

2. *Клисенко М.А., Калинина А.А.* Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М.: Колос, 1992. 567 с.

Поступила в редакцию 15 ноября 2008 г.

Panasenko A.I., Drozdova M.S. Definition of organic toxic substances in some foodstuff. Testing of residual content of organ-

ic toxic substances in a number of food products by the method of a gas-fluid chromatography is conducted.

Key words: pesticides, the analysis, foodstuff, chromatography.

LITERATURE

1. *Berezkin V.G.* Gas-fluid-hardphase chromatography. M.: Chemistry, 1986. 111 pp.
2. *Klisenko M.A., Kalinina A.A.* Methods of assessment of pesticides micro-quantity in food products, forage and environment. M.: Kolos, 1992. 567 pp.

УДК 66.094.3

СТАБИЛЬНОСТЬ БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ХРАНЕНИИ

© С.В. Романцова, И.А. Рязанцева, К.С. Малахов

Ключевые слова: биодизельное топливо, стабильность, метиловые эфиры.

Исследована стабильность биодизельного топлива, синтезированного из рапсового, кукурузного, подсолнечного и льняного масел. Установлено, что стабильность биодизельного топлива увеличивается с ростом концентрации метиловых эфиров предельных карбоновых кислот. Снижению стабильности способствует увеличение концентрации метиловых эфиров непредельных карбоновых кислот, в молекулах которых содержатся две или три двойные связи.

Качество топлива – один из наиболее важных факторов, оказывающих влияние на надежность и экономичность работы мобильной и стационарной энергетики и технических средств, обуславливающих экономию топлива, снижение токсичности отработанных газов, трудоемкость технического обслуживания и др. В настоящее время достаточно хорошо разработаны способы сохранения качества нефтяных топлив при его транспортировке и хранении. Однако в последние годы все более широкое распространение получают альтернативные виды топлива, в т. ч. биотоплива.

Обладая примерно одинаковым с минеральным дизельным топливом энергетическим потенциалом, биодизельное топливо имеет ряд преимуществ: оно не токсично, практически не содержит серы и ароматических углеводородов; разлагается в естественных условиях; обеспечивает значительное снижение вредных выбросов в атмосферу при сжигании как в двигателях внутреннего сгорания, так и в технологических агрегатах; увеличивает цетановое число топлива и его смазывающую способность, что существенно увеличивает ресурс двигателя; имеет высокую температуру воспламенения (выше 100 °С), что снижает пожароопасность его использования и хранения; его источником являются возобновляемые ресурсы – растительные масла, в том числе непригодные для пищевых целей; производство биодизельного топлива позволит значительно экономить углеводороды нефти, которые являются ценным сырьем для химической промышленности; производство биодизельного топлива легко организовать, в т. ч. в условиях небольшого фермерского хозяйства, используя недорогое оборудование.

Наиболее перспективным компонентом биодизельного топлива являются метиловые эфиры высших али-

фатических кислот, содержащихся в растительных маслах (МЭРМ). Однако МЭРМ не в полной мере соответствуют требованиям технических условий к дизельным топливам. Разница в строении компонентов топлив приводит к различию в их характеристиках и стабильности при транспортировке и хранении.

При хранении как нефтяные, так и биодизельные топлива окисляются кислородом воздуха, непредельные соединения вступают в реакции полимеризации; продукты окисления и полимеризации коагулируют с образованием осадков. Наиболее вероятный механизм окисления и полимеризации – радикальный. Химическую стабильность дизельных топлив при хранении оценивают по специальному квалификационному методу, основанному на принципе моделирования хранения в лабораторных условиях при повышенной температуре в присутствии медной пластинки. Результаты испытаний можно применять для оценки стабильности топлив при хранении, т. е. изменения, происходящие при этом с топливами, более значительны, чем при хранении их в резервуарах в течение 2-х лет.

Исследована стабильность биодизельных топлив, синтезированных из рапсового, кукурузного, подсолнечного и льняного масел. Элементный состав метиловых эфиров высших алифатических карбоновых кислот одинаков (содержатся атомы углерода, водорода и кислорода). Состав и строение сложноэфирной группы абсолютно одинаков, основное различие количественного состава заключается в разной длине углеводородного радикала и числе двойных связей. Именно последний фактор определяет состав и строение продуктов окисления и полимеризации. Молекулярный состав компонентов биодизельного топлива, полученный хроматографическим методом, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав биодизельного топлива, синтезированного из растительных масел

Метилловый эфир	Содержание эфиров, % в биотопливе, полученном из масел			
	рапсового	подсолнечного	льняного	кукурузного
лауриновой кислоты	0,0099	–	–	–
миристиновой кислоты	0,0497	4,4623	7,5638	1,7562
пентадекановой кислоты	–	0,2286	3,6474	2,0734
пальмитиновой кислоты	4,7206	8,2866	6,4595	5,5938
пальмитоолеиновой кислоты	0,2584	0,4968	2,2485	3,8456
стеариновой кислоты	1,9777	4,6700	7,8893	30,9327
олеиновой кислоты	59,1609	49,1534	23,319	51,7905
линолевой кислоты	21,2276	9,3200	46,7301	1,7331
линоленовой кислоты	9,2125	18,0239	2,1427	2,2747
арахиновой кислоты	0,6658	2,3250	7,5638	1,7562
гадолеиновой кислоты	1,3416	0,2385	–	–
бегеновой кислоты	0,3578	1,7090	–	–
эруковой кислоты	0,1491	0,1390	–	–
лигноцериновой кислоты	0,1292	4,4623	–	–
нервоновой кислоты	0,1193	0,2286	–	–

Таблица 2

Физико-химические показатели дизельного топлива, биодизельного топлива, синтезированного из рапсового (МЭРМ) и подсолнечного (МЭПМ) масел

Наименование показателя	Дизельное топливо		МЭРМ		МЭПМ	
	Величина показателя					
	до испытания	после испытания	до испытания	после испытания	до испытания	после испытания
Плотность 15°C, кг/м ³	842	844	882	890	883	889
Вязкость кинематическая при 15°C, мм ² /с	4,94	5,39	7,45	10,29	7,29	9,70
Фракционный состав, °C						
начало кипения	146	152	320	328	288	300
10 %	158	165	332	336	320	328
20 %	168	181	340	340	334	336
30 %	185	198	338	340	342	342
40 %	220	235	342	344	338	342
50 %	270	285	348	348	340	342
60 %	292	300	342	348	337	340
70 %	302	312	339	348	326	336
80 %	338	339	340	334	330	332
90 %	354	354	342	–	330	–
96 %	358	358	342	–	330	–
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ топлива	8	34	19	43	21	40
Оптическая плотность при длине волны:						
400 нм,	0,01	0,59	0,08	0,6	0,07	0,58
490 нм	0,04	0,25	0,12	0,28	0,13	0,26
Кислотность, мгКОН/100 см ³ топлива	0,5	1,1	0,50	1,2	0,46	1,1
Содержание механических примесей, мг/100 см ³ топлива	отсутствует	4,9	отсутствует	1,6	отсутствует	1,6
Сульфатная зольность, % (масс.)	0,005	0,015	0,014	0,032	0,015	0,032
Коксуемость 10 %-го остатка, %	0,1	0,32	0,013	0,028	0,011	0,024

Судя по полученным данным, в биодизельном топливе, полученном из льняного масла, самая высокая доля метиловых эфиров непредельных кислот, содержащих по две или три двойные связи (70 %); несколько ниже оно у биоизеля, полученного из кукурузного масла (52 %). Топливо, синтезированное из рапсового и подсолнечного масел, содержат примерно равное количество эфиров линолевой и линоленовой кислот (30 и 27 % соответственно). Самое высокое суммарное содержание эфиров непредельных кислот наблюдается у эфиров рапсового (91 %) и кукурузного масел (84 %).

Подсолнечное и льняное масла содержат примерно одинаковое суммарное количество эфиров непредельных кислот (около 78 %).

У эфиров подсолнечного и льняного масла, следовательно, выше доля эфиров предельных кислот, не содержащих кратные связи (около 22 %), а самое низкое содержание нереакционноспособных эфиров наблюдается у биотоплива из рапсового масла (менее 8 %). Несомненно, высокая реакционная способность эфиров непредельных карбоновых кислот оказывает влияние на стабильность топлив при хранении.

Таблица 3

Физико-химические показатели биодизельного топлива, синтезированного из кукурузного (МЭКМ) и льняного (МЭЛМ) масел

Наименование показателя	МЭКМ		МЭЛМ	
	Величина показателя			
	до испытания	после испытания	до испытания	после испытания
Плотность 15 °С, кг/м ³	880	890	877	892
Вязкость кинематическая при 15 °С, мм ² /с	7,65	10,55	7,19	10,19
Фракционный состав, °С				
начало кипения	296	300	260	280
10 %	324	330	278	290
20 %	336	338	280	298
30 %	338	340	285	300
40 %	340	340	288	300
50 %	341	342	286	304
60 %	340	334	284	298
70 %	336	334	282	290
80 %	336	–	280	–
90 %	336	–	278	–
96 %	336	–	278	–
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ топлива	16	38	13	48
Оптическая плотность при длине волны:				
400 нм,	0,1	0,61	0,07	0,64
490 нм	0,16	0,3	0,11	0,31
Кислотность, мгКОН/100 см ³ топлива	0,55	1,35	0,48	1,4
Содержание механических примесей, мг/100 см ³ топлива	отсутствует	2,1	отсутствует	2,8
Сульфатная зольность, % (масс.)	0,013	0,034	0,012	0,037
Коксуемость 10 %-го остатка, %	0,014	0,036	0,015	0,046

Для сравнения окислению в аналогичных условиях подвергли товарное нефтяное летнее дизельное топливо. Результаты испытаний и полученные экспериментально значения характеристик биодизельных топлив приведены в табл. 2 и 3.

Видно, что в результате экспериментального хранения меняются все показатели качества летнего дизельного топлива. Самые значительные изменения претерпевают такие показатели, как содержание механических примесей, фактических смол, зольность, оптическая плотность; заметно меняется и фракционный состав.

Видно, что плотность биодизельных топлив, полученного из растительных масел, заметно выше, чем у дизтоплива, и ее изменение в ходе испытания больше. Та же тенденция наблюдается и для кинематической вязкости. Это может быть связано с тем, что компоненты биодизельного топлива имеют большую молекулярную массу, чем большинство углеводородов нефтяного топлива. Следовательно, молекулярная масса продуктов полимеризации МЭРМ также может быть заметно выше. Значительное увеличение вязкости топлива в процессе хранения ухудшает его эксплуатационные свойства.

Судя по полученным данным, фракционный состав биодизельного топлива является более тяжелым, чем товарного нефтяного дизельного топлива; биотопливо более интенсивно окрашено, обладает большей сульфатной зольностью, но меньшей коксуемостью. Поскольку фракционный состав дизтоплива легче, его изменения в ходе экспериментального хранения более заметны. Температуры выкипания фракций биодизельного топлива после испытания изменились не так сильно, однако осуществить полностью перегонку окисленного биодизельного топлива не удалось – после перегонки 80 % объема начался интенсивный процесс разложения с образованием акролеина. Вероятно, это свя-

зано с образованием высокомолекулярных соединений, которые при атмосферном давлении разлагаются при температурах ниже температуры кипения.

Разность в оптической плотности образцов топлив также, вероятно, связана с наличием в МЭРМ более высокомолекулярных соединений с большим числом кратных связей. Энергия вакантных орбиталей электронов π -связей ниже, чем у σ -связей, что облегчает переход π -электронов с занятой орбитали на вакантную. Накопление двойных связей в молекуле еще больше облегчает этот переход.

Более высокое содержание в биодизельном топливе фактических смол объясняется его более тяжелым фракционным составом и большей склонностью его компонентов к полимеризации, ведь при испарении топлива в смолистый остаток попадают не только смолы, растворенные в топливе, но и те смолистые продукты, которые в процессе испарения при повышенной температуре образуются в результате полимеризации и конденсации промежуточных продуктов окисления.

Кислотное число биодизельного топлива, как и растительного масла, намного выше кислотности товарного нефтяного дизельного топлива, что может привести к ухудшению коррозионной агрессивности биодизельных топлив при хранении.

Механические примеси в исследуемых образцах топлив изначально отсутствуют, однако в ходе испытания нефтяного топлива выпало большее количество осадка. Это может быть связано с тем, что образующиеся при хранении высокомолекулярные вещества лучше растворимы в смеси сложных эфиров высших карбоновых кислот, чем в углеводородной среде нефтяного топлива.

Из представленных данных видно, что общие закономерности изменения параметров биодизельного топлива, синтезированного из различных видов масла,

совпадают. Однако разность величин показателей, измеренных до и после испытания с медной пластиной наиболее значительна в случае биотоплива, синтезированного из льняного масла. Это характерно и для содержания фактических смол, и механических примесей (образующихся, в основном, по реакции полимеризации), и для кислотного числа (низкомолекулярные кислоты образуются в результате протекания окислительных процессов). Следовательно, можно сделать вывод о том, что самой низкой стабильностью при хранении обладает МЭЛМ (по сравнению с МЭРМ, МЭПМ и МЭКМ). Это не может быть связано с малым содержанием в МЭЛМ эфиров предельных высших карбоновых кислот (оно практически такое же, как у эфиров, полученных из подсолнечного масла). Вероятно, низкая стабильность МЭЛМ определяется очень высоким содержанием метилового эфира линоленовой кислоты, в молекуле которого содержатся три двойные связи, что заметно увеличивает его реакционную способность и способствует получению большего спектра продуктов окисления (в том числе и низкомолекулярных) и полимеризации.

Самым стабильным оказалось биодизельное топливо, синтезированное из подсолнечного масла. Это может быть связано с меньшим содержанием в МЭПМ эфиров непредельных кислот. Наличие около 21 % эфиров предельных кислот снижает концентрацию реакцион-

неспособных непредельных соединений, а значит и скоростей реакций окисления и полимеризации.

Экспериментальные данные, полученные квалификационным методом определения химической стабильности, не противоречат радикальному механизму реакций окисления и полимеризации компонентов биодизельного топлива и позволяют сделать вывод о том, что стабильность биодизельного топлива увеличивается с ростом концентрации метиловых эфиров высших алифатических предельных карбоновых кислот и уменьшается с увеличением концентрации метиловых эфиров высших алифатических непредельных карбоновых кислот, в молекулах которых содержатся две или три двойные связи.

Поступила в редакцию 15 ноября 2008 г.

Romantsova S.V., Ryazantseva I.A., Malakhov K.S. Stability of biodiesel fuels during the storage. The stability of biodiesel fuel synthesized from rape, corn, sunflower and linen oils is investigated. It is established that stability of biodiesel fuel increases with the growth of concentration of methyl ethers of limiting carbonic acids. Stability decrease is promoted by the increase in concentration of methyl ethers of unlimited carbonic acids in which molecules two or three double bonds are contained.

Key words: biodiesel fuel, stability, methyl ethers.

УДК 612.662+612.821.7

СНИЖЕНИЕ КАЧЕСТВА СНА В ЛУТЕИНОВУЮ ФАЗУ ОВАРИАЛЬНО-МЕНСТРУАЛЬНОГО ЦИКЛА, КАК ОДИН ИЗ СИМПТОМОВ ПРЕДМЕНСТРУАЛЬНОГО СИНДРОМА¹

© С.В. Семилетова

Ключевые слова: сон, менструальный цикл, предменструальный синдром, фазы менструального цикла.

В работе выявлены особенности влияния фаз овариально-менструального цикла на полисомнографические показатели и качество сна у девушек. Отмечено, что эффективность сна, показатели ПСГ, сопряженные с хорошим качеством сна, и субъективная удовлетворенность качеством сна снижаются к лутеиновой фазе овариально-менструального цикла.

В настоящее время общеизвестным и неоспоримым является тот факт, что нейрогуморальные колебания в ходе овариально-менструального цикла (ОМЦ) у женщин ведут к изменениям в регуляции функций как всего организма, так и отдельных его систем, от фазозависимых различий нейронной активности до колебаний высших когнитивных функций.

В функциональном отношении ОМЦ может быть разделен на фолликулярную (Фф), овуляторную (Оф) и лутеиновую (Лф) фазы, в течение которых уровень

циркулирующих гормонов имеет четкие закономерности изменения [1, 2].

В ходе ОМЦ наблюдаются колебания функций большинства систем организма женщины. Отмечается динамика некоторых биохимических показателей крови [3], изменяется активность вегетативной нервной системы [4] и функциональное состояние центральной нервной системы [5], меняется пространственно-временная организация биоэлектрической активности мозга женщин. Наблюдаются различия в менструальной функции женщин в зависимости от типологических особенностей телосложения [6]. Выявлена цикличность флуктуации психических процессов, эмоционально-мотивационного поведения, физической и умственной работоспособности [7], хотя вклад отдельных показателей в месячную динамику остается во многом неясным.

¹Работа выполнена на базе Сомнологического центра Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина и поддержана в рамках национального проекта «Образование» среди образовательных учреждений высшего профессионального образования, внедряющих инновационные образовательные программы в 2008–2009 гг.