazania penetrometru w mm						
		obl. °C	ozn. °C	Poszczególne pomiary						Srednio
A B	35,6 64,4	23,0	23,5	7,5	5,5	6,2	6,0	6,3	6,3	0,4
A B	26,8 73,2	26,0	30,6	5,5	4,2	3,6	3,6	4,0	3,7	4,0
A B	17,5 82,5	23,0	30,9	3,0	3,9	2,6	2,8	3,0	3,2	3,0

A — olej rzepakowy ciekły

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. topn. 34 °C

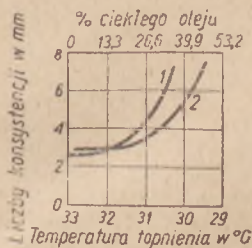
Tablica 18

Zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od ich składu

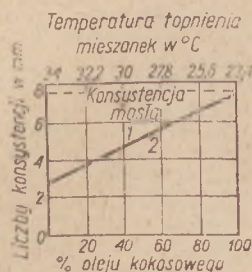
Skład	%	Temp. top.		Wskazania penetrometru w mm					
		obl. °C	ozn. °C	Poszczególne pomiary					
C	100,0	—	23,0	6,5	7,3	6,9	7,4	8,5	7,3
B	25,0	26,0	25,7	5,5	5,8	5,6	6,3	6,8	6,8
C	75,0								
B	50,0	29,0	28,5	6,2	5,0	4,4	4,9	5,6	5,3
C	50,0								
B	75,0	32,0	31,2	4,6	4,5	3,6	3,8	3,7	3,7
C	25,0								

B — olej rzepakowy utwardzony o temp. topn. 34 °C

Rys. 11 przedstawia dwie zależności dla mieszanek z olejem kokosowym, a to: konsystencję jako funkcję procentowej zawartości tłuszczu kokosowego, oraz konsystencję jako funkcję temperatury topnienia mieszanek. Obie zależności są tu prostoliniowe, przy czym jednostki i skale tak dobrano, iż obie stanowią jedną prostą.



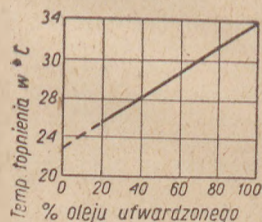
Rys. 10. Krzywa 1 — zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od zawartości ciekłego oleju rzepakowego, krzywa 2 — zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od temperatury topnienia



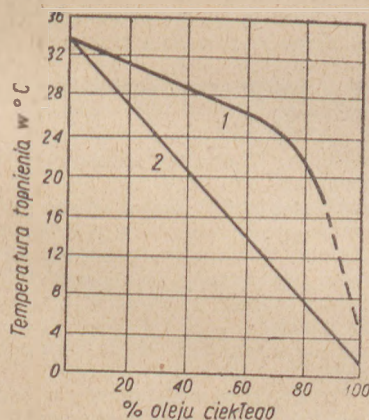
Rys. 11. Krzywa 1 — zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od zawartości oleju kokosowego, krzywa 2 — zależność konsystencji mieszanek tłuszczowych od temperatury topnienia

Rys. 12 pokazuje temperaturę topnienia mieszanek jako funkcję procentowej zawartości oleju kokosowego. I tę zależność można wykreślić linią prostą dla mieszanek o składzie do 75% tego oleju (powyżej tej zawartości nie wykonano prób). Prosta ta łączy temperaturę topnienia oleju utwardzonego i oleju kokosowego.

Jak już niejednokrotnie wspomniano, mieszanek z zawartością oleju ciekłego wykazywały temperatury topnienia znacznie różne od temperatur topnienia obliczonych sposobem stosowanym w fabrykach. Różnice te były tym znaczniejsze, im większy był procent ciekłego oleju. W celu ustalenia krzywej zależności temperatury topnienia mieszanek od zawartości w nich oleju ciekłego wykonano mieszanek o różnych składach i oznaczono ich temperatury topnienia. Wyniki otrzymane zestawione są na tablicy 19, a zależność wykreślona jest na wykresie na rys. 13.



Rys. 12. Zależność temperatury topnienia mieszanek tłuszczowych od zawartości oleju kokosowego



Rys. 13. Zależność temperatury topnienia mieszanek od zawartości oleju ciekłego. Krzywa 1 — otrzymana eksperymentalnie (rzeczywista), krzywa 2 — otrzymana za pomocą wzoru fabrycznego

Zależność ta, jak wykazuje wykres na rys. 13 (krzywa 1), jest dość skomplikowana. W pierwszej części obniżenie temperatury topnienia jest prostoliniowe i dość znaczne aż do zawartości 60% ciekłego oleju. Dopiero od tego punktu krzywa spada dość gwałtownie w kierunku temperatury topnienia oleju ciekłego. Na tym samym wykresie uwidoczniono obliczone temperatury topnienia w myśl stosowanej w fabrykach formuły średniej arytmetycznej. Ta zależność jest prostą łączącą temperaturę topnienia oleju utwardzonego (34 °C) i temperaturę topnienia 1,4 °C przyjmowaną dla oleju ciekłego. Rozbieżności między tymi krzywymi są bardzo duże i osiągają maksimum przy składzie zawierającym 70—80% oleju ciekłego. Podobną w swym kształcie była także krzywa otrzymana uprzednio dla mieszanek trójskładnikowej umieszczona jako krzywa 2 na wykresie rys. 5. Przeprowadzono tam tylko pierwszą jej część do zawartości 35% ciekłego oleju.

Tablica 19

Zależność temperatury topnienia od składu mieszanek oleju rzepakowego ciekłego z olejem rzepakowym utwardzonym do temperatury topnienia 34 °C.

% oleju ciekłego	Temp. topn. miesz. w °C	% oleju ciekłego	Temp. topn. miesz. w °C
100,0	3,8	50,0	28,35
90,0	19,4	40,0	27,5
85,0	19,55	35,0	30,6
80,0	22,4	30,0	30,9
75,0	25,0	25,0	31,3
70,0	25,8	20,0	34,0
60,0	26,55		

Z otrzymanych danych wynika jasno, iż dodatek 30% oleju ciekłego do olejów utwardzonych do punktu topnienia nieco ponad 30 °C, obniża punkt topnienia mieszanek zaledwie o kilka stopni. Obniżka ta wynosi około 1—4 °C w przeciwieństwie do oczekiwanego w myśl stosowanego w fabrykach wzoru obniżenia o około 10 °C. Tak np. ośnowa o składzie 30% oleju rzepakowego ciekłego i 70% mieszanek sałomasy i oleju rzepakowego utwardzonego o punkcie topnienia 33,9 °C, winna mieć zgodnie ze stosowanym w przemyśle wzorem temperaturę topnienia:

$$t. \text{ topn. osnowy} = \frac{1,4 \cdot 30 + 33,9 \cdot 70}{100} = 24,2^{\circ}\text{C}$$

W rzeczywistości ośnowa ta miała temperaturę topnienia o wiele wyższą, bo 30,8 °C; obniżenie zatem nie wyniosło ca 10 °C, lecz tylko 3 °C. Im wyższą temperaturę topnienia posiadał olej utwardzony, tym ta obniżka była mniejsza. Tak np. mieszanek o zawartości 21% oleju rzepakowego ciekłego i 79% oleju rzepakowego utwardzonego do temperatury topnienia 38,2 °C, według obliczenia winna mieć temperaturę topnienia 30 °C, w rzeczywistości temperatura ta wynosiła 37 °C, obniżka stanowiła więc 1,2 °C.

Zgodnie z powyższymi wynikami okazuje się, iż formuła fabryczna stosowana do mieszanek tłuszczów z zawartością ponad 5% oleju ciekłego prowadzi do ogromnych błędów mających zasadnicze znaczenie technologiczne. W tym świetle zrozumiałe jest teraz fakt obawy zakładów produkcyjnych stosowania ośnow z zawartością ponad 10% oleju ciekłego. Według obliczeń wykonywanych w zakładach, dodatek 30% oleju ciekłego do mieszanek tłuszczów utwardzonych o temperaturze topnienia 34 °C wywołałby obniżkę temperatury topnienia do 24,2 °C, co według tych mniemań powodowałoby wyprodukowanie margaryny o konsystencji półstałej mazi.

W rzeczywistości okazuje się, iż dodatek tej ilości ciekłego oleju obniży punkt topnienia omawianej ośnowy do 30,8 °C, a zatem do wielkości ze wszech miar pożądanej; natomiast temperaturę 24,2 °C osiągnie się dodając dopiero ca 75% ciekłego oleju. Stosowanie zatem do ośnow margarynowej zawierającej 70% olejów utwardzonych do temperatury topnienia nieco ponad 30 °C—30% a nawet 35% oleju ciekłego nie wywołuje niepożądanego, zbyt wielkiej obniżki jej punktu spływu.

Krzywą temperatur topnienia z rys. 13 przeniesiono na rys. 9, z którego to wykresu po porównaniu krzywej temperatur 2 i krzywej konsystencji 1 okazuje się, iż dodatek 30—35% oleju ciekłego obniżający w sposób pożądany temperaturę topnienia powoduje obniżenie konsystencji mieszanek w granicach do 7—8 jednostek, to jest do wielkości konsystencji ośnowy masła, która według naszych badań wyniosła 7,8. (Dane zestawione niżej). Zwiększenie zawartości oleju ciekłego do ponad 45%, mimo iż temperatura utrzymuje się w granicach 28—29 °C, zmniejsza już bardzo znacznie konsystencję, której krzywa wznosi się od tej zawartości asymptotycznie do góry.

Analogiczne doświadczenia przeprowadzono z mieszanek oleju rzepakowego utwardzonego i oleju kokosowego. Dane zestawione są na tablicy 20. Zależność ta wykreślona jest na przytoczonym poprzednio rys. 12 i jak widać jest ona linią prostą. Wykreślenie wyników obliczonych ośnowadza do tej samej prostej, to jest do ich pokrycia się. Okazuje się stąd, iż w granicach do 75% oleju kokosowego temperatura topnienia mieszanek zawierających prócz niego olej utwardzony jest w przybliżeniu średnią arytmetyczną temperatur topnienia obu składników, a więc w tym wypadku wzór fabryczny może mieć zastosowanie.

Studia literaturowe potwierdziły rezultat omawianych doświadczeń, okazuje się bowiem, iż poszczególne oleje mają tendencję zachowywać się tak, jak gdyby były odrębnymi związkami chemicznymi (2). Jak wiadomo istnieją trzy zasadnicze typy diagramów fazowych:

- krzywe z jednym punktem eutektycznym, gdy między dwiema substancjami nie powstają związki chemiczne;
- krzywe posiadające maksimum i kilka punktów eutektycznych, gdy tworzą się związki między substancjami;
- krzywe bez obniżenia eutektycznego, gdy wypadają kryształły mieszane o zmiennym składzie.

Tłuszcze należą w zasadzie do grupy 1-szej, charakteryzującej się istnieniem jednego eutektyku. Występują tu jednakże różnice w charakterze diagramów fazowych w zależności od tego, czy mamy do czynienia z mieszaninami różniącymi się bardzo znacznie punktami topnienia (np. olej utwardzony do 30 °C i olej ciekły), czy też z mieszaninami olejów o blisko leżących punktach topnienia (np. olej kokosowy i olej utwardzony do około 30 °C). W drugim wypadku krzywe topnienia posiadają typowe obniżenie eutektyczne zaznaczone jednak mniej ostro, aniżeli u mieszanin czystych związków chemicznych. W wypadku pierwszym diagram jest jak gdyby zniekształcony i krzywa do zawartości ponad

95% ciekłego oleju nie wykazuje punktu eutektycznego. Punkty topnienia powyżej tej zawartości są trudne do oznaczenia i przyjmują wielkości w dużym rozrzucie, stąd określenie położenia punktu eutektycznego jest skomplikowane, a istnienie jego uchodzi uwadze.

Krzywa otrzymana przez nas dla układu: olej rzepakowy ciekły — olej rzepakowy utwardzony jest zupełnie zgodna z podobnymi krzywymi zamieszczonymi w literaturze (2).

Badania penetrometryczne masła

Dla otrzymania wartości wzorcowych poddano badaniom penetrometrycznym masło i jego osnowę tłuszczową. Użyte

Tablica 21

Wyniki badania penetrometrycznego tłuszczu masła i masła

Wskaźania penetrometru w mm zagłębienia													
Osnowa masła						Masło							
Poszczególne pomiary						Sred- nio	Poszczególne pomiary						Sred- nio
8,9 8,9 9,4 9,4 10,2 10,4						9,7	11,0 11,5 12,5 12,5						12,0
8,2 7,5 7,4 7,6 7,5 7,5						7,6	12,6 12,5 14,0 14,0 13,2 12,9						13,2
8,0 7,7 7,7 8,9 9,8 8,3 8,8						8,4	12,5 12,2 13,0 13,4 13,5 13,5						13,0
7,2 7,5 8,0 8,0 7,5 8,0						7,7	13,1 13,1 14,1 14,6 14,0 14,6						13,9
8,7 7,0 8,5 9,0 10,0 7,5						8,4	14,2 14,5 15,2 15,0 15,5						14,8
8,7 6,7 6,8 5,4 7,0 6,3 6,4 7,0 7,2						6,8	14,5 15,0 15,0 15,8 15,5						15,0
9,2 9,2 7,5 7,8 7,2 7,6 7,6 8,4 8,5						7,9	14,2 14,4 15,0 15,7 15,7						15,0
							14,9 15,5 15,2 15,4 15,8						15,3
Wartość średnia:						7,8	Wartość średnia:						14,0

masło miało następujący skład i dane charakterystyczne:

tłuszcz	— 82%
woda	— 17%
białko i inne substancje	— 1%
temperatura topnienia osnowy	— 31 °C
liczba zmydlenia osnowy	— 227,48
liczba kwasowa	— 0,1

Osnowę masła otrzymano przez wyparowanie wody. Dane otrzymane w temperaturze dotychczasowych pomiarów, to jest w 15 °C, zestawione są w tablicy 21.

Twardość osnowy tłuszczowej masła wynosiła średnio 7,8. Wartość tę dla porównania odłożono na wykresie rys. 9, o czym już wspomniano.

Badania penetrometryczne margaryny

Wszystkie badania penetrometryczne margaryny przeprowadzono przy użyciu próbek pochodzących z bieżącej produkcji jednego z zakładów przemysłu tłuszczowego. Na terenie margarynowni tych zakładów przeprowadzono próby techniczne produkcji margaryny z zawartością do 30% oleju ciekłego. Zbadano próbki osnów i odpowiadającej im margaryny pochodzące z ośmiu różnych partii produkcyjnych, ponadto zbadano kilka prób margaryny bez przynależnych im osnów. Wyniki tych badań przeprowadzonych również przy 15 °C zestawione są w tablicach 22 i 23.

Jak widać z tablicy 22 punkty spływów osnów przemysłowych, mimo że zastosowaliśmy dodatki wynoszące 15, 20, 25 i 30% ciekłego oleju rzepakowego, nie były przeciętnie niższe od 30 °C, a więc zastosowane ilości ciekłego oleju, zgodnie z naszymi przewidywaniami, obniżyły temperatury topnienia mieszanek tylko o 1—4 °C. Dodatkowo zaznaczamy, iż nie mieliśmy możliwości pobrania próbek poszczególnych olejów utwardzonych, stąd ich punkty spływu oznaczone były w fabryce z doskonałością nieprzekraczającą $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Natomiast punkty spływu osnów zostały wykonane przez nas tak jak dla wszystkich pozostałych wypadków z dokładnością $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Jak i w mieszanekach otrzymanych laboratoryjnie, tak i w omawianych osnowach przemysłowych uwidocznił się zmniejszający wpływ oleju kokosowego. Efekt ten jest widoczny w trzech pierwszych osnowach margarynowych. Osnowy bezkokosowe z zawartością samego oleju rzepakowego ciekłego były w przybliżeniu około dwukrotnie twardsze od osnów zawierających 15% tłuszczu kokosowego, mimo iż posiadały w przybliżeniu ten sam punkt spływu. Prawidłowość ta zachowała się również odnośnie margaryny z osnów tych wyprodukowanej, a więc trzy pierwsze próby margaryny były większe od następnych bezkokosowych. Porównując omawiane wyniki z danymi dla masła widzimy, iż osnowy z zawartością 15% oleju kokosowego posiadają twardość 6,9, 7,35 i 6,35 podobne są pod tym względem do tłuszczu masła posiadającego twardość 7,8, a więc jeszcze miększego. Osnowy bezkokosowe były w przybliżeniu dwukrotnie twardsze od osnowy masła. Również próby margaryny kokosowej były zbliżone twardością do masła, którego konsystencja wynosiła ca 14, twardość zaś margaryny — 12,7, 13,8 i 13,1. Margaryny bezkokosowe posiadały twardość około dwukrotnie większą od twardości masła.

Trudno jest dać obecnie odpowiedź, czy owo zmniejszające działanie oleju kokosowego związane jest z jego „krótkokwasową” budową, czy tylko ze specyficznym punktem topnienia (wynoszącym 23—25 °C). Można przy tym przypomnieć, iż tłuszcz masła odznacza się tym, iż całkowicie topi się w ustach, bowiem w temperaturze 35 °C zawiera on maksimum 1,5—2% części stałych. Poza tym stosunkowo duży odsetek jego, bo około 28,5% topi się w granicach 15—30 °C. Wg Bailey'a (8) dawniej przy zestawieniu osnowy margarynowej faworyzowano szczególnie olej kokosowy, jednakże obecnie przemysł woli stosować oleje roślinne utwardzone selektywnie do żądanych temperatur z powodu ich mniej gwałtownego topienia się i większego zasięgu danej konsystencji. Olej kokosowy ma bardzo duży współczynnik temperaturowy konsystencji, który w naszych badaniach był 2—3-krotnie większy od tegoż współczynnika innych olejów. Stąd produkty tłuszczowe zawierające ten olej posiadają mniejszy temperaturowy zakres konsystencji.

Ciekawy był charakter zależności konsystencji margaryny produkcyjnej od konsystencji jej osnowy. W celu zbadania tej zależności dane liczbowe z tablicy 22 umieszczono na wykresie na rys. 14. Omawiana zależność daje się tu wykreślić jako linia prosta z tym, że jedynie dwa punkty odbiegają od niej. Być może, że na te punkty miały wpływ inne parametry produkcyjne. Dlatego też wydaje się, że

Skład	Temp. topn. olejów	% olejów	Temp. topn. osnowy	Wskazania penetrometru w mm zagłębienia															
				O s n o w a								średnio	M a r g a r y n a						
				poszczególne pomiary									poszczególne pomiary						
A	32,0	60	31,1	6,4	7,3	7,0	6,6	7,4	6,7	7,1	6,9	12,5	13,5	13,2	13,8	12,9	12,5	12,8	
B	31,4	20		6,6	6,8	7,7	7,6	6,5	7,4	7,0		12,4	12,8	12,9	12,3	12,0	11,8		
D	23,2	15		6,2	6,2	6,8	7,3	6,9	12,5	13,5		13,8							
C	1,4	5																	
A	31,0	60	28,5	7,1	6,8	7,7	6,2	7,0	7,0	7,2	7,3	13,4	14,2	14,5	14,0	14,4	12,7	13,8	
B	29,6	20		6,8	7,8	7,0	6,6	8,0	7,6	8,4		13,2	13,0	13,9	13,5	13,5	13,7		
D	23,0	15		6,6	7,2	7,2	8,1					14,0	14,2	14,2	14,1				
C	1,4	5																	
A	33,2	60	31,6	6,0	6,0	6,3	6,0	6,2	6,4	6,8	6,3	13,1	12,9	13,1	13,8	13,5	12,6	13,1	
B	29,0	20		6,8	6,5	6,6	6,7	6,5	5,7	5,8		13,0	13,4	13,2	13,5	13,0	12,8		
D	23,0	15		6,3	5,7	6,7						13,0	13,0	13,1					
C	1,4	5																	
A	32,4	60	31,0	6,2	5,3	6,0	6,3	7,0	7,0		6,7	11,9	11,6	12,1	12,1	12,4	11,5	11,8	
B	30,2	25										11,6	11,5	12,0	11,8				
C	1,4	15																	
A	32,2	60	29,2	4,5	4,5	4,1	4,0	4,7			4,3	8,4	8,0	8,1	8,5	8,5	9,3	8,9	8,7
B	30,9	25										8,8	9,3	9,3					
C	1,4	15																	
A	31,2	40	30,8	3,8	3,0	3,6	3,4	3,4			3,4	9,8	9,7	10,0	9,3	10,6	10,6	10,1	
B	31,7	40										11,0	10,2	9,7	10,0				
C	1,4	20																	
A	32,5	40	31,5	3,7	2,9	2,7	2,3	2,5	2,5		2,8	6,5	6,3	5,6	6,5	6,0	5,2	6,1	6,2
B	32,0	35										6,6	6,5	6,5					
C	1,4	25																	
A	32,6	50	32,0	2,1	2,4	2,2	2,6	2,5	2,6		2,4	6,3	5,7	6,0	5,5	5,8	6,5	6,3	6,0
B	33,0	30										6,2	6,2	6,3					
C	1,4	20																	

A — olej rzepakowy utwardzony C — olej rzepakowy ciekły
B — salomas D — olej kokosowy

Tablica 23

Wyniki badań penetrometrycznych niektórych prób margaryny przemysłowej

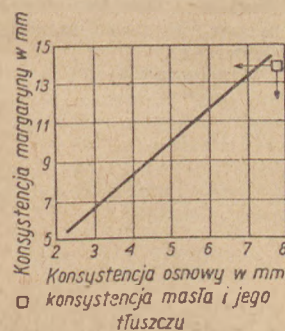
Skład	Temp. topn. olejów	% olejów	Temp. topn. osnowy	Wskazania penetrometru w mm				
				poszczególne pomiary				średn.
A	33,3	60	29,9	10,4	10,4	10,2	10,5	10,4
B	30,2	25		10,6	10,5			10,4
C	1,4	15						
A	31,1	60	31,2	11,7	12,2	12,2	12,0	11,6
B	30,0	25		12,3	12,1	12,7	12,5	12,3
C	1,4	15						
A	32,2	60	31,8	8,0	6,3	6,1	7,5	6,7
B	31,7	25		6,8	8,4	8,2	6,5	7,3
C	1,4	15		6,4	6,3			7,3

A — olej rzepakowy utwardzony
B — salomas
C — olej rzepakowy ciekły

można by stwierdzić, iż konsystencja margaryny jest wprost proporcjonalna do konsystencji osnowy, gdy parametry produkcyjne są stałe. Na tym wykresie w celach porównawczych umieszczono punkt odpowiadający konsystencji masła i jego osnowy. Punkt ten leży bardzo blisko tej prostej, w pobliżu punktów odpowiadających pierwszym trzem osnowom i margarynom z tablicy 22.

W tablicy 23 umieszczone są dane kilku prób margaryny bezkokosowej z dużą zawartością ciekłego oleju rzepakowego. I z tych danych widać, iż margaryna ta jest twardsza od masła.

Zastosowanie w produkcji margaryny dodatku 30% oleju ciekłego, które ze względów technologicznych nie powinno stwarzać problemów, nastrocza wątpliwości odnośnie konsystencji, która dla tych próbek jest nieco za twarda. Zbadanie trwałości emulsji dla tych próbek dało wyniki nie różniące się od normalnych. Zastosowanie tej ilości oleju ciekłego posiada atrakcyjny aspekt ekonomiczny, gdyż w osnowie margarynowej zmniejsza ilość olejów utwardzonych. Być może, iż zastosowanie pewnej ilości olejów średnio utwardzonych wywoła efekt podobny do osiąganego przy użyciu oleju kokosowego.



Rys. 14. Zależność konsystencji margaryny produkcyjnej od konsystencji jej osnowy

Wnioski

1. Konsystomierz Höpplera nie nadaje się do badania konsystencji produktów tłuszczowych, a szczególnie tłuszczów utwardzonych do temperatury topnienia ponad 30°C.
2. Penetrometr Richardsons-Holdego może być z powodzeniem stosowany do badania konsystencji, jeśli warunki postępowania będą ściśle zachowane. Wyniki są dostatecznie powtarzalne tak w oznaczeniach jednej próby, jak i odnośnie kilku próbek. Temperaturowe zmiany konsystencji są tu uchwytne z dokładnością do około 1–2°C.

Metoda jest szybka i nie wymaga termostutowania w chwili pomiarów. Nadaje się ona szczególnie dla kontroli przemysłowej wewnątrzzakładowej.

3. Wyniki penetrometryczne nie wykazały wpływu jakościowego i ilościowego składu mieszanki olejów utwardzonych na konsystencję osnów tłuszczowych zawierających stałą ilość składnika niskotopliwego. Jedyne utwardzony olej arachidowy wykazał jak gdyby małą tendencję do zmniejszania konsystencji.

4. Konsystencja mieszanek tłuszczów jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości składnika niskotopliwego, a więc oleju ciekłego lub kokosowego. Zależność ta jest jednak krzywoliniowa i w obszarze do 30% tego oleju konsystencja nie ulega znacznemu zmniejszeniu (obniżeniu). Dalszy dodatek oleju ciekłego powoduje zmiany znaczniejsze. Dla oleju kokosowego zależność ta jest zbliżona do prostoliniowej.

5. Konsystencja mieszanek tłuszczów jest w zasadzie zależna od ich temperatury topnienia. Wyższym temperatur topnienia odpowiada twardsza konsystencja i odwrotnie. Zależność nie jest jednak prosta, bowiem dwie mieszanki o jednakowej temperaturze topnienia mogą mieć różną konsystencję oraz dwie mieszanki o jednakowej konsystencji mogą mieć różną temperaturę topnienia. Zatem temperatura topnienia nie może być miarą konsystencji.

6. Podniesienie temperatury topnienia ponad 32—33 °C nie spowoduje wielkiego zwiększenia twardości tłuszczu, natomiast obniżenie temperatury topnienia poniżej tej wartości powoduje znaczniejsze zmiany konsystencji w kierunku jej zmniejszenia.

7. Mieszanki tłuszczów zawierające olej kokosowy mają bardziej miękką konsystencję niż mieszanki o tej samej temperaturze topnienia zawierające w jego miejsce olej ciekły.

8. Temperatury topnienia mieszanek różnych tłuszczów nie są średnimi arytmetycznymi temperatur topnienia ich składników. Ich zmiany podlegają w zasadzie regule faz dla mieszanin posiadających obniżenie eutektyczne. Temperatura topnienia mieszanek oleju ciekłego i olejów utwardzonych ulega do zawartości około 30% oleju ciekłego niewielkim obniżeniom osiągającym wartość 1—4 °C. Temperatura topnienia mieszanek olejów mało różniących się punktami topnienia (np. kokosowego i utwardzonych) zmienia się w sposób zbliżony do prostoliniowego, a zatem w pewnym przybliżeniu może być obliczona jako średnia arytmetyczna.

9. Konsystencja margaryny wydaje się wprost proporcjonalna do konsystencji osnowy, jeśli inne parametry produkcyjne są zachowane jednakowo.

10. Konsystencja osnów i margaryny zawierających olej kokosowy (15%) jest bardzo bliska konsystencji tłuszczu masła i masła.

11. Konsystencja osnów i margaryny bez zawartości oleju kokosowego lecz z olejem ciekłym (do 30%) jest około dwukrotnie twardsza od konsystencji masła i jego tłuszczu.

12. Zastosowanie do osnowy margarynowej 30% oleju ciekłego nie powoduje zakłóceń poszczególnych stadiów przerobowych i nie obniża trwałości emulsji gotowego produktu.

WYKAZ PIŚMIENNICTWA

1. Wołarowicz M P.: Kolloidy w pischzewoj promyszlenosti. Sbornik 2, Pischchepromizdat Moskwa 1949.
2. Bailey A.: Melting and Solidification of Fats. Int. Publ. New York 1950.
3. Höppler F.: Das Höpplerkonsystometer. Als Manuskript gedruckt. Dresden 1940.
4. Żurawlew I. Sznekowaja mieslicznaja maszina nieprirownowo diejstwia dla proizwodstwa margarina. Pischchepromizdat. Moskwa 1949.
5. Söltoft P.: On the Consistency of Mixtures of Hardened Fats. Kobenhaven 1947.
6. Kaminskij N.: Masłobojno-zirowaja promyszlenost 6 str. 10—13 1952.
7. Lexow, Thor.: Fette und Seifen 47 str. 204 1947.
8. Bailey A.: The Industrial Oil and Fat Products. Ind. Publ. New York 1951.
9. Mohr W.: Fette und Seifen 52 str. 75 1950
10. Berl — Lunge.: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. IV B. E. Brather Inc. 1943
11. Zajcev M.: Seifen, Ole, Fette, Wasche 4 str. 27 1948.

СОДЕРЖАНИЕ

Разработан ряд методов исследования консистенции жиров. Автор пришел к заключению, что практическим целям наиболее отвечают пенетрометрические методы.

При помощи пенетрометра Ричардсона-Гольде исследован ряд лабораторийных смесей жиров, маргарина и маргариновой основы, а также жир коровьего масла и самое масло.

Констатируется, что консистенция смеси тем мягче, чем больше процентное содержание легкоплавких составных частей,

Консистенция маргариновой основы содержащей кокосовое масло более мягкая и приближается к консистенции масла сильнее чем основы маргарина без добавки кокосового масла с содержанием до 30% жидких жиров.

Применение до 30% жидких жиров не создает затруднений в производстве и понижает температуру плавления основы на 2—4 °C.

Консистенция маргарина по всей вероятности прямо пропорциональна консистенции основы.

RÉSUMÉ

On a étudié les méthodes de l'investigation de la consistance des matières grasses et on a trouvé que les méthodes pénétrométriques sont les plus conformes au but pratique. Au moyen du pénétromètre de Richardson — Holde on a examiné les mélanges des matières grasses, la margarine, la graisse du beurre et le beurre même. On a trouvé que la consistance et autant plus molle, lorsque elle renferme plus d'éléments haut fusibles. La consistance du mélange des huiles de la margarine et de la margarine contenant

l'huile de cocos et plus molle et plus rapprochée du beurre que le mélange et la margarine sans l'huile de cocos, mais pourvu de 30% de l'huile liquide. L'application de 30% de l'huile liquide n'évoque pas de perturbations dans le procès de la production et abaisse la température de la fusion du mélange de huiles plus au moins à 2—4 °C. La consistance de la margarine semble être directement proportionnelle à la consistance du mélange de huiles.

F. GAWENDA i H. NIEWIADOMSKI

Opracowanie metod właściwego wykorzystania tłuszczów odpadowych utylizacyjnych, kanałowych i pogarbarskich

STRESZCZENIE

Zbadano trzy gatunki tłuszczu odpadowych, a mianowicie: utylizacyjny, kanałowy i pogarbarski. Przebadano różne metody uszlachetniania tłuszczów odpadowych oraz opracowano sposób postępowania mający na celu poprawienie ich jakości, szczególnie pod względem zapachowym, tak aby nadawały się jako dodatek do osnowy przy wyrobie mydeł.

I. WSTĘP

W związku z ogólnym wzrostem stopy życiowej naszego społeczeństwa, w ramach Planu 6-cioletniego przewidziany jest bardzo poważny, bo liczący około 200% (1), wzrost produkcji przemysłu tłuszczowego. Dotyczy to zarówno produkcji do celów spożywczych, jak też i dla celów przemysłowych.

W dziedzinie surowców tłuszczowych nie jesteśmy państwem samowystarczalnym. W okresie międzywojennym niedobór tłuszczów pokrywany był z importu. Obecna polityka zaopatrzenia kraju w te artykuły zmierza do oparcia się raczej na własnych podstawach surowcowych. Jest więc rzeczą naturalną, że i na tym odcinku musi być zastosowane jak najbardziej ekonomiczne wykorzystanie surowca. Poza tym należy szukać nowych źródeł krajowego surowca tłuszczowego oraz zwrócić więcej uwagi na tłuszcze, których dotychczas albo w ogóle nie wykorzystywano, albo przetwarzano bardzo niechętnie, ponieważ przy przetwarzaniu ich następczały się pewne trudności natury technicznej względnie dawały produkt gorszego gatunku. Do tych ostatnich należy zaliczyć wszelkiego rodzaju tłuszcze odpadowe, których mamy wiele rodzajów. W tej pracy jednak zajmijemy się jedynie tłuszczem utylizacyjnym, kanałowym i pogarbarskim.

A. TŁUSZCZ UTYLIZACYJNY

Stosunkowo do niedawna jeszcze, zwłaszcza na wsi ciałła zwierząt, które zginęły, nie były właściwie użytkowane. Ściągano z nich tylko skórę, a resztę zakopywano do ziemi. W ten sposób tracono poważne ilości wartościowego dla celów technicznych tłuszczu zwierzęcego. Podobnie postępowano z różnego rodzaju zepsutymi produktami mięsnymi oraz tłuszczowymi, to jest przeważnie niszczone je.

Takie postępowanie było z gruntu fałszywe. Tłuszcz ze zwierząt, które zginęły, nie były właściwie użytkowane. Ściągano z nich tylko skórę, a resztę zakopywano do ziemi. W ten sposób tracono poważne ilości wartościowego dla celów technicznych tłuszczu zwierzęcego. Podobnie postępowano z różnego rodzaju zepsutymi produktami mięsnymi oraz tłuszczowymi, to jest przeważnie niszczone je.

Takie postępowanie było z gruntu fałszywe. Tłuszcz ze zwierząt, które zginęły, nie były właściwie użytkowane. Ściągano z nich tylko skórę, a resztę zakopywano do ziemi. W ten sposób tracono poważne ilości wartościowego dla celów technicznych tłuszczu zwierzęcego. Podobnie postępowano z różnego rodzaju zepsutymi produktami mięsnymi oraz tłuszczowymi, to jest przeważnie niszczone je.

Takie postępowanie było z gruntu fałszywe. Tłuszcz ze zwierząt, które zginęły, nie były właściwie użytkowane. Ściągano z nich tylko skórę, a resztę zakopywano do ziemi. W ten sposób tracono poważne ilości wartościowego dla celów technicznych tłuszczu zwierzęcego. Podobnie postępowano z różnego rodzaju zepsutymi produktami mięsnymi oraz tłuszczowymi, to jest przeważnie niszczone je.

Tłuszcz ten w celu pozbawienia go drobnoustrojów chorób zakaźnych oraz w celu zapobieżenia psuciu się, powinien być we właściwy sposób wyjałowiony. Nie może być spleśniały, powinien posiadać swoisty zapach i konsystencję, barwę naturalną, od jasnożółtej do brunatnej.

B. TŁUSZCZ KANAŁOWY

Wody ściekowe z zakładów użyteczności publicznej, jak rzeźnie, zakłady mięsne, większe zakłady gastronomiczne, hotele itp. zawierają znaczne ilości tłuszczu dochodzące niejednokrotnie do 0,5% (1,3). To też już w czasie pierwszej wojny światowej zrodził się pomysł (4), montowania na kanałach ściekowych specjalnych urządzeń, których zadaniem było zbieranie szlamu tłuszczowego. Szlam ten miał być następnie oczyszczany, przetapiany i przekazywany do dalszej przeróbki jako tłuszcz techniczny pośledniejszego gatunku, pod nazwą tłuszczu kanałowego.

W okresie międzywojennym, sprawa odzyskiwania tłuszczu z wód kanałowych upadła, lecz powrócono do niej w Niemczech (1, 4, 5) w czasie II wojny światowej. W rezultacie już w roku 1941 w niektórych większych miastach istniały przedsiębiorstwa zajmujące się zbieraniem i przeróbką tłuszczów kanałowych, przy czym uzyskano w ten sposób poważne ilości surowca tłuszczowego, przeznaczonego dla celów przemysłowych.

Należy też podkreślić, że przez usunięcie szlamu tłuszczowego z wód kanałowych uzyskuje się ponadto:

a. mniej częste zatykanie się przewodów, a co za tym idzie — sprawniejsze i pewniejsze funkcjonowanie sieci kanalizacyjnej;

b. wodę odpływową wolną od tłuszczów, która jest łatwiejsza do dalszego oczyszczania;

c. znaczne zmniejszenie ilości żeru dla szczurów w sieci kanałowej, co również nie jest bez znaczenia dla gospodarki komunalnej miast.

Brak jest danych literaturowych, co w Polsce zrobiono w tym kierunku, gdyż w naszym piśmiennictwie, oprócz artykułu Janickiego i Rutkowskiego (1) w „Przemysle Rolnym i Spożywczym” pt.: „Tłuszcze kanałowe i ich zbieranie”, nie znaleziono niczego ani o odzyskiwaniu takich tłuszczów czy też ich ilości, ani też na temat ich uszlachetniania.

Na podstawie norm wewnętrznych C. O. i P. P. „Bacutil” (6), pod tłuszczem kanałowym należy rozumieć tłuszcz zbierany w łapaczach zainstalowanych na kanałach odpływowych rzeźni, zakładów mięsnych i zbiorowego żywienia, hoteli, szpitali itp. Pojęciem tym nie są objęte natomiast tłuszcze otrzymywane ze ścieków higieniczno-sanitarnych.

Ze względu na specyficzne pochodzenie tego tłuszczu, nie można sprecyzować wymagań dotyczących jego jakości. Należy tylko zwrócić uwagę, że tłuszcz kanałowy nie

powinien wykazywać objawów wadliwego przetopu (złe sklarowanie, przypalenie), zapleśnienia lub innego rodzaju zepsucia.

C. TUSZCZ POGARBARSKI

Skóra zwierzęca (7) składa się zasadniczo z trzech warstw: a) naskórka, b) tkanki łącznej zawierającej włókna oraz gruczoły potne i łojowe, czyli tzw. skóry właściwej, c) tkanki podskórnej, tłuszczowej, leżącej bezpośrednio na mięśniach zwierzęcia i ściśle z nimi połączonej.

Zawartość tłuszczu w skórze surowej zależy od pochodzenia, paszy oraz trybu życia zwierzęcia i wynosi dla skór bydłych i końskich przeciętnie 0,6%, zaś dla kozich, baranich i wieprzowych 2—2,5%. Poza tym zależy ona w bardzo znacznym stopniu od sposobu i staranności ściągnięcia skóry ze zwierzęcia.

Przed procesem właściwego garbowania, skóry poddaje się między innymi operacji odmięśniania i odtłuszczania, to jest usunięcia resztek mięsa i tłuszczu po stronie mizdry, przy pomocy specjalnych noży, ręcznie lub też maszynowo. Z otrzymanych w ten sposób „dziererek”, odzyskuje się przez wytopienie tłuszcz, resztę zaś zużytkowuje się do innych celów.

Zgodnie więc z powyższym i wg norm wewnętrznych C. O. i P. P. „Bacutil” (8), pod nazwą tłuszczów pogarbarskich należy rozumieć tłuszcze otrzymywane przez wytopienie odpadków zbieranych w garbarniach przy oczyszczaniu surowych skór bydłych i wieprzowych.

Należy tu rozróżniać dwa typy tłuszczów:

- a. pogarbarski wieprzowy,
- b. pogarbarski bydły.

Od tłuszczów przeznaczonych do dalszego przerobu wymaga się, aby były jednolite, nie spleśniałe, nie zepsute, o barwie szarej, żółtej, poprzez ciemnożółtą do jasnobrązowej, o swoistym zapachu i takiej też konsystencji.

Wspólną cechą charakterystyczną wszystkich tłuszczów odpadowych jest to, że w stanie surowym, czy nawet przetopionym, nie zawsze nadają się bezpośrednio do wykorzystania, ponieważ posiadają różne szkodliwe zanieczyszczenia oraz odznaczają się niemiłym zapachem, który jest jednym z głównych czynników obniżających znacznie ich przydatność.

Z tego też powodu przed użyciem ich do celów przemysłowych muszą one być poddane pewnemu uszlachetnieniu, którego zadaniem jest poprawienie niektórych własności przez usunięcie zanieczyszczeń, przykrego zapachu i niewłaściwej barwy.

Celem naszym było właśnie opracowanie zagadnienia uszlachetnienia trzech gatunków tłuszczów odpadowych, to jest utylizacyjnych, kanałowych i pogarbarskich, tak aby mogły one być użyte jako dodatek do osnowy przy wyrobie mydeł.

Według wskazań literaturowych C. Stipel (9), proponuje dokładne zmydlenie tłuszczu odpadowego wapnem i następnie poddanie bezwodnej masy mydlanej, w temperaturze ok. 200°C, działaniu przegrzanej pary wodnej. Z parą powinny odejść substancje niezmylające się, a wśród nich również i zapachowe. Odwodnione mydła wapniowe przeprowadza się następnie, podobnie jak w metodzie Krebitz'a, działaniem sody w zwykłe mydło sodowe.

Według tego samego autora (9) można też poprawić zapach gotowego mydła sodowego przez przedmuchiwanie przez nie przegrzanej pary wodnej tak długo, aż przestaną uchodzić cuchnące pary.

A. Nijdam (9) proponuje poprawiać pod względem zapachowym jakość mydła otrzymanego z tłuszczów odpadowych przez przeprowadzenie zmydlonych surowych materiałów w roztworze wodnym w formie grubszej lub cieńszej warstwy nad płytą ogrzaną do temperatury 90—100°C.

Deutsche Hydrierwerke A. G. (9) podają metodę otrzymywania mydła z małowartościowych, o przykrym zapachu, tłuszczów, polegającą na przedmuchiowaniu przegrzanej pary wodnej, względnie obojętnego gazu w czasie zmydiania. Tłuszcz ogrzewa się wg tej metody do temperatury ok. 150°C i przy równomiernym wlewaniu stężonego ługu przedmuchiwać się parą wodną. Aby utrzymać masę przy całkowitym zmydleniu w stanie płynnym, temperaturę doprowadza się tu do 280°C. Przedmuchiwanie prowadzi się tak długo, aż przestanie wydobywać się przykry zapach. Gliceryna przechodzi w tej metodzie ze wszystkimi zanieczyszczeniami do kondensatu.

J. Starrel (9) podaje metodę polegającą na rozszczepieniu tłuszczu i równoczesnym przeestryfikowaniu go przy

pomocy niższych alkoholi. Nowoutworzone estry poleca on rozdestylować i następnie destylaty przerobić normalnym sposobem na mydło. Przy destylacji tych estrów mogą być stosowane niższe temperatury niż przy destylacji wolnych kwasów tłuszczowych, dzięki czemu straty w pozostałości podestylacyjnej są mniejsze.

Metoda M. H. Ittner'a (9) oparta jest również na zmydłaniu tłuszczu odpadowego alkalicznie w temperaturze 200—325°C przy równoczesnym przedmuchiowaniu przegrzanej pary wodnej. Gliceryna oddestylowuje równocześnie z substancjami niezmydlającymi się, a wśród nich — z tymi, które powodują przykry zapach. Zmydlenie może być prowadzone pod ciśnieniem lub lepiej pod próżnią. Proces ten przy pewnej modyfikacji aparatury można prowadzić też w sposób ciągły, gdyż zmydlenie w wysokiej temperaturze w obecności gotowego mydła przebiega prawie momentalnie.

Znaleziono też w literaturze wzmianki (9) o metodach opartych na działaniu silnych utleniaczy względnie reduktorów, jednakże w zastosowaniu nie do tłuszczów odpadowych, lecz dla polepszenia wyglądu zewnętrznego i zapachu mydeł, otrzymywanych z gorszych gatunków normalnych tłuszczów technicznych.

Wg E. Böhma (10) i Schönfelda (13) tłuszcze odpadowe o bardzo nieprzyjemnym zapachu można odwonąć przez rozszczepienie ich na kwasy tłuszczowe i następnie przedestylowanie kwasów tłuszczowych. Najlepsze wyniki otrzymuje się przy rozszczepianiu kwasowym, gorsze przy autoklawowym i najgorsze przy zastosowaniu kontaktu Twitchella-Petrowa.

Przy destylacji kwasów tłuszczowych substancje zapachowe mogą być zniszczone lub usunięte i to zarówno na skutek samego procesu destylacji, jak też przy pomocy pewnych czynności dodatkowych.

Również wg E. Böhma (10) cuchnące tłuszcze odpadowe, przed rozszczepieniem ich, można odwonąć przez przedmuchiwanie parą wodną w odpowiedniej temperaturze, przy czym wskazane jest poprzedzić ten proces rafinacją tłuszczu kwasem siarkowym.

Jak widać z powyższego przeglądu literatury, w praktyce stosowane są zasadniczo następujące sposoby polepszania jakości tłuszczów gorszego gatunku:

- a. rafinacja kwasem siarkowym jako zabieg poprzedzający proces właściwego uszlachetniania;
- b. rozszczepienie i przeestryfikowanie tłuszczu neutralnego przy pomocy niższych alkoholi i następnie rozdestylowanie utworzonych estrów;
- c. rozszczepienie i następnie przedestylowanie kwasów tłuszczowych;
- d. przedmuchiwanie przegrzanej pary wodnej lub gazu obojętnego w czasie zmydiania ługiem sodowym, lub też gotowych mydeł wapniowych;
- e. ogrzewanie z substancjami silnie redukującymi lub silnie utleniającymi;
- f. odwanianie tłuszczu neutralnego przez przedmuchiwanie go strumieniem przegrzanej pary wodnej lub gazu obojętnego.

W większości podanych metod przewija się więc stosowanie pary wodnej lub gazu obojętnego do odpędzenia substancji zapachowych albo z tłuszczów neutralnych, albo w czasie zmydiania ich lub też z gotowych mydeł sodowych czy wapniowych. Kierunek ten jest zrozumiały, gdyż substancje zapachowe z reguły są lotne, a więc przy użyciu pary wodnej o właściwym przegrzaniu, względnie innego medium obojętnego oraz przy odpowiednim doborze pozostałych parametrów, jak ciśnienie i temperatura procesu, mogą zostać usunięte.

Biorąc powyższe metody pod uwagę w pracy niniejszej niezależnie od wypróbowania innych metod, jak przeestryfikowanie i rozszczepianie, ogrzewanie z reduktorami i utleniaczami, zastosowano odwanianie przy pomocy przegrzanej pary wodnej. Jest to metoda prosta i tania, wydaje się przy tym, że powinna dać zupełnie zadowalające wyniki.

Przy doborze metody odwaniania kierowano się również i tym, że:

- a. tłuszcze, o których mowa, mają być zastosowane do wyrobu mydeł, wg zaś danych literaturowych (11) mydła sporządzone przez zmydlenie sodą żrącą tłuszczu neutralnego są lepsze od mydeł otrzymanych działaniem węglanu sodu na kwasy tłuszczowe, uzyskane z tego samego tłuszczu;

b. odzyskiwanie gliceryny z ługów pomydlnych przy przerobie tłuszczów odpadowych odwonionych, zasadniczo nie powinno w niczym różnić się od otrzymywania jej z ługów przy przerobie normalnych tłuszczów technicznych.

II. METODYKA PRACY

W pracy naszej stosowano rafinację kwasem siarkowym, alkoholizę, przeestryfikowanie tłuszczu przy pomocy niższych alkoholi, ogrzewanie z silnymi reduktorami i utleniaczami, przedmuchiwanie tłuszczu przegrzaną parą wodną, wreszcie kombinację metody pierwszej i ostatniej to jest rafinacji i odwaniania.

Prace doświadczalne przeprowadzono w dwu stadiach:

a. w skali laboratoryjnej w szkle,

b. w skali ćwierćtechnicznej w aparaturze metalowej.

Doświadczenia w szkle prowadzone były w naczyniach i aparatach stosowanych normalnie w praktyce laboratoryjnej. Przedmuchiwanie przegrzaną parą wodną przeprowadzano w aparaturze, jaką normalnie używa się w preparacie organicznej do destylacji z parą wodną.

W aparaturze metalowej przeprowadzono doświadczenia w odniesieniu do tych metod, co do których uznano, że mogą znaleźć zastosowanie praktyczne, to jest rafinację, odwonienie przy pomocy przegrzanej pary wodnej i gotowanie mydła.

Aparatura do rafinacji składała się z naczynia żelaznego o pojemności ok. 4 l, z koniecznym dnem zaopatrzonym w kran spustowy. Wyposażona była w grzejnik elektryczny oraz mieszało mechaniczne z napędem elektrycznym, z przekładnią na różne szybkości obrotów.

Aparatura do odwaniania obejmowała kociołek metalowy do wytwarzania pary, przegrzewacz, autoklaw ze stali nierdzewnej, chłodnicę szklaną do chłodzenia destylatu i odbieralnik kondensatu. Przegrzaną parą wodną wprowadzano do autoklawu od dołu rurką metalową zaopatrzoną w zawór zwrotny, zakończoną sitkiem umożliwiającym równomierne doprowadzenie pary do całej masy tłuszczu znajdującego się w aparacie.

Odwadzoną ilość surowca wprowadzano do autoklawu, ogrzewano do temperatury ok. 180 °C i następnie przepuszczano parą wodną, przegrzaną do temperatury 300–325 °C. Przedmuchiwanie prowadzono aż do chwili, gdy przestały uchodzić cuchnące pary, a pobrana przez kran spustowy próbka tłuszczu nie wykazywała przykrego zapachu. W celu określenia stopnia odwonienia badano zapach par uchodzących z odwaniacza i zapach tłuszczu odwanianego, a następnie warunki zmydlenia oraz gotowe mydło sporządzone z tego tłuszczu.

Główne jednak próby gotowania mydła przeprowadzano w naczyniu emaliowanym o pojemności ok. 12 l, zaopatrzonym w mieszało mechaniczne. Namiary wynosiły ok. 5 kg tłuszczów. Przy zmydłaniu stosowano metodę klasyczną.

Badanie surowców jak też gotowych produktów obejmowało metody stosowane ogólnie w laboratoriach tłuszczowych.

III. OPIS PRZEBIEGU PRACY

A. SKALA LABORATORYJNA

1. Charakterystyka surowca

Otrzymane do badań tłuszcze posiadały następujące cechy charakterystyczne objęte tablicami 1 i 2.

W czasie zmydłania tłuszczów surowych wydzielą się odór, który jest nieznosny nawet przy gotowaniu małych ilości mydła (1–2 kg). Zapach ten zatrzymują również gotowe mydła i z tego powodu nie nadają się one do użytku.

2. Rafinacja kwasem siarkowym

Do kolby Erlenmeyera o poj. 1 l zaopatrzonej w mieszało mechaniczne wprowadzano ok. 0,5 kg tłuszczu i po ogrzaniu go do temperatury 60 °C dodawano z wkręplacza ok. 7,5 g stężonego kwasu siarkowego. Następnie mieszając utrzymywano zawartość w tej temperaturze przez dwie godziny. Po tym czasie wlewano ok. 1/4 l gorącej wody i po krótkim mieszaniu pozostawiano do rozwarstwienia. Z kolei odpuszczano wodę i zanieczyszczenia a następnie przemywano jeszcze dwa razy gorącą wodą w celu usunięcia resztek kwasu mineralnego.

Własności fizyczne tłuszczów odpadowych

Lp.	Cecha	Utylizacyjny	Kanałowy	Pogarbarski
1	Wygląd zewn.	bez objawów zepsucia	bez objawów zepsucia	bez objawów zepsucia
2	Konsystencja	mazista	mazista	mazisto-ziarnista
3	Barwa	ciemno-szara	ciemno-szara	ciemno-szara z od-cieniem brązowym
4	Zapach	specyficzny niemiły z przebijającym zapachem przypalonego tłuszczu	specyficzny niemiły z przebijającym zapachem przypalonego tłuszczu	specyficzny niemiły z przebijającym zapachem naftale-nu

Tablica 2

Własności chemiczne tłuszczów odpadowych

Lp.	Oznaczenie	Utylizacyjny	Kanałowy	Pogarbarski
1	Zawartość wody%	0,2	0,1	0,6
2	Zawartość popiołu %	0,43	0,37	0,70
3	Temp. topnie-nia w °C	34,0	40,0	42,0
4	Liczba kwasowa	33,2	22,7	43,2
5	Liczba jodowa (Han.)	53,8	53,2	52,5
6	Liczba zmydle-nia	188,0	189,5	189,5
7	Subst. niezm. się, nierozp. w eterze w %	1,2	2,1	4,2
8	Subst. niezm. się rozp. w eterze w %	0,3	0,3	0,5
9	Zawartość azotu w %	0,3	0,08	0,07

Zapach przerabianego w ten sposób tłuszczu ulegał bardzo niewielkiemu polepszeniu, tak że rafinację kwasem siarkowym uznano za niewystarczającą. Również mydła sporządzone z tłuszczu w ten sposób rafinowanego posiadały nadal zapach nieprzyjemny, a dodatnia strona tego procesu ujawniła się jedynie w nieznacznym rozjaśnieniu zarówno surowca, jak i mydła.

3. Rozszczepienie alkoholowe

Proces ten polega na działaniu niższych alkoholi jak metylowy lub etylowy na tłuszcz neutralny, w obecności katalizatorów, którymi są silne zasady lub kwasy nieorganiczne. W tych warunkach tłuszcz rozkłada się na glicerynę i wolne kwasy tłuszczowe, które z alkoholem tworzą estry dające się następnie rozdestylować. Metoda ta jest jednak dość kłopotliwa i kosztowna (alkohol absolutny), dlatego odrzucono ją jako nie mającą praktycznego znaczenia w naszych warunkach.

4. Ogrzewanie z silnymi reduktorami i utleniaczami

Doświadczenia z użyciem silnego reduktora (hydrosulfit) oraz utleniacza (woda utleniona) przeprowadzono ogrzewając tłuszcz w naczyniu otwartym z dodatkiem 0,5 i 1,0% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, względnie z takimi ilościami 30% H_2O_2 .

Metody te są wprawdzie atrakcyjne ze względu na swoją prostotę, jednak żadnych szczególnych efektów tych procesów w odniesieniu do tłuszczów neutralnych nie zauważono.

Ponieważ przeprowadzone doświadczenia nie dały pozytywnych wyników, dalej więc tymi metodami w stosunku do tłuszczów nie zajmowano się.

5. Przedmuchiwanie przegrzaną parą wodną

Substancje zapachowe z reguły (12) są ciałami lotnymi, toteż normalnie przy przerobie tłuszczów przeznaczonych do celów jadalnych, do usuwania zapachu stosuje się metody oparte na destylacji. Przez tłuszcz przepuszcza się strumień przegrzanej pary wodnej, który unosi ze sobą wszystkie substancje lotne, a wraz z nimi i substancje zapachowe. Proces ten w zastosowaniu przemysłowym jest dobrze opanowany i na szeroką skalę stosowany w przemyśle tłuszczowym — pod nazwą odwaniania. Na tej podstawie jak też i zgodnie ze wzmiankami znalezionymi w literaturze (10) należy przypuszczać, że metoda ta powinna być słuszną również w zastosowaniu do poprawiania zapachu tłuszczów odpadowych.

Doświadczenia w skali laboratoryjnej przeprowadzono w aparaturze, jaką normalnie stosuje się do destylacji z parą wodną.

Do kolby wlewano 1 kg roztopionego tłuszczu i po ogrzaniu go do temperatury 150 °C rozpoczynano przedmuchiwanie pary przegrzanej do temperatury ok. 300 °C. W czasie około pół godziny przedmuchiwanie doprowadzało stopniowo temperaturę tłuszczu do ok. 190 °C, utrzymując przegrzanie pary w granicach 300—325 °C. W tych warunkach prowadzono odwanianie aż do chwili, gdy przestawały uchodzić pary o bardzo intensywnym nieprzyjemnym zapachu.

Po skończonej destylacji, która trwała przeciętnie około 3 godzin, zawartość kolby przelewano do zlewki i następnie użytkowywano do wyboru mydeł.

Zachowując stałe warunki destylacji, to jest temperaturę tłuszczu 180—190 °C oraz przegrzanie pary do ok. 300 °C, przeprowadzono trzy serie doświadczeń, a mianowicie: A₁, B₁, C₁; A₂, B₂, C₂; A₃, B₃, C₃ z różnymi ilościami pary.

Należy stwierdzić, że w ten sposób potraktowane tłuszcze pod względem zapachowym uległy bardzo znacznej poprawie, przy czym z tłuszczu pogarbarskiego (C₁, C₂, C₃), odpędzono również w ten sposób całą ilość naftalenu. Wyniki zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Własności zapachowe tłuszczów odwonionych różnymi ilościami pary oraz otrzymanych z nich mydeł

Oznaczn. próby	Ilość przećmuchianej pary w kg/1 kg tłuszczu	Zapach mydła
A ₁	1	obojętny
B ₁	1	"
C ₁	1	"
A ₂	0,75	obojętny
B ₂	0,75	"
C ₂	0,75	"
A ₃	0,50	obojętny
B ₃	0,50	"
C ₃	0,50	"

Jak widać z zestawienia, już przy użyciu 0,5 kg pary na 1 kg tłuszczu odpadowego uzyskuje się zadowalające wyniki.

Jakkolwiek same pary przy odwanianiu posiadają jeszcze dość niemiły zapach, to jednak tłuszcze, szczególnie na zimno, mają zapach obojętny. Również w czasie zmydlenia osnowa nie wydziela prawie żadnej woni.

Należy przypuszczać, że we wszelkiego rodzaju tłuszczach odpadowych substancje zapachowe pochodzą w pierwszym rzędzie z rozkładu ciał białkowych. W związku z otrzymaniem pozytywnych wyników przy dezodoryzacji takich tłuszczów za pomocą przegrzanej pary wodnej wydawało się celowe stwierdzić, co dzieje się w czasie

procesu z tymi substancjami, a w szczególności — jak zmienia się zawartość azotu po odwonieniu.

W tym celu wykonano szereg oznaczeń azotu względnie białka metodą Kjeldahla w tłuszczach odpadowych surowych oraz odwonionych, których wyniki zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Zawartość azotu w tłuszczach odpadowych surowych odwonionych oraz w destylacie w %

	Tłuszcz surowy	Tłuszcz odwoniony	Destylat
A	0,23	0,13	nie oznaczano
B	0,08	0,05	0,016
C	0,07	0,056	nie oznaczano

Jak widać z zestawienia, obecne w tłuszczach odpadowych substancje białkowe znajdują się w stadium bardzo daleko posuniętej odbudowy i znaczna ich część uchodzi z tłuszczu wraz z parą wodną. Dowodem tego jest znacznie niższa ilość azotu w tłuszczach odwonionych niż w tłuszczach surowych oraz obecność jego w destylacie. Należy zaznaczyć, że azot oznaczony w destylacie stanowi tylko część azotu „lotnego”, gdyż znaczna jego ilość uchodzi wraz z parami nie kondensującymi się, jak też pewna jego ilość przechodzi do kondensatu wodnego.

Doświadczenia te potwierdzają pogląd, że odór tłuszczów odpadowych spowodowany jest obecnością ciał białkowych o bardzo daleko posuniętym rozkładzie i że częściowo można je usunąć przez destylację z parą wodną, polepszając w ten sposób jakość tłuszczu.

6. Sporządzanie mydeł

W celu ostatecznego przekonania się o skuteczności procesu odwonienia w zastosowaniu do tłuszczów odpadowych, sporządzono z nich szereg mydeł. Zmydlenie przeprowadzono wyliczoną z liczby zmydlenia ilością ługu sodowego z 10-procentowym nadmiarem, tj. około 15% NaOH w stosunku do tłuszczu.

Tłuszcz w ilości ok. 0,5 kg ogrzany do temperatury około 80 °C traktowano 30-procentowym ługiem o temperaturze ok. 40 °C. Czas zmydlenia wynosił 14—16 godzin a proces przeprowadzano w zlewkach na łaźni wodnej. Tak otrzymane mydła wysalano nasyconym roztworem soli kuchennej na gorąco. Po odciągnięciu pipetą ługu pomydlanego, szlifowano je 1-procentowym roztworem NaOH i wlewano do form. Po ostygnięciu wyjmowano z form, a po obechnięciu wiórowano. Wióry z kolei suszono do odpowiedniej zawartości wody i następnie sprasowywano na prasie hydraulicznej w kostki.

Okazało się, że mydła sporządzone z tłuszczów odpadowych, odwonionych wyżej opisanym sposobem, są pod względem zapachowym zupełnie zadowalające i nie różnią się od przeciętnych gospodarskich mydeł znajdujących się w handlu.

Ich przydatność wypróbowano w zastosowaniu domowym i stwierdzono, że przy praniu w letniej wodzie pienią się dobrze, posiadają zadowalającą zdolność piorącą i nie wydzielają żadnego przykrego zapachu przy użyciu.

B. SKALA POŁTECHNICZNA

1. Rafinacja kwasem siarkowym

Do żelaznego aparatu o poj. ok. 3,5 l wprowadzano około 2 kg tłuszczu i uruchamiano mieszadło o ok. 50 obr/min. Po ogrzaniu tłuszczu do temperatury 60 °C dodawano z wkraplacza 15%, tj. 300 g stężonego kwasu siarkowego, i ciągle mieszając utrzymywano podaną temperaturę przez 2 godziny. Po tym czasie mieszadło zatrzymywano, lecz przy zraszaniu tłuszczu gorącą wodą w celu przemycia go uruchamiano je kilkakrotnie, uważając aby nie wytworzyła się emulsja. Po przemyciu pozostawiano zawartość w spokoju na kilka minut dla rozwarstwienia wody i zanieczyszczeń, które następnie odpuszczano. Operację przemycania gorącą wodą po rafinacji przeprowadzano ogółem trzykrotnie, co wystarczało do zupełnego usunięcia kwasu.

W efekcie rafinacji otrzymano tłuszcze, które analogicznie jak w doświadczeniach w szkło pod względem zapachowym prawie wcale nie różniły się od tłuszczów wyjściowych, a jedynie barwa ich była nieco jaśniejsza.

2. Przedmuchiwanie przegrzaną parą wodną

Przedmuchiwanie przegrzaną parą wodną w skali półtechnicznej przeprowadzano w aparaturze metalowej w sposób następujący.

Około 2 kg tłuszczu wprowadzano do odwanacza i po ogrzaniu go do temperatury ok. 160°C rozpoczynano przepuszczanie pary przegrzanej do temperatury ok. 200°C, uważając, aby nie nastąpiło spienienie i przerzucenie do odbieralnika. W ciągu około pół godziny doprowadzano temperaturę tłuszczu do około 180—190°C, a temperaturę przegrzania pary do ok. 300—325°C i w tych warunkach starano się prowadzić proces tak długo, aż uchodzące pary straciły częściowo przykry zapach, a pobrana przez zawór spustowy próbka tłuszczu wykazywała woń względnie obojętną. Rezultat ten uzyskiwano po ok. 2,5—3-godzinnym przedmuchiwaniu, przy czym ilość zużytej pary wynosiła poniżej 0,5 kg/l kg tłuszczu. Przy stosowaniu wyższych temperatur można uzyskać ten sam efekt odwonienia w krótszym czasie przy zużyciu mniejszej ilości pary. Jest to jednak niekorzystne, gdyż otrzymuje się zbyt ciemny produkt.

Jeżeli chodzi o ilość pary, jaką należy przedmuchiwać przez tłuszcz w celu uzyskania pełnego efektu odwonienia, to jakkolwiek istnieje szereg wzorów do obliczania jej (12), dotychczas konkretnie tego zagadnienia nie rozwiązano. Trudność leży w tym, że nie znamy dokładnie ilości substancji zapachowych, ich własności chemicznych, ciężaru cząsteczkowego, przeżności par ani też składu mieszaniny substancji zapachowych. Dlatego jedynym sposobem śledzenia przebiegu procesu odwaniania jest branie od czasu do czasu (np. co pół godziny) próby i badanie jej na zapach. Zużycie pary zależy od stopnia lotności substancji zapachowych oraz od tego, do jakiego stopnia dany tłuszcz ma być odwoniony. Oceny te są bardzo subiektywne.

W tych warunkach przeprowadzono dwie serie doświadczeń. Pierwsza obejmowała odwanianie tłuszczu surowego, a druga — tłuszczu rafinowanego kwasem siarkowym. W obu przypadkach tłuszcze te nie wykazują przykrego zapachu i zupełnie dobrze nadają się do wyrobu mydeł.

Ponieważ tłuszcze nierafinowane prawie równie dobrze nadają się do tego celu jak tłuszcze rafinowane, proponuje się — dla uzyskania pewnych oszczędności przy przerobie — proces rafinacji pominąć, a efekt rozjaśnienia mydła uzyskać przez dodatek blankitu w ilości normalnie stosowanej w przemyśle mydlarskim.

3. Sporządzanie mydeł

Podobnie jak w doświadczeniach na skalę laboratoryjną, dla przekonania się o skuteczności odwonienia, sporządzo-

no mydła z próbek odwonionych. Mydła otrzymywano zachowując wszystkie warunki jak przy gotowaniu ich w szkło, z tym że próby prowadzono z ilościami około 5 kg w aparaturze poprzednio opisanej. Mydła sporządzano z samych tylko tłuszczów odpadowych bez żadnych dodatków. Jeżeli mydło sporządzone na czystej osnowie tłuszczu odpadowego będzie zadowalające, to nie powinno być żadnych niespodzianek przy użyciu tego tłuszczu jako dodatku do normalnej osnowy przy wyrobie mydeł podstawowych.

I w tym przypadku przydatność ich wypróbowano w zastosowaniu domowym. Stwierdzono, że ich jakość jest najzupełniej zadowalająca. Pienią się bardzo dobrze i mają bardzo dobre własności piorące. Pod względem zapachowym zaś są lepsze od niektórych mydeł znajdujących się obecnie w handlu.

IV. WNIOSKI

1. Surowe tłuszcze odpadowe odznaczają się nieprzyjemnym zapachem. W czasie zmydlenia ich wydzielają się silnie cuchnące pary. Sporządzone z nich mydła zapach ten zatrzymują i z tego powodu nie nadają się do użytku.

2. Po odwonieniu przegrzaną parą wodną powyższe niepożądane własności ani w odniesieniu do samych tłuszczów, ani też w czasie procesu ich zmydlenia nie występują.

3. Mydła sporządzone z tłuszczów odpadowych, odwonionych działaniem przegrzanej pary wodnej posiadają zapach właściwy dla zwykłych mydeł użytkowych; są one praktycznie bezwonne.

4. Ponieważ mydła sporządzone na czystej osnowie odwonionych tłuszczów odpadowych są praktycznie bezwonne, więc tłuszcze te po odwonieniu tym bardziej nadają się do osnowy mieszananej przy przemysłowym wyrobie mydeł użytkowych.

V. WYTYCZNE DLA PRZEMYSŁU

Proponuje się następujący sposób postępowania przy użytkowywaniu tłuszczów odpadowych utylizacyjnych, kanalowych i pogarbarskich:

a. tłuszcz sklarować w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych;

b. poddać go rafinacji kwasem siarkowym, jak podano w rozdziale pt.: „Rafinacja kwasem siarkowym”;

c. poddać go procesowi przedmuchiwania w temperaturze 180—190°C parą wodną przegrzaną do temperatury około 300°C i proces prowadzić tak długo, aż przestaną uchodzić cuchnące pary, a pobrana próbka tłuszczu będzie wykazywała zapach względnie obojętny;

d. użytkować jako dodatek do osnowy przy wyrobie mydeł.

WYKAZ PIŚMIENICTWA

1. Janicki J., Rutkowski A.: Tłuszcze kanałowe i sposób ich zbierania. Przemysł Rolny i Spożywczy, str. 326 (1951).
2. C. O. i P. P.: Norma zakładowa tłuszczu utylizacyjnego. P/t/6/1952.
3. Mauerberger A., Mirkin: Technologie mięsa i mięsoproduktów, str. 474; (1940).
4. Kies F.: Fettrückgewinnung aus Abwässern, Fette u. Seifen, str. 768; (1941).
5. Lüde R.: Die Gewinnung von Fetten und Fetten Ölen, str. 179; (1943).
6. C. O. i P. P.: Norma zakładowa tłuszczu kanałowego, P/t/7/1952.
7. Krzywicki E.: Technologia garbarstwa, str. 196, 199, 236; (1947).

8. C. O. i P. P.: Norma zakładowa tłuszczów pogarbarskich topionych, P/t/8/1952.
9. Möllering H., Lüttgen C., Werth D.: Seifen Herstellung und Seifenerzeugnisse, str. 20, 21, 64; (1942).
10. Böhm E.: Die Fabrikation der Fettsäuren, str. 48—52, 222; (1932).
11. Thomson and McCutcheson Soap and Detergents, str. 151; (1950).
12. Tiutiunnikow, Juchnowskij, Markmann: Technologie piererabotki żirow, str. 34, 36, 43, 469; (1950).
13. Schönfeld H.: Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, t. IV, str. 229; (1936).
14. Grossfeld J.: Fette und Öle, t. IV, str. 11; (1939).
15. Fette und Seifen, nr 6; str. 375; (1951).

СОДЕРЖАНИЕ

Исследовано три вида отбросных жиров, а именно: утилизионного, канального и из отходов кожевенного производства.

Проверено различные методы облагораживания отбросных жиров и разработано метод улучшения их

качества, особенно в отношении запаха, таким образом, чтобы были пригодны в качестве добавки к основному мылу.

RÉSUMÉ

On a examiné trois sortes des graisses détachées de la boucherie, de la canalisation et de la tannerie.

On a exploré des différentes méthodes d'améliorer les graisses détachées et on a élaboré la méthode de corriger

leurs qualité, particulièrement à l'égard d'odeur, autant qu'ils soient propres comme bases pour la fabrication des savons.

W. KRÓLIKOWSKI i H. NIEWIADOMSKI

Wpływ kwasu cytrynowego, winowego i mlekowego na smak margaryny

STRESZCZENIE

Zbadano wpływ kwasu cytrynowego, winowego i mlekowego na smak margaryny wodnej. Uznano, iż kwas cytrynowy i winowy nie wpływają korzystnie na smak, natomiast kwas mlekowy w ilościach 0,03 do 0,06% polepsza go. Zawartość tego kwasu wpływa jednakże ujemnie na trwałość margaryny, przyspieszając wzrost liczby nadtlenowej, wobec czego może on być stosowany tylko przy produkcji margaryny wodnej mającej ulec szybkiej konsumpcji.

Masło krowie zawiera niewielkie ilości kwasu cytrynowego i mlekowego oraz ich soli pochodzących z mleka surowego i powstałych później na drodze procesów biologicznych podczas jego przerobu. Według Dawydowa (1) w mleku krowim znajduje się około 0,2% tych kwasów w przeliczeniu na kwas cytrynowy. W śmietanie zaś służącej do wyrobu masła odnośna ilość, według Bailey'a (2) w przeliczeniu na kwas mlekowy, wynosi 0,4 do 0,6%. Wobec tego wskazane było zbadać, czy i w jakim stopniu dodatek kwasu cytrynowego, winowego i mlekowego może polepszyć smak margaryny wodnej upodabniając ją do masła.

Znany jest fakt, iż nawet bardzo małe ilości niektórych substancji mogą wpływać zasadniczo na własności organoleptyczne produktów spożywczych, a przede wszystkim na ich smak i zapach — dwie cechy najściślej z sobą związane. Np. dodatek dwuacetylu do margaryny w ilościach nieprzekraczających 2 mg na 1 kg wpływa wyraźnie na wrażenia smakowe i zapachowe. Według Bailey'a (2) dwuacetyl — zasadniczy czynnik aromatu masła — powstaje na drodze biologicznej przez fermentację cytrynianów zawartych w mleku, w wyniku działalności bakterii mieszanых kultur różnych gatunków drobnoustrojów (np. *Streptococcus lactis*). Dalszym ważnym czynnikiem aromatyzującym są kwasy: mlekowy, octowy i propionowy, powstałe również dzięki działalności tychże bakterii (tzw. pobudzaczy kwasowych), fermentujących laktozę zawartą w mleku i obniżających w ten sposób jego pH.

Podczas produkcji mlecznej margaryny mleko poddaje się kwaszeniu biologicznemu w celu uzyskania wyżej wymienionych substancji smakowo-zapachowych, które nadają produktowi cechy zbliżone do masła.

Dzięki takiemu charakterowi biologicznemu produkcja ta jest dość skomplikowana. Podczas kwaszenia mleka konieczne są bowiem urządzenia zapobiegające zakażeniu oraz degeneracji kultur pobudzaczy kwasowych, jak też i szczególna uwaga ze względu na niebezpieczeństwo zakażenia jednolitego przebiegu fermentacji mlekowej. Ponadto gotowy produkt jest mało trwały i dzięki temu nie daje się przechowywać dłuższy czas. Z powyższych względów produkuje się obecnie margarynę wodną, łatwiejszą w otrzymywaniu i nie posiadającą tak dużej skłonności do psucia się, jednakże pozbawioną naturalnych substancji aromatyzujących.

Dążąc do zbliżenia jakości margaryny wodnej do masła należałoby przeprowadzić zakwaszenie tego produktu na drodze chemicznej i wprowadzić w jego skład pewne ilości wymienionych kwasów organicznych.

Według Petersena (3) prace związane z tym zagadnieniem prowadzone były od szeregu lat w Holandii i w krajach skandynawskich. W okresie 1943—1945, pod kierownictwem J. Runströma i F. Banga, przeprowadzono liczne,

uwieńczone pozytywnym rezultatem próby wyeliminowania bakterii i przejścia na drogę czysto chemicznego kwaszenia śmietany nawet przy produkcji masła. W wyniku tych doświadczeń proponowano stosowanie mieszanki składającej się z kwasu mlekowego, octowego, mrówkowego i dwuacetylu, dodawanej w ilości 1 ml na 1 kg masła. Próby przeprowadzone z margaryną dały również smakowo jakoby pozytywne rezultaty i doprowadziły do zgłoszenia patentu (4) w zakresie stosowania wzmiankowanych mieszanek. Zagadnienie komplikuje się jednak na skutek uzupełnienia innego składu kwasów tłuszczowych i braku w margarynie wodnej szeregu takich substancji, jak antyutleniacze i emulgatory naturalne.

Szczegółowe badania przeprowadzone we wzmiankowanym Instytucie a referowane przez Petersena (5) wykazały prooksydatywne działanie na tłuszcze kwasów dodawanych do układów wodnotłuszczowych. Jednakże podczas kwaszenia śmietany przy wyrobie masła pewne obniżenie pH działa hamująco w stosunku do procesów oksydacji tłuszczu. Efekt ten polega na skoagulowaniu substancji białkowych mleka pod wpływem niewielkiego wzrostu stężenia jonów wodorowych i wytworzeniu przez te substancje błonek ochronnych dookoła kuleczek zemułgowanego tłuszczu, będącego w śmietanie fazą rozproszoną. Dalsze jednakże obniżenie pH przyspiesza już utlenianie zarówno tłuszczu śmietany, jak i masła.

Margaryna wodna nie zawiera substancji białkowych mogących tworzyć według powyższych poglądów błonki ochronne, a ponadto nie posiada naturalnych przeciwutleniaczy. Dlatego w tym przypadku każde zwiększenie koncentracji jonów wodorowych przyspiesza procesy oksydacyjne fazy tłuszczowej. Wielkość tego wpływu niektórych kwasów w układzie olej sezamowy-woda (5) malała w następującej kolejności: kwas solny, mrówkowy, mlekowy, cytrynowy, octowy.

Na podstawie tych badań wspomniani autorzy doszli do wniosku, iż chemiczne kwaszenie daje produkt o zmiennej jakości i dlatego proces ten można stosować jedynie przy produkcji masła mającego być szybko skonsumowanym. Wnioski te wydają się ważne także odnośnie margaryny.

Literatura wskazuje, że dodatki niektórych kwasów organicznych są stosowane w produkcji margaryny wodnej i mlecznej (2). Według Marczukajtisa (6) dodatek kwasu cytrynowego do margaryny obniżający pH poniżej 5,5 obok polepszenia smaku polegającego na nadaniu mu „świeżości”, wpływa przyspieszająco na oksydację tłuszczu, co w efekcie powoduje szybkie psucie się produktu. O dodatnim wpływie smakowym tego kwasu wspomina również Teufel (7). Jednakże próby techniczne przeprowadzone sporadycznie przez niektóre zakłady krajowego przemysłu tłuszczowego nie potwierdziły w zasadzie tego mniemania.

Średnie wartości liczby nadtlenowej przechowywanych próbek margaryny fabrycznej z zawartością kwasu mlekowego

Nr próby	% zawartości kwasu mlekowego	Liczba kwasowa	Liczba nadtlenowa												
			d n i												
			0	5	10	15	20	25	30	35	37	40	44	50	58
1	0,000	0,14	3,00	3,3	3,9	4,5	4,7	5,6	—	7,7	8,0	8,8	10,61	14,1	19,4
2	0,017	0,24	3,00	3,45	4,6	5,7	7,2	—	10,6	—	14,2	15,7	17,6	21,9	28,9
3	0,034	0,29	3,00	3,85	5,4	7,9	11,1	14,2	17,0	—	21,0	22,0	22,8	25,6	28,8
4	0,051	0,383	3,00	3,8	5,03	6,7	9,3	11,1	13,9	—	17,1	—	20,15	22,9	25,8

Według Bailey'a (2) dodatek kwasu cytrynowego jest polecany i stosowany tak przy produkcji masła, jak i margaryny mlecznej; zwrócić jednak należy uwagę, iż przy wyrobie tych produktów udział biorą odpowiednie drobno-ustroje, które, jak już wspomniano, wytwarzają dwuacetyl z kwasu cytrynowego i jego soli. W tych więc okolicznościach dodatek ten wpływa pośrednio na aromat i smak produktów. Z powyższego punktu widzenia w przypadku wyrobu margaryny wodnej dodawanie tego kwasu nie wydaje się celowe.

Ponieważ zagadnienie polepszenia naszej margaryny należy do ważniejszych problemów przemysłu tłuszczowego, uznano za celowe zbadać wpływ wspomnianych w tytule kwasów organicznych na smak margaryny wodnej i określić ewentualne zmiany w trwałości, wywołane obecnością wybranego na podstawie tych prób kwasu.

W pierwszym okresie pracy, to jest w badaniach laboratoryjnych, użyto do wszystkich prób jednakowej mieszanki tłuszczów o temperaturze topnienia 35°C. Próbkę margaryny sporządzano w kieralni laboratoryjnej o pojemności 3 l stosując stale jednakowe warunki postępowania. Temperaturę emulgowania regulowano dopuszczaniem pary lub wody chłodzącej do płaszcza aparatu i utrzymywano ją na poziomie 38°C, to jest o 30° powyżej temperatury topnienia mieszanki. Zawartość kieralni była mieszana za pomocą mieszadła ramowego napędzanego z szybkością 400 obr./minutę.

Kwasy organiczne chemicznie czyste wprowadzane były podczas procesu emulgowania w formie roztworu w fazie wodnej i emulgowane z tłuszczem w czasie 15 minut. Wytworzona emulsja margarynowa była następnie schładzana zimną wodą i przerabiana mechanicznie idącym dalej mieszadłem. Tak otrzymane próbki margaryny laboratoryjnej z różnymi ilościami badanych kwasów poddawano degustacji przez zespół, w skład którego wchodziło 11 osób.

Najpierw określono dla wszystkich kwasów rząd wielkości stężenia dopuszczalnego w margarynie. W tym celu wykonano próbki z zawartością tych dodatków w ilościach: 0,01, 0,1 i 0,5%.

We wszystkich trzech przypadkach stwierdzono, że zawartość 0,01% kwasu nie jest smakowo wyczuwalna, natomiast 0,1% stanowi dodatek nadmierny. W oparciu o ten wynik zbadano ich wpływ w ilościach między 0,01 a 0,1%. W wyniku tych prób jako stężenia dopuszczalne dla kwasu cytrynowego uznano 0,02 do 0,03%, dla margaryny niesolonej oraz 0,03 do 0,05% dla margaryny solonej.

Podobne badania pozostałych kwasów pozwoliły ustalić za dopuszczalne stężenia kwasu winowego dla margaryny niesolonej 0,04 do 0,07%, dla solonej 0,07 do 0,09%; natomiast dla kwasu mlekowego odpowiednio 0,03 do 0,06% i 0,06 do 0,09%.

Próbki otrzymane w granicach wymienionych stężeń poddano degustacji wraz z próbkami nie zawierającymi tych dodatków i stwierdzono, iż kwas cytrynowy nie polepsza margaryny, wpływając jedynie w kierunku nadania jej kwaśnego smaku; podobny wpływ wykazał, zdaniem większości, kwas winowy. Stwierdzono, iż jedynie kwas mlekowy wpływa dodatnio na smak margaryny dodając jej specyficznego, miłego i „odświeżającego” aromatu i posmaku.

Z powyższych względów uznano przeprowadzanie prób technicznych dla pierwszych dwóch kwasów za niecelowe i wykonano je tylko w odniesieniu do kwasu mlekowego.

W skład osnowy margarynowej wchodził olej arachidowy utwardzony, kokosowy utwardzony, sojowy ciekły i salomas. Ze względu na to, że dla celów przemysłu spożywc-

zego dostępny był w okresie prowadzonych doświadczeń kwas mlekowy krajowy „spożywczy” 50%, gatunek I, o kolorze ciemnym, próby te przeprowadzono z takim produktem.

Dodatek ten wprowadzano do kieralni podczas emulgowania w ilościach 0,017; 0,034 i 0,051%. Zespół degustacyjny uznał dodatek 0,051% kwasu mlekowego za polepszający smak margaryny wodnej we wspomniany już wyżej sposób. Ilości mniejsze tego polepszającego wpływu nie wykazały, natomiast większe wprowadzały zbyt wyraźny posmak kwasu.

W związku z pozytywnym wynikiem prób technicznych z kwasem mlekowym zbadano jego wpływ na trwałość margaryny, w wypadku bowiem ujemnego działania tego kwasu dodatni efekt smakowy nie może stanowić o jego zastosowaniu w produkcji.

W tym celu otrzymane w procesie fabrycznym próbki margaryny przechowywano w opakowaniu pergaminowym w zamkniętej szafce w

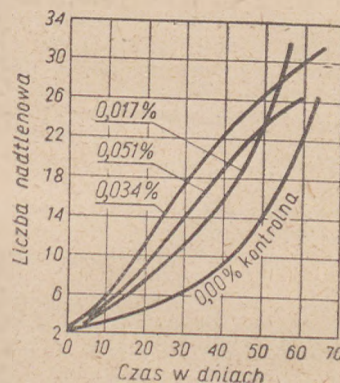
temperaturze pokojowej (warunki gospodarstwa domowego) w czasie 60 dni. Co 5 dni oznaczano w nich liczby nadtlenowe „zimną” metodą Whelera (8). Otrzymane wyniki zestawione są na tablicy 1 i przedstawione graficznie na rys. 1.

Jak wynika z przytoczonych danych liczbowych, próba kontrolna nie zawierająca kwasu mlekowego posiadała zawsze najmniejsze wartości liczby nadtlenowej, wobec czego dodatek tego kwasu do margaryny wodnej, nie zawierającej antyutleniaczy głównych, wykazał w tym układzie wpływ prooksydatywny w stosunku do tłuszczów. Wynik ten zgodny jest z omawianymi na wstępie poglądami znajdującymi się w literaturze.

Omawiany wpływ prooksydatywny zastosowanego kwasu mlekowego nie uwypuklił się jednak wyraźnie organoleptycznie w czasie jednego miesiąca przechowywania margaryny w warunkach zbliżonych do istniejących w gospodarstwie domowym.

W zakończeniu należy przypomnieć, iż wpływ kwasów organicznych na procesy oksydacyjne zachodzące w margarynie może zmienić kierunek w przypadku, gdy do margaryny dodawane będą przeciwutleniacze główne, naturalne (np. tokoferole) lub syntetyczne (np. NDGA). W tym przypadku kwasy te, a w szczególności kwas cytrynowy, przeciwdziałają oksydacji tłuszczów dzięki efektowi synergizmu w stosunku do tych przeciwutleniaczy. Ponadto mogą one dezaktywować ślady metali ciężkich (np. Cu i Fe) będących prooksydantami (9). W takim naświetleniu dodatek kwasu mlekowego i w bardzo małych ilościach kwasu cytrynowego mogłyby stać się cennym dla margaryny wodnej, podnosząc jej smak a zarazem jakość.

W konkluzji można uznać, iż dodawanie kwasu mlekowego nie polepsza produkowanej obecnie margaryny wodnej aż tak znacznie, aby pozwoliło to przejść do porządku nad jego prooksydatywnym wpływem, a więc stosowania jego nie należy uważać za celowe.



Rys. 1. Zmiany liczby nadtlenowej podczas przechowywania margaryny z dodatkiem kwasu mlekowego

WYKAZ PIŚMIENNICTWA

1. Dawydow: *Mołoko i mołocznoje dzieło*. OGIZ Moskwa. str. 12, 1949.
 2. Bailey: *Industrial Oil and Fat Products*. I. P. New York, str. 262, 265, 267, 268, 275. — 1951.
 3. Petersen: *Fette und Seifen*. 280—282, 54 — 1952.
 4. Patent R. P.: Nr 33359 (1947).
 5. Petersen: *Fette und Seifen*. 359—361 — 54. 1952.
 6. Marczukajtis: *Przemysł Rolny i Spożywczy*. 152, 156, 6 1952.
 7. Gräfe: *Die Lebensmittel Industrie*. 275, 4B 1952.
 8. Lea: *Rancidity in Edible Fats*. Chem. Publ. New York, str. 108 — 1939.
 9. Deuel: *The Lipids* New York str. 297—299 1951.
- Oraz jak pozycja 2 (str. 62, 64, 70, 232, 618, 619).

СОДЕРЖАНИЕ

Исследовано влияние лимонной, винной и молочной кислоты на вкусовые качества маргарина.

Определено, что лимонная и винная кислоты не влияют положительно на вкусовые достоинства маргарина, молочная же кислота в количестве от 0,3 до 0,06% улучшает ее качество.

Содержание этой кислоты влияет однако отрицательно на сохраняемость водного маргарина, ускоряя во-

зрастание перекисного числа. В заключении определено, что молочная кислота может быть применяема только в производстве маргарина предназначенного для скорого употребления после непродолжительного хранения. Это является следствием того, что прооксидативное влияние этой кислоты не успевает проявиться и снизить качество продукта.

RÉSUMÉ

On a étudié l'influence de l'acide citrique, tartarique et lactique sur le goût de la margarine. On a trouvé que l'acide citrique et tartarique ne rendent pas le goût meilleur, au contraire l'acide lactique en quantité de 0,03 à 0,06% améliore le goût de la margarine. Mais le contenu de cet acide rend la margarine moins durable accélérant la crois-

sance du nombre peroxigénique. En conséquence on a prouvé que cet acide ne peut être appliqué qu'à la production de la margarine qui est destinée à la prompte consommation et dont le temps de la conservation n'est pas long. En ce cas l'influence prooxidative de cet acide n'a pas le temps de surgir et de gêner la qualité du produit.

B. PILICHOWSKI

Mydło gospodarcze z dodatkiem mersolanu

STRESZCZENIE

Otrzymano mydło gospodarcze, w którym 11% kwasów tłuszczowych zostało zastąpionych kwasami sulfomarsolowymi z mersolanu sodu. Ilość wprowadzonego mersolanu zależy od ilości zawartego w nim chlorku sodowego. Wartość piorąca tego mydła nie jest niższa od wartości piorącej mydła zwyczajnego.

Występujące w skali światowej zjawisko niedoboru tłuszczów naturalnych zmusza do poważnego zastanowienia się nad dalszymi drogami rozwoju przemysłów, opartych na tej podstawie surowcowej. Do takich przemysłów należy przede wszystkim przemysł mydlarski, jako najpoważniejszy konsument naturalnego surowca tłuszczowego, a zatem przemysł, który w pierwszej kolejności i najdotkliwiej odczuwa jego niedobór.

Usiłowania zmierzające do wyrównania niedoboru naturalnego surowca tłuszczowego idą w dwóch kierunkach. Z jednej strony zmierzają do powiększenia bazy surowca naturalnego przez powiększenie wydajności tłuszczowej roślin oleistych już uprawianych, wprowadzenie uprawy nowych roślin oleistych oraz intensywniejszą hodowlę bydła i nierogacizny, a z drugiej strony wre wytężona praca w kierunku zastąpienia surowca naturalnego syntetykami wszędzie tam, gdzie stanie się to możliwe.

Podczas gdy w krajach kapitalistycznych sprawa ta jest jedynie kwestią ceny surowca naturalnego, w gospodarce socjalistycznej posiada ona dodatkowy, niezwykle ważny aspekt związany ze sprawą żywienia. Tłuszcze naturalne oszczędzone w przemyśle mydlarskim mogą być przeznaczone dla celów konsumpcyjnych.

Stąd wypływają kolosalne różnice w podejściu do tego zagadnienia. Podczas gdy kraje kapitalistyczne obok syntetyków lansują cały szereg środków piorących, opartych na bazie naturalnego surowca tłuszczowego, a zatem wcale nie myślą o jego oszczędzaniu, w krajach o gospodarce socjalistycznej jedyną słuszną drogą wydaje się jak najszersze zastępowanie surowca naturalnego syntetykami opartymi na pewnej i szerokiej podstawie surowcowej dla ich produkcji, to znaczy przede wszystkim na węglu, a w dalszej kolejności na ropie naftowej.

Jeśli chodzi o Polskę, to zagadnienie niedoboru tłuszczów naturalnych występuje u nas wyjątkowo wyraźnie, ponieważ dotąd jeszcze rozwój rolnictwa nie nadążył za rozwojem przemysłowym kraju i nie jest w stanie zaspokoić potrzeb przemysłu. Zmusza nas to tym bardziej do posuccia drogą jak największego zastępowania naturalnego surowca tłuszczowego syntetykami opartymi na bazie węglowej.

Jest rzeczą zrozumiałą, że próby zastąpienia surowca naturalnego syntetykami powinny mieć miejsce przede wszystkim w przemyśle mydlarskim. Zarówno przez to, że przemysł ten jest najpoważniejszym odbiorcą tego surowca, jak i ze względu na to, że w dziedzinie syntetyków wiedza poczyniła bardzo znaczne postępy, wykazując ich duże możliwości w zakresie prania i względną łatwość eksperymentowania.

W postawionym przez Instytut 2 lata temu zagadnieniu chodziło o zastąpienie syntetykiem pewnej ilości kwasów tłuszczowych w mydle gospodarczym z zastrzeżeniem możliwości wyprodukowania mydła twardego — bez obniżenia jego dotychczasowych właściwości piorących.

Jako jedyny syntetyk spełniający warunek oparcia się o trwałą i szeroką bazę dla jego produkcji wytypowany zo-

stał mersolan sodu i z powyższych względów dalsze prace poszły w kierunku zbadania możliwości włączania mersolanu do mydeł gospodarczych. W wyborze powyższym kierowano się również tym, że mersolan posiada już pewne tradycje w przemyśle mydlarskim.

Mersolany zostały wprowadzone na rynek w latach 1938—1940 i przez dłuższy okres czasu, podczas ostatniej wojny, stosowane były jako dodatek do mydeł i proszków do prania. We wczesnym okresie powojennym nie utrzymały się na rynku jako dodatek do mydeł. W NRD zaczęto stosować do mydeł sulfonowane alkohole pochodzenia syntetycznego pozostawiając mersolany jedynie jako dodatek do proszków do prania.

Jednakże już w rok po wojnie dużo uwagi poświęca mersolanom literatura radziecka, widząc w nich możliwości znacznie szerszego zastosowania, niż to widzieli Niemcy w latach ostatniej wojny.

Jeśli chodzi o obecną produkcję mersolanów, to wiemy, że produkcja ich wzrasta (np. na dużą skalę wytwarza się je w NRD) świadcząc o coraz większym zapotrzebowaniu i użytkowaniu.

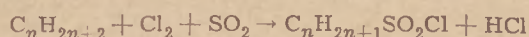
Po wytypowaniu syntetyka zagadnienie włączania go do mydła gospodarczego sprowadza się do rozwiązania dwóch problemów:

1. zachowania się mersolanu w mieszaninie z mydłem — pod kątem własności piorących mieszaniny,
2. zachowania się mersolanu w mieszaninie z mydłem pod kątem możliwości wyprodukowania twardego mydła mieszanego.

Co to są mersole i mersolany? Mersolan jest produktem uzyskiwanym przez zmydlenie mersolu alkaliem, najczęściej ługiem sodowym. Mersol natomiast jest mieszaniną sulfochlorków węglowodorów alifatycznych o długości łańcucha od C_{12} do C_{18} (średnio C_{15}). Składa się on głównie z monosulfochlorków z pewną zawartością polisulfochlorków i pewną zawartością niezmydlającego się oleju parafinowego.

Mersol otrzymuje się przez działanie gazowej mieszaniny SO_2 i Cl_2 na syntetyczne parafiny. Parafiny te są produkowane albo przez uwodornienie węgla w niskiej temperaturze, albo pod wysokim ciśnieniem katalitycznie z gazu wodnego (synteza Fischer-Tropscha). Użycie gazowej mieszaniny SO_2 i Cl_2 do produkcji sulfochlorków było po raz pierwszy opisane przez C. F. Reeda (U.S.P. 2046090, 1933). Do reakcji sulfochlorowania używa się frakcji syntetycznych węglowodorów alifatycznych o temperaturze wrzenia 230—320 °C.

Reakcja chlorosulfonowania przebiega następująco:



Powyższy przebieg ma reakcja główna, a obok niej w procesach ubocznych w sposób podobny powstają polisulfochlorki. Ponadto w procesach ubocznych powstaje również mała ilość chlorków.

Reakcję sulfochlorowania prowadzi się w temperaturze 25—30 °C, ponieważ w wyższych temperaturach zachodzi odczepianie od cząsteczek węglowodorów przyłączonego uprzednio SO₂. Dla uniknięcia reakcji ubocznych stosuje się katalizatory, którymi są nadtlarki metali i promienie ultrafioletowe.

Mersol jest ciemnym, oleistym płynem o przeciętnym ciężarze właściwym 1,05/20 °C. Daje reakcję kwaśną i posiada liczbę zmydlenia 375—420. Posiada duże własności korozyjne i przenikliwy zapach. Jego lepkość wybitnie wzrasta z obniżaniem temperatury, tak że podczas chłódów musi być ogrzewany, w przypadku transportu przewodami rurowymi.

Celem otrzymania mersolanu poddaje się mersol neutralizacji ługiem sodowym, która przebiega według równania

$$C_nH_{2n+1}SO_2Cl + 2NaOH \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_2ONa + NaCl + H_2O$$

Reakcja ta jest wysoce egzotermiczna i wymaga pewnej uwagi, ponieważ w temperaturze powyżej 100 °C mogą mieć miejsce wybuchy.

Reakcję neutralizacji prowadzi się w kotłach otwartych w temperaturze do 70 °C dodając stopniowo mersol do określonej ilości ługu (nigdy odwrotnie) przy intensywnym mieszaniu zawartości kotła. W momencie, gdy masa reakcyjna przybiera wygląd mleczny, przerywa się dopływ mersolu aż do chwili wyklarowania się masy. Do neutralizacji używa się zwykle ługu sodowego o stężeniu 40 °Be.

Produkt neutralizacji jest płynną masą, która posiada wybitną tendencję do gęstnienia w miarę obniżania się jej temperatury; w temperaturze pokojowej posiada konsystencję gęstego, częściowo scukrzonego miodu.

Otrzymany produkt podlega dalszej przeróbce mającej na celu wyodrębnienie względnie czystego mersolanu sodu przez oddzielenie soli i węglowodorów.

Oddzielenie soli przeprowadza się przez dekantację płynu znad osadu po uprzednim odstaniu i rozwarstwieniu się masy poreakcyjnej lub lepiej — przez odwirowanie płynu. Po odwirowaniu w osadzie pozostaje tylko około 5% mersolanu.

Węglowodory, które wskutek procesu znalazły się w stanie emulsji z mersolanem, oddzielane są najprościej przez rozcieńczenie wodą (zwykle w stosunku 1:2) pozbawionego soli mersolanu i ogrzanie go do temperatury około 90 °C. Te warunki powodują rozbicie emulsji mersolan-olej parafinowy i ten ostatni wypływa na powierzchnię, gdzie się gromadzi i skąd łatwo go usunąć, ponieważ wytworzenie ponowne emulsji jest niezwykle trudne.

W sposób powyższy można otrzymać mersolan około 35-procentowy licząc na kwasy sulfomersolowe. Omówione sposoby usuwania soli i węglowodorów są proste i tylko w przypadku konieczności otrzymania mersolanu bardziej stężonego powstają trudności, ponieważ zachodzi potrzeba odparowywania pewnych ilości wody dodanej przy usuwaniu węglowodorów.

Oczyszczony mersolan jest płynem dobrze rozpuszczalnym w wodzie, o konsystencji i barwie przypominającej olej dla czerwienu tureckiej.

Mersol a zatem i mersolan nie istnieją jako jeden określony produkt i ogólnie należy raczej mówić o mersolach i mersolanach. Zależnie od zawartości głównych składników rozróżnia się następujące mersole (mersolany):

Gatunek	c. wł.	Sulfo-chlorki %	Niezmy-dlony olej %	Mon-sul-fochlorki %	Polisulfo-chlorki %
Mersol D	1,030	82	18	70—50	30—50
Me'sul H	0,881	40—50	40—50	30—40	12—14
Me'sol 30	0,833	30	70	27—24	3—6

Jak widać z powyższego zestawienia różnorodność składu nawet dla poszczególnych gatunków jest dosyć duża. Najpopularniejszy jest mersolan D i ten właśnie był użyty w naszych próbach.

W handlu znajdują się mersolany o różnych stężeniach kwasów sulfomersolowych: od 35 do około 60%. Ponadto w USA zapoczątkowano produkcję mersolanów w proszku.

Zasolenie mersolanów jest bardzo różne w zależności od tego, w jakim stopniu są pozbawione soli, co znowu warunkowane jest przede wszystkim stężeniem ługu użytego do neutralizacji mersolu, a poza tym — stopniem odparowania wody podczas tegoż procesu. Im bardziej stężony

jest ług i im większe jest odparowanie wody z układu, tym więcej soli wypada w formie osadu i tym mniej pozostaje jej w mersolanie. Wiadomo, że Niemcy otrzymywali 30-procentowe mersolany o zasoleniu 1,0—1,3%, co należy przyjąć jako najniższą możliwą granicę odsolenia przy wspomnianym sposobie odsalania.

Pod względem chemicznym mersolan jest mieszaniną soli sodowych kwasów alkilosulfonowych. Występują w nich właściwe grupy sulfonowe, to znaczy, że grupa SO₂OH połączona jest z węglem łańcucha węglowodorowego bezpośrednio przez siarkę. Konsekwencją tego jest całkowita odporność mersolanów na hydrolytyczne działanie wody nawet w środowisku kwaśnym i w wyższych temperaturach.

Mersolany należą do tej samej grupy środków powierzchniowo czynnych co i mydła, to znaczy do środków anionowych. Oznaczają się lepszymi własnościami zwilżającymi niż mydła, natomiast ich własności piorące są znacznie gorsze niż mydeł. Jeśli chodzi o odporność na twardą wodę, to pod tym względem mersolany przewyższają nieco mydła, ponieważ sole Ca i Mg kwasów mersolowych łatwiej rozpuszczają się w wodzie niż analogiczne mydła. Poza tym mersolany oznaczają się wybitnymi własnościami pianotwórczymi nawet w rozcieńczonych roztworach i na zimno i pod tym względem przypominają bardzo mydła kokosowe. Własności koloidalne mersolanów są zaznaczone słabo, co stawia je dużo niżej w porównaniu z mydłami.

Charakterystyczną cechą ujemną mersolanów jest ich wysoka higroskopijność, co należy mieć stale na uwadze przy stosowaniu ich jako dodatku do mydeł i proszków piorących.

Technologia mersolanów, a specjalnie mersolanów w połączeniu z mydłem, wiąże się z dużymi trudnościami jeśli chodzi o kontrolę analityczną produkcji. Zaznacza się tu kompletny brak szybkich metod analitycznych, a istniejące metody są trudne w wykonaniu. Są to metody pośredniego oznaczania mersolanu sodu i przeliczaniu go przy użyciu odpowiedniego współczynnika (0,91) na kwasy sulfomersolowe.

Ponieważ zagadnienie użytkowania mydła z mersolanem wymaga zbadania własności piorących tego mydła, wydaje się słuszne krótkie omówienie możliwości tej oceny.

Praktyka wykazała, że ocena środków piorących na podstawie ich własności fizycznych, takich jak zwilżanie, napięcie powierzchniowe, pienienie itp. nie jest wystarczająca. Chociaż poszukuje się ciągle jakiejś cechy fizycznej, która umożliwiłaby jednoznaczną ocenę własności piorących, to jednak coraz częściej są głosy, że jedynym sposobem właściwej oceny jest pranie laboratoryjne, uzupełnione praniem przemysłowym.

W ocenie własności piorących układu mydło-mersolan oparto się na laboratoryjnym procesie pralniczym.

Jakie są najnowsze poglądy na proces pralniczy i jak wygląda ten proces w skali laboratoryjnej?

Badania nad procesem prania ciągle trwają, lecz poważnie unika się zbyt uogólniających wniosków. Kling w próbie usystematyzowania różnych poglądów na proces pralniczy ujmuje te sprawy raczej dosyć prosto. Według niego, zasadniczymi czynnikami w procesie pralniczym są: 1. brud, 2. podłoże i 3. środek piorący.

Ogólnie wiadomo, że w skład brudu naturalnego wchodzi tłuszcz (produkty gruczołów łojowych skóry), stałe pigmenty (krzemionka, sadza, cząstki humusowe) i przypadkowe zanieczyszczenia, którymi mogą być wszystkie możliwe ciała organiczne i nieorganiczne. Białka nie są stałym składnikiem brudu, a znalezione w nim azot pochodzi raczej z potu, cząstek włókna lub złuszczonej skóry.

W procesie brudzenia i prania dużą rolę odgrywa wielkość cząstek brudu i budowa podłoża, na którym zwykle umiejscawia się brud.

Podłożem jest zwykle skóra ludzka lub włókno tekstylne. Oba te podłoża mają złożoną, porowatą budowę, która stwarza korzystne warunki dla gromadzenia się brudu, zwłaszcza w przypadku włókna. Im mniejsze są cząstki brudu, tym głębiej mogą wnikać we włókno i tym trudniej jest je usunąć. Istnieje granica wypieralności brudu, określona wielkością jego cząstek i ustalona doświadczalnie na 0,1 μ.

Istnieją różne typy środków piorących i o ich działaniu piorącym decydują przede wszystkim ich własności indywidualne, a poza tym woda i alkalia. Działanie środków piorących polega na ich specyficznej zdolności otaczania cząstki brudu i przeprowadzania jej w stan koloidalnego

rozproszenia. Różne środki piorące mają różną zdolność do tworzenia tych agregatów. Wynika to z ich różnej zdolności do kierunkowej adsorpcji, to znaczy zdolności do specyficznego ustawiania się cząstek na granicy faz.

Mechanizm procesu pralniczego, poza wymienionym działaniem środka piorącego, sprowadzić można do następujących czynników:

1. zwilżania, połączonego ściśle z napięciem powierzchniowym,
2. roli ładunków elektrycznych zarówno brudu, jak i włókna,
3. mechanicznej obróbki pranej tkaniny.

Działanie takich czynników, jak czas, temperatura, pH roztworu itp., mając duże znaczenie praktyczne, w zasadzie sprowadza się do zagadnień wyżej wymienionych.

Zwilżanie jest niezbędnym warunkiem prania. Roztwory, które nie zwilżają tkaniny, nie mogą prac. Dobre zwilżanie jest w ścisłym związku z obniżeniem napięcia powierzchniowego wody, to jest najpospolitszego środowiska, w którym odbywa się pranie. Woda prawie nie posiada żadnych własności piorących i ma przy tym wyjątkowo niekorzystne napięcie powierzchniowe (72 dyn/cm).

Przy wprowadzeniu do wody środka piorącego powstaje natychmiast na granicy faz kierunkowa adsorpcja, połączona z obniżeniem napięcia powierzchniowego i poprawieniem zwilżania. Im lepsze jest zwilżanie, tym środek piorący łatwiej przenika do brudu i przeprowadza go w stan koloidalnego rozdrobnienia.

Rola ładunków elektrycznych w procesie prania nie jest dotąd całkowicie wyjaśniona. Stwierdzono doświadczalnie, że włókno posiada ładunek ujemny. W środowisku wodnym włókno ładuje się jeszcze bardziej ujemnie wskutek adsorpcji jonów OH^- (woda jest zawsze częściowo zdysocjowana: $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{OH}^-$). Znajdujący się w takim środowisku brud zostaje naładowany również ujemnie przez jony OH^- wody, chociaż nieco słabiej, ponieważ sam nie posiadał żadnego ładunku. Wzajemne odpychanie się włókna i brudu powinno zatem w znacznym stopniu ułatwiać odrywanie się cząstek brudu od włókna.

Rozumowanie powyższe tłumaczy również działanie alkaliów, polegające na wprowadzeniu do kąpeli ładunków ujemnych z jonami OH^- zwiększających ładunek ujemny włókna i brudu. Najlepsze warunki prania są przy $\text{pH} = 10-11$.

Najmniej ważnym czynnikiem w procesie prania jest obróbka mechaniczna pranej tkaniny. Istnieje prosta zależność między stopniem wyprania, a użytą przy tym siłą mechaniczną, której działanie polega na rozdrabnianiu brudu. Równoległe do korzystnego działania siły mechanicznej występuje w praniu również jej działanie niekorzystne, a mianowicie zjawisko mechanicznego niszczenia włókna — tym większe, im większa siła jest użyta. Stąd wypływa wniosek, że istnieje pewne optimum użycia siły mechanicznej w procesie pralniczym, uwarunkowane kompromisem między efektem piorącym i zniszczeniem tkaniny.

Rozdrobnienie brudu podczas prania, tak przy pomocy środka piorącego, jak i przez mechaniczną obróbkę tkaniny — jest korzystne i warunkuje dobre wypranie. Niemniej, w pewnych wypadkach, a specjalnie przy przedłużaniu procesu prania, może wystąpić skutek ujemny tego rozdrobnienia — w formie powrotnego osiadania brudu na tkaninę. Zjawisko to znane jest w pralnictwie pod nazwą „szarzenia białizny” i występuje najczęściej przy używaniu syntetycznych środków piorących. Zapobiega się temu przez dodanie do kąpeli koloidu (pochodne celulozy).

Proces prania laboratoryjnego opiera się na następujących urządzeniach i środkach:

1. laboratoryjne urządzenie pralnicze,
2. syntetyczny brud i zabrudzona nim tkanina,
3. metodyka prania laboratoryjnego,
4. przyrząd do pomiarów efektu wyprania.

Literatura pralnicza wymienia szereg laboratoryjnych urządzeń pralniczych, od najprostszych, polegających na ręcznym zanurzeniu próbki tkaniny w roztworze myjącym, do bardziej skomplikowanych, które w istocie sprowadzają się do wykorzystania zasady tłoka lub młynka kulowego. Urządzenia najnowsze są zwykle zaopatrzone w termostat i przystosowane do prania większej ilości próbek.

Syntetycznym brudem jest zwykle kilkaprocentowy roztwór tuszu z dodatkiem pewnej ilości oleju mineralnego i tłuszczu naturalnego. Brudzenie tkaniny przeprowadza się zwykle w dwóch rzutach, najpierw wodnym roztworem tuszu, a po wyschnięciu — benzynowym roztworem pozostałych składników brudu. W przypadku gdy korzysta się

z sadzy zamiast tuszu i używa się jednego roztworu brudzącego, konieczne jest użycie emulgatora dla przyrządzenia tego roztworu. Jako tłuszczu naturalnego używa się łożu lub oleju oliwkowego. Zabrudzoną tkaninę tnie się na szmatki próbne. Wielkość takiej szmatki wynosi zwykle około 5×10 cm.

Najistotniejszą w procesie brudzenia jest równomierne rozłożenie brudu na tkaninie. Dlatego też tkaniny, których używa się do tego celu, powinny być specjalnie przygotowane i znormalizowane co do grubości nitek i równomierności tkania. Niektórzy autorzy sugerują używanie znormalizowanego muślinu zamiast specjalnych tkanin zwykłego typu.

Metodyka prania laboratoryjnego w praktyce sprowadza się do ustalenia temperatury i czasu trwania procesu. Czas trwania procesu wynosić może od kilkunastu do kilkunastu minut, a temperatury wahają się w granicach $50-100^\circ\text{C}$.

Stosunek ciężaru szmatki próbnej do ilości roztworu piorącego w tego typu praniach waha się w granicach od

$\frac{1}{100}$ do $\frac{1}{500}$, a zatem jest niewspółmiernie wysoki w porównaniu z tym stosunkiem w normalnym praniu domowym czy przemysłowym ($1/5$). Niektórzy autorzy widzą w tym bodajże jedyną wadę tej metody oznaczania własności piorących.

Pomiary efektu wyprania wykonuje się przy pomocy różnego rodzaju fotokolorymetrów. Oznaczając stopień białości tkaniny badanej po praniu (P), tkaniny nie pranej i nie zabrudzonej (N) i tkaniny nie pranej a zabrudzonej (Z), można wyliczyć stopień wyprania (S_w) z następującego wzoru:

$$S_w = \frac{P - Z}{N - Z}$$

Jeżeli: $P = Z$, to $S_w = 0$ — brak efektu wyprania.

Jeżeli: $P = N$, to $S_w = 1$ — maksymalny efekt wyprania.

Przez pomnożenie obliczonego stopnia wyprania przez 100, można wyrazić efekt wyprania w procentach.

Jak już wspomniane zostało uprzednio, zagadnienie mydła gospodarczego z dodatkiem mersolanu sprowadza do zbadania dwóch problemów:

1. własności piorących układu mydło-mersolan w odniesieniu do własności piorących samego mydła,
2. własności fizycznych układu mydło-mersolan pod kątem możliwości produkowania twardego mydła mieszanego.

Zbadanie własności piorących układu mydło-mersolan daje odpowiedź na pytanie, czy przypuszczalna oszczędność wynikająca z zastąpienia pewnej ilości tłuszczu naturalnego mersolanem nie przestaje być korzyścią wskutek zbyt dużego obniżenia własności piorących mydła mieszanego. Natomiast zbadanie własności fizycznych układu mydło-mersolan daje odpowiedź na pytanie, czy i ile tłuszczu naturalnego można zastąpić mersolanem, nie powodując zbyt wielkiej zmiany ani w konsystencji, ani w wyglądzie mydła.

Rozwiązanie problemu pralniczego uzyskano względnie szybko. W próbach prania laboratoryjnego porównano własności piorące mieszanin mydło-mersolan z własnościami piorącymi samego mydła.

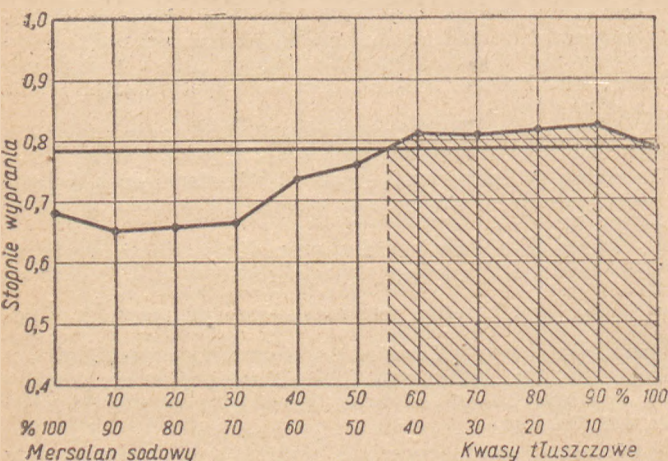
Próby te przeprowadzono w urządzeniu pralniczym typu tłokowego własnej konstrukcji, a do pomiarów stopnia białości używano fotokolorymetru Langego, odpowiednio przystosowanego. Sposób brudzenia tkaniny i metodykę prania laboratoryjnego przyjęto z małymi zmianami z przepisów niemieckich.

Z badań tych uzyskano dla różnych udziałów obu składników w mieszaninie piorącej krzywą przedstawioną na rys. 1.

Przebieg powyższej krzywej wskazuje, że w pewnych, określonych granicach składu (do około 45% zawartości mersolanu) mieszaniny mydło-mersolan efekt piorący nie tylko nie ulega obniżeniu, ale nawet jest nieco większy od efektu piorącego uzyskanego przy praniu samym mydłem. Stwierdzenie tego faktu posiada duże znaczenie dla koncepcji mydeł z dodatkiem mersolanu, ponieważ wykazuje celowość użycia mersolanu jako dodatku. Praktyczny wniosek jest taki, że wprowadzając mersolan do mydła możemy uzyskać pewną oszczędność surowca tłuszczowego bez co najmniej obniżenia wartości piorących mydła.

Wyniki prania laboratoryjnego posiadają także duże znaczenie teoretyczne, ponieważ w konsekwencji prowadzą

co najmniej do rewizji dotychczasowych poglądów na wartość piorzących układów mieszanych, składających się z mydła i syntetyków. Do niedawna jeszcze przypuszczano powszechnie, że własności piorące takich mieszanin nie mogą w żadnym razie przewyższać własności piorących najaktywniejszego składnika mieszaniny. W świetle uzyskanych wyników i podobnych badań, przeprowadzonych ostatnio



Rys. 1.

przez Stüpele, poglądy te zostały poważnie zachwiane. Badania powyższe wykonano z jednym z posiadanych, przeciętnych mersolanów i 60-procentowym mydłem rdzennym o typowej aktualnej osnowie sałomasowej (utwardzone oleje roślinne produkcji radzieckiej).

Uzyskane wyniki zostały wielokrotnie potwierdzone w podobnych praniach laboratoryjnych przy użyciu otrzymanych mydeł mieszanych z prób laboratoryjnych i fabrycznych.

Zatem myśl wprowadzenia mersolanu do mydła gospodarczego wydaje się z uwagi na wynikające stąd korzyści całkowicie uzasadniona.

Równolegle z badaniami własności piorzących układu mydło-mersolan prowadzono badania nad możliwością otrzymania mieszanego mydła twardego. Zagadnienie to okazało się bardziej złożone, niż to się mogło na pierwszy rzut oka wydawać.

Zarówno w próbach laboratoryjnych (3 kg), jak i w próbach 1/4-technicznych (40 kg) otrzymano względnie łatwo mydło mieszane, zawierające do około 30% kwasów sulfomersolowych — w przeliczeniu na kwasy tłuszczowe. Do prób używano 60-procentowego mydła rdzennego, o przeciętnej osnowie sałomasowej i przeważnie 35-procentowego mersolanu sodowego — w przeliczeniu na kwasy sulfomersolowe — o bardzo różnym zasoleniu. Brak standardowych mersolanów był jedną z zasadniczych i stałych trudności w eksperymentowaniu. Mydło mieszane stabilizowano na 57% zawartości substancji aktywnych (kwasy tłuszczowe łącznie z kwasami sulfomersolowymi).

W próbach tych napotkano na trudności charakterystyczne dla układów mydło-mersolan, a polegające na rozdzielaniu się tych mieszanin podczas ich krzepnięcia. Ponieważ płynny wysół rozcieńczony mersolanem podlega zgodnie z ogólnymi zasadami koloidalnych układów mydlańnych wysoleniu, zatem obserwowane zjawisko rozdzie-

lania się układu zostało sklasyfikowane jako typowe wysolenie.

Ponieważ stwierdzony został duży wpływ temperatury na to zjawisko, starano się je usunąć drogą obniżania temperatury układu mydło-mersolan przed ostatecznym jego wychłodzeniem. W próbach laboratoryjnych i 1/4-technicznych sposób ten dał efekt pozytywny. Otrzymano mydła mieszane dość twarde i jednorodne, odznaczające się po przesuszeniu ładniejszym wyglądem i lepszym pienieniem się niż mydło normalnie wypełniane, nie zawierające mersolanu.

Te same trudności, ale w formie znacznie ostrzejszej, wystąpiły również w pierwszych próbach fabrycznych, a zastosowane obniżenie temperatury układu przed jego wychłodzeniem nie dało tak widocznego rezultatu, jak w próbach poprzednich. W próbach tych otrzymano mydła niejednorodne, z wyraźnymi cechami rozdzielania, w formie drobnych, widocznych punkcików, rozmieszczonych w środkach płyt. Okazało się, że obniżeniem temperatury tylko w pewnym stopniu można zapobiegać zjawisku rozdzielania się układu mydło-mersolan, wymuszając pewną stabilizację tego układu, przez skrócenie czasu przejścia z fazy płynnej w fazę stałą.

W wielokrotnie powtórzonych badaniach stwierdzono, że przyczyną rozdzielania się układów mydło-mersolan jest zasolenie mersolanów. Zatem w problemie mydeł mersolanowych warunkiem zasadniczym i bezwzględnie koniecznym jest otrzymanie dostatecznie odsolonego mersolanu.

Po stwierdzeniu przyczyny rozdzielania się układów mydło-mersolan wykonano ponownie kilka prób fabrycznych, tym razem z mersolanem bardziej odsolonym, przygotowanym specjalnie w tym celu w Bydgoskim Zakł. Przem. Tłuszcz. Mersolan ten przy 35-procentowym stężeniu kwasów sulfomersolowych zawierał tylko 2,16% NaCl.

Próby te należy uważać za zupełnie udane, ponieważ przy wprowadzeniu do mydła, podobnie jak w próbach poprzednich, około 11% kwasów sulfomersolowych otrzymano 57 procentowe mydło mieszane, w którym wystąpiły jedynie bardzo nikłe ślady rozwarstwienia i to nie we wszystkich płytach.

Do prób tych użyto jak zawsze 60-procentowego mydła rdzennego, a mydło mieszane puszczone na chłodnie w temperaturze 78°C.

Podczas tych prób zetknięto się z innym nieprzyjemnym zjawiskiem, a mianowicie z tak zwanym „poceniem się mydła” podczas jego magazynowania.

Dane z literatury wskazują na nadmiar elektrolitu w mydle jako, na przyczynę tego zjawiska; ten nadmiar elektrolitu może pochodzić z nadmiernego jeszcze zasolenia mersolanu, jak również z niezbyt starannego wykonania mydła rdzennego. Wobec dużej wrażliwości na elektrolity układu mydło-mersolan — mydła rdzenne wymagają tutaj bardzo starannego wykonania.

Wszystko wskazuje na to, że całkowite rozwiązanie problemu mydła z mersolanem zależy od otrzymania dostatecznie odsolonego mersolanu. Wyniki ostatnich prób fabrycznych pokazują, że użyty do tych prób mersolan był pod względem zasolenia nieodpowiedni. Mersolan powyższy zawierał ca. 0,5% NaCl więcej, niż wymienione w literaturze mersolany niemieckie, używane do tych samych celów.

Otrzymanie dostatecznie odsolonego mersolanu ułatwi prowadzenie fabrycznej produkcji mydła mieszanego z 11% kwasów sulfomersolowych, jak również pozwoli na powiększenie ich zawartości w mydle.

WYKAZ PIŚMIENNICTWA

1. Towlin J. M.: Piszczewaja Promyslnennost. 1946, 5, 78.
2. McCutcheon J. W.: Synthetic Detergents. 1950, 146, 150, 193, 213, 223.
3. Bauer M.: Seifensieder Zeitung. 1941, 68, 524.
4. Stüpele H., Segesser A.: Soap, Perfumery and Cosmetics. 1951, 6, 558.
5. Kling W.: Zeitschrift der Angewandten Chemie. 1950, 63, 305.
6. Chwala A.: Chemiczieskie wspomagatelnyje wieszczestwa, 1948, 70.
7. Wurzschnitt B.: Fette und Seifen. 1951, 53, 209.
8. Young C. B. F., Coons K. W.: Surface Active Agents. 1945, 4.
9. Schwartz M.: Journal Am. Oil Chemists Soc. 1949, 26, 212.
10. Harris J. C., Brown E. L.: Journal Am. Oil Chemists Soc. 1950, 27, 564.
11. Griesinger W. K., Nevison J. A.: Journal Am. Oil Chemists Soc. 1950, 27, 96.
12. Groninger H.: Soap Sanitary Chemicals, 1947, 23, 40, 83.
13. Stüpele H.: Fette und Seifen. 1951, 53, 627.
14. Martin G.: The Modern Soap and Detergent Industry. 1951, I, VII, 18.
15. Die Mersolat-Weiterverarbeitung zu Seife: Seifensieder Zeitung, 1942, 8, 117.
16. Tiutiunnikow B.: Tiechnologja piererabotki žirow. 1950, 598, 624.
17. Kubias J.: Smernice pro Chemický Rozbor. 1949, 112.

СОДЕРЖАНИЕ

Получено твердое хозяйственное мыло, в котором 11% жирных кислот замещено сульфомерзоловыми кислотами из мерзолята натрия.

Количество введенного мерзолята натрия лимитируется количеством находящегося в нем хлористого натрия.

Моющая способность этого мыла не уступает обыкновенному хозяйственному мылу.

SUMMARY

It was received the household soap, in which 11% of the fatty acids were replaced by the sulphomersolate acids from the sodium mersolate. The amount of the sodium mersolate introduced depends on the sodium chloride contained in it.

The washing power of this soap is not worse than this of the ordinary soap.

A. PRZYSZCZYPKOWSKI i M. KRZYŻAKOWA

Opracowanie środka do łatwego zmywania z rąk smarów, węgla i rdzy

STRESZCZENIE

Dla opracowania wymienionego w tytule środka ustalono jednolity sposób zabrudzania i oczyszczania rąk oraz najwłaściwszą granulację składników działających mechanicznie.
Za najlepszą uznano postać pasty i ustalono jej skład, potwierdzony opiniami licznych zakładów pracy.

WSTĘP

A. ŚRODKI DO OCZYSZCZANIA RĄK W OGÓLNOŚCI

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych środków oczyszczających skórę są mydła — sole alkaliczne wyższych kwasów tłuszczowych, żywicznych, naftenowych. Doświadczenia wykazują jednak, że mydła, nawet w dobrym gatunku, mają ograniczony zakres działania, jeśli chodzi o oczyszczanie skóry mocno zabrudzonej przy pracy warztatowej smarami, olejami, rdzą, węglem i podobnymi zanieczyszczeniami. Dla uzupełnienia działania oczyszczającego mydeł od dawna produkowane są mydła, które zawierają nierozpuszczalne, ścierające działające składniki, do czego najbardziej nadają się proszki mineralne o odpowiedniej twardości i granulacji (1, 2, 3). Działanie takich środków polega na połączonych własnościach fizyko-chemicznych mydła i mechanicznych dodanych proszków mineralnych.

Inną grupę środków o dobrych własnościach oczyszczających stanowią mydła zawierające organiczne rozpuszczalniki tłuszczów i żywic (2, 3). Mydła naftowe były od dawna produkowane na dużą skalę w Rosji i Ameryce, w Niemczech natomiast nie przyjęły się. We Francji otrzymywano według Lallemand'a (3) mydła naftowe, składające się z mieszaniny zmydlonych sulfonowanych tłuszczów i nafty. Produkcja mydeł zawierających organiczne rozpuszczalniki tłuszczów była przez długi czas dość utrudniona. Węglowodory alifatyczne emulgują się trudno w wodnych roztworach obojętnych mydeł, dopiero w obecności wolnych kwasów tłuszczowych zwiększa się zdolność przyjmowania węglowodorów. Rozpuszczalność węglowodorów alifatycznych w mydłach znacznie wzrasta również po dodaniu uwodornionych fenoli względnie naftalenu. Używane są w tym celu głównie heksalina, metyloheksalina, tetralina i dekalina, które przy tym same posiadają dużą zdolność rozpuszczania tłuszczów, olejów, wosków i żywic.

Wartościowe dla techniki kombinacje mydeł zawierają rozpuszczalniki typu chlorowanych węglowodorów. Takie mydła mają zastosowanie w przemyśle tekstylnym.

Podane wyżej produkty należy zaliczyć do odmian twardego mydła, zjawiających się na rynku w postaci kawałków o różnej wielkości. Wspólną cechą ich składu jest przewaga kwasów tłuszczowych.

B. SPECJALNE ŚRODKI DO OCZYSZCZANIA RĄK

Znalezienie danych o środkach posiadających możliwie wszechstronne własności oczyszczania rąk z różnych zanieczyszczeń podczas pracy napotkało na trudności. Aczkolwiek wzmianki w piśmiennictwie spotyka się często,

tym nie mniej są one bardzo stereotypowe. Z wyjątkiem szeregu patentów, które proponują bardzo skomplikowane zestawy, nie wnoszą one żadnych ciekawych rozwiązań.

Poniżej wymieniono jedynie wnioski wyciągnięte z literatury.

Środki do oczyszczania w postaci stałej. Głównym składnikiem są zmydlone tłuszcze o wysokiej pienistości (kokosowy, palmowy), do których podczas zmydlania wprowadza się dodatki o własnościach ścierających i adsorbujących, a przed wylaniem masy do form — rozpuszczalniki. Dodatką cechą tych produktów jest postać stała (kawałki), wygodna w użyciu, łatwa do dystrybucji. Ujemnymi ich cechami są: duże straty rozpuszczalników podczas produkcji, szybkie ich wyparowywanie podczas magazynowania, dość słabe efekty czyszczące i szybkie zużycie.

Oprócz tych środków literatura proponuje produkty otrzymywane przez stopienie soli we własnej wodzie krystalizacyjnej i dodanie do stopu mydła w proszku oraz proszków ścierających i adsorbujących (2).

Produkcja proszków do oczyszczania skóry oparta jest na tej samej zasadzie co proszków do szorowania, używanych w gospodarstwie domowym. Stanowią one mieszaniny sproszkowanego mydła, zmieszanych soli alkalicznych i proszków ścierających. Rozpuszczalniki wprowadza się przez domieszkowanie nasyconych nimi substancji chłonnych, głównie mąki drzewnej (4, 5, 6).

Produkty płynne z powodu licznych ujemnych cech nie są zalecane (2, 7, 8).

Kremy i pasty. Kremy, w założeniu podobne do kremów kosmetycznych, stanowią emulsje z rozpuszczalnikami, w których zawieszone są składniki działające mechanicznie i adsorbująco (6, 9, 10). Przy znalezieniu tanich lecz wysokowartościowych baz emulgujących, artykuły takie będą miały rację bytu w specjalnych przypadkach, ponieważ łatwo w nich połączyć działanie oczyszczające z ochraniającym skórę rąk. Ten sam cel można osiągnąć w jednorodnych pastach niezemulgowanych (2, 10, 11, 12, 13). Pasty mają tę wyższość nad wszystkimi innymi postaciami środków do oczyszczania rąk, że pozwalają na zastosowanie składników w szerokich granicach ilościowych bez obawy o zmianę konsystencji i są przy tym ekonomiczne w użyciu.

Składniki. Oprócz mydeł, stosowanych w różnych gatunkach i rodzajach w zależności od postaci środka, używane są składniki o działaniu ścierającym: proszki i mączki mineralne. Silne działanie ścierające tych składników może być złagodzone mączkami drzewnymi lub składnikami adsorbującymi jak bentonit, kaolin, glinki, które jednocześnie odgrywają rolę substancji chłonnych dla rozpuszczalników.

Działanie składników pod względem szkodliwości dla organizmu. Mydła normalne mogą być stosowane bez ograniczenia i nie są szkodliwe, to samo dotyczy mydeł trój- etanolaminowych. Znaczenie szkodliwości dla organizmu ludzkiego, choćby tylko dla zewnętrznej jego części — skóry, występuje dopiero przy użyciu dodatków. Jest jasne, że proszki mineralne, działając mechanicznie na naskórek ręki o twardej nawet skórze, przy pocieraniu naruszają zewnętrzną warstwę naskórka w zależności od stopnia granulacji, twardości oraz ostrości. Dlatego też przy zastosowaniu należy te parametry uwzględnić, aby uzyskać skuteczne działanie oczyszczające obok jak najmniejszego podrażnienia naskórka.

Obszernie potraktowane jest w literaturze działanie toksyczne rozpuszczalników (12, 13, 14, 15, 16, 17). Co prawda główny nacisk położono na szkodliwość ich par na organizm podczas oddychania. Jednakże częste zetknięcie się rozpuszczalników ze skórą nie jest obojętne dla organizmu na skutek resorpcji i perspiracji skóry ludzkiej. Toteż dodatek rozpuszczalników musi być stosowany z dużą ostrożnością, aby nie wywołać podrażnień, rumieni, stanów zapalnych skóry, nawet w miejscach, które nie stykały się bezpośrednio z danym rozpuszczalnikiem.

RODZAJE ZANIECZYSZCZEŃ

Dla substancji zanieczyszczających skórę podczas pracy zawodowej może być zaproponowany następujący podział na cztery zasadnicze grupy rodzajowe:

1. Zanieczyszczenia brudzące skórę powierzchniowo, tj. wnikające najwyżej w zagłębienia i pory zewnętrznej warstwy naskórka. Grupa ta obejmowałaby wszelkiego rodzaju pyły ciał stałych, jak np. kurz, sadze, pyły węgla i metali, rdzę, nierozpuszczalne barwniki i farby.

2. Zanieczyszczenia brudzące skórę w ten sposób, że w zetknięciu się z nią wykazują wyraźną zdolność adhezyjną. Emulgując się następnie ze znajdującą się na skórze warstwą tłuszczową, mogą przeniknąć do głębszych warstw naskórka. Do tej grupy należałoby zaliczyć produkty maziste i ciekłe o dużej lepkości, jak smary, substancje żywcowate i smołowe.

3. Zanieczyszczenia absorbowane przez tkanki naskórka, do których należałby szereg rozpuszczalnych substancji barwiących. Usunięcie ich jest możliwe albo przez ścieranie naskórka, albo chemicznie środkami utleniającymi lub redukującymi.

4. Do ostatniej grupy można zaliczyć produkty, które reagują ze skórą chemicznie, wytwarzając związki zabarwione, odbiegające kolorem od normalnej pigmentacji skóry. Powrót do poprzedniej barwy może nastąpić tylko przez odrośnięcie nowego naskórka.

Celem pracy było znalezienie preparatu usuwającego smary, węgiel, rdzę. Zanieczyszczenia takie podpadają według wymienionego podziału pod pierwsze dwie grupy i wymagają zastosowania składników obniżających napięcie powierzchniowe (zwilżających), rozpuszczających oraz działających ścierająco.

PRACE WSTĘPNE

W pierwszym etapie ustalono jednolity sposób badania użytkowej wartości otrzymywanych doświadczalnie próbek środków do oczyszczania rąk, zarówno przy wytypowaniu postaci środka, jak i w pracach zasadniczych, mających na celu podanie ostatecznej receptury.

Dla zabrudzenia rąk stosowano następujące środki silnie zanieczyszczające:

a. zużyty smar maszynowy z panewek i kół zębatych o czarnej barwie i nieprzemyślnym zapachu;

b. wykonany we własnym zakresie mazisty stop składający się z tłuszczu, wosku, wazeliny, lanoliny i lekkich sadzy (w ilości 12%);

c. mieszaninę smoły pogazowej z lepikiem, używaną do smarowania papy dachowej.

Tok postępowania przy zabrudzaniu i oczyszczaniu rąk był następujący: próbka powyższych środków zanieczyszczających była silnie wcierana w naskórek ręki tak, aby dłoń oraz palce zabrudzone były całkowicie. W celu usunięcia brudu ręce pocierano środkiem oczyszczającym w ciągu pół minuty, następnie po dodaniu małej ilości wody dalej pocierano, w końcu zmywano wodą z kranu aż do całkowitego usunięcia użytej próbki. Przy środkach do oczyszczania w postaci kawałków i proszku ręce zwilżano wprawdzie wodą.

Stwierdzenie zdolności oczyszczającej środka odbywało się organoleptycznie (wygląd naskórka, czystość, zapach).

W ramach prac wstępnych wytypowano odpowiednią granulację pumeksu i trocin twardych, używanych w opracowywanym środku jako materiały ścierające. Okazało się, że najodpowiedniejszy jest pameks o przemyśle między siłami 0,15/0,10 mm. Dla trocin najodpowiedniejszy przemiał ustalono na 0,60 mm.

PRACE ZASADNICZE

Dla wytypowania postaci środka wykonywane były próby w celu otrzymania kawałków, proszków, płynów, kremów i past. Na podstawie obszernego materiału doświadczalnego wybrano postać pasty z następujących względów:

a. najkorzystniejsze działanie oczyszczające;

b. wygodne i ekonomiczne użycie (doświadczenia laboratoryjne wykazały, że dla oczyszczenia mocno zabrudzonych rąk wystarcza około 1 g środka na 1 dm² powierzchni, czyli około 10 g dla obydwu rąk);

c. bezpośrednie użycie do oczyszczania bez poprzedniego zwilżania rąk, a następnie jedynie spłukanie środka wodą;

d. zastosowanie prostych składników;

e. nieskomplikowany sposób otrzymywania środka, polegający na dobrym przemieszaniu składników.

Próby past były wykonywane początkowo na bazie mydła tak zwanego syntetycznego, które później zastąpiono mydłem mazistym. Jako proszków działających mechanicznie używano zmielonego pumeksu i mąki drzewnej o podanej wyżej granulacji oraz jako substancji rozpuszczających — kilku powszechnie używanych rozpuszczalników. Obserwacje działania czyszczącego otrzymywanych past, wpływu ich na skórę i zachowania się w czasie wykazały, że należy wprowadzić dodatkowo składniki łagodzące suchość i szorstkość rąk po umyciu. Zastosowanie lanoliny okazało się dobre, mały dodatek zaś gliceryny wywierał dodatni wpływ na cały układ.

Biorąc powyższe doświadczenia jako też prace wstępne pod uwagę, wykonano liczne próby nad ustaleniem najwłaściwszej receptury pasty, która by spełniała wymagania, požądane dla takiego artykułu.

Ostateczne zestawy pasty zawierały:

40% mydła mazistego (16% kwasów tłuszczowych),

41% składników działających mechanicznie,

8% rozpuszczalników, w tym 4% terpentyny technicznej,

5% wody,

oraz

6% środków ochraniających skórę przed odtłuszczeniem i wysuszeniem (lanolina, gliceryna).

Pastę sporządzano w ten sposób, że mydło maziste, lanolinę i wodę rozcierano w moździerzu porcelanowym ze środkami ścierającymi. Oddzielnie przygotowywano mieszaninę mąki drzewnej z rozpuszczalnikami i następnie dodawano ją do pierwszej części zestawu. Całość starannie mieszano.

Otrzymana pasta przedstawiała się jako gładka masa o konsystencji gęstej papki, barwy szarej, o charakterystycznym, niezbyt mocnym zapachu dodanych rozpuszczalników. Działanie oczyszczające ręce było całkowicie zadowalające.

Według powyższego zestawu wykonano następnie większe partie pasty i wysłano w ilości po 1 kg do różnych ośrodków fabrycznych i warsztatowych dla wypróbowania i uzyskania obiektywnych ocen.

Nadesłane opinie były zgodne i dodatnie co do użyteczności środka, podkreślały jedynie, że zapach rozpuszczalników pozostaje na rękach po ich umyciu. Z powyższego wynikało, że opracowana receptura mogła być uznana jako odpowiednia.

Zwrócono się do Państwowego Zakładu Higieny oraz do Kliniki Dermatologicznej Akademii Medycznej o rozpatrzenie sprawy stosowania rozpuszczalników. Wypowiedzi obu instytucji były negatywne. Wychodziły one z założenia, że codzienne stosowanie takich past może ujawnić toksyczne działanie rozpuszczalników na naskórek.

Powyższe zastrzeżenia spowodowały, że należało w oparciu o opracowaną recepturę przeprowadzić dodatkowe próby doświadczalne z pominięciem rozpuszczalników. Próby wykonywano w sposób analogiczny jak podano wyżej.

W rezultacie uzyskano odpowiedni zestaw, w skład którego wchodziło:

- 40% mydła mazistego (—16% kwasów tłuszczowych),
- 42% proszków działających mechanicznie,
- 13% wody, oraz

5% środków ochraniających skórę przed odtłuszczeniem i wysuszeniem (lanolina, gliceryna).

Otrzymana pasta posiadała jedynie nikły, swoisty zapach, który nie udzielał się ręką po umyciu. Większe porcje pasty według powyższego zestawu przesłano również do różnych zakładów fabrycznych i otrzymano opinie, które świadczyły, że pasta spełnia całkowicie swe zadanie jako dobry środek do oczyszczania rąk nie tylko ze smarów, węgla, rdzy lecz także i z innych zanieczyszczeń.

Na podstawie doświadczeń wykonanych w skali laboratoryjnej i znajomości urządzeń fabrycznych zaproponowano poniższy sposób wykonania pasty w skali fabrycznej:

a. przesianie pumeksu mielonego w celu wyodrębnienia frakcji przemiałowej między sitami 0,15/0,10 mm na agregacie, składającym się z dwóch lekko nachylonych, współśrodkowych i obrotowych bębnow siewnych w postaci wałków,

b. przesianie mialkich trocin bukowych względnie mąki bukowej w obrotowym bębnie siewnym z siatką o prześwicie oczek 0,60 mm,

c. wymieszanie mydła mazistego z lanoliną, a następnie wyrobienie z mączką pumekсовą na jednolitą, gładką masę w półokrągłym mieszalniku, posiadającym obracające segmenty typu ślimakowego o właściwościach ugniatających. Mieszalnik powinien posiadać otwierany spust dla opróżniania go,

d. nasycenie i wymieszanie mąki drzewnej z roztworem wodnym gliceryny w normalnej mieszarce mydlarskiej,

e. dodanie mieszaniny opisanej w pkt. d do mieszaniny opisanej w pkt. c i ponowne dokładne wymieszanie.

Wypuszczenie na rynek zaproponowanego taniego środka do oczyszczania rąk po pracy silnie brudzącej stworzy dużą ekonomię w zużyciu mydła oraz wprowadzi oszczędność w używaniu do tych celów cennych rozpuszczalników.

Przyczyni się to do podniesienia stanu zdrowotnego pracowników.

Jak widać, produkcja środka nie wymaga specjalnych urządzeń fabrycznych (ewentualne dostosowanie urządzeń do wymaganego celu może być wykonane sposobem gospodarczym) i może być rozpoczęta bez trudności.

WYKAZ PIŚMIENNICTWA

1. Deutsche Parfuemerie Ztg. 28, 1937.
2. Seifens. Ztg. 63, 1936; 64, 1937; 65, 1938; 66, 1939.
3. Ubbelohde, Handbuch d. Chemie u. Technologie d. Oele u. Fette III, część 2; 1930.
4. The Manufact. Chemist. 1936, Nr 2.
5. Bezp. i Higiena Pracy. 1952, Nr 1.
6. H. Goodman, Cosmetic Dermatology, New York, London, 1947.
7. Brit. J. Ind. Med. 1951, Nr 1.
8. Perf. Ess. Oil Rec. 1951, Nr 11.
9. Patent niem. DRP. 647523 (1932).
10. S. P. C. 1937, Nr 11; 1939, Nr 1; 1938, Nr 7; 1952, Nr 10.
11. Oléagineux, 1952, Nr 2.
12. Seifen, Oele, Fette, Wachse 77, 1951; 78, 1952.
13. Lejtes, Marcinkowski, Chocjanow: Higiena pracy i zaganienienia sanitarne w przemyśle. Warszawa 1952.
14. Mierzecki: Pracownicze choroby skóry. Warszawa 1951.
15. Patty F. A.: Industrial Hygiene and Toxicology. New York 1949.
16. Farmacja Polska. 1952, Nr 6.
17. Ochrona Pracy. 1952, Nr 7 i 8.

СОДЕРЖАНИЕ

Для составления средства для легкого смывания с рук смази, угля, ржавчины, определено однородный метод загрязнения и очистки рук. В месте с тем разработано наиболее удобную грануляцию механически действующих компонентов,

На основании многих испытаний наиболее удобным оказалось средство в виде пасты. Определено состав такой пасты, признанный хорошим многими промышленными заводами,

RÉSUMÉ

Il fallait d'abord élaborer une méthode uniforme de nettoyer les mains encrassées par graisses, charbon, rouille et de déterminer la plus satisfaisante granulation des agents minéraux.

Les expériences on montrê que la forme pâteuse est le meilleure. On a déterminé la composition de la pâte, dont les avantages étaient affirmés par les opinions de plusieurs fabriques.

