

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ БИОТОПЛИВА, ИЗГОТОВЛЕННОГО НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВОГО МАСЛА, ВЛИЯЮЩИХ НА ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИ СГОРАНИИ

А.Н. Иванкин<sup>1</sup>, А.Н. Зарубина<sup>1</sup>, А.С. Кулезнев<sup>1</sup>,  
А.Н. Зенкин<sup>1</sup>, А.В. Куликовский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

<sup>2</sup>ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН», 109316, г. Москва, ул. Талалихина, д. 26

aivankin@mgul.ac.ru

Представлены результаты определения компонентов биотоплива, получаемого на основе таллового масла путем переэтерификации в присутствии метанола. Показано, что основными компонентами исходного сырья и полученного на его основе продукта являются природные жирные кислоты и их производные, суммарная массовая доля которых может составлять более 80 %. Установлено, что в составе использованного сырья и продукта его переработки — смеси метиловых эфиров жирных кислот, содержатся примеси органических соединений природного происхождения в количестве от 0,001 до 3 %. Показано, что определение липидных компонентов с точностью  $\pm 20$  % целесообразно осуществлять методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием, который устанавливает наличие в смеси индивидуальных эфиров жирных кислот на уровне от 0,1 до 40 %. Анализ состава минорных компонентов с низким содержанием от 0,001 до 0,1 % может быть осуществлен хроматографическим методом с масс-селективным детектором. В биотопливном продукте обнаружены замещенные производные аминов, гетероспиртов, алкенов, оксиранов, ацеталей. Определено суммарное содержание таких соединений с хроматографической подвижностью до 10 мин, 10...20 мин и более 20 мин, не превышающее 1,5–2 %. Минимальная концентрация некоторых соединений была менее 0,001 % суммы компонентов. Проанализированы образцы биодизеля, полученные из дистиллированного таллового масла, в которых методом масс-спектрометрии установлено отсутствие таких вредных примесей, как бром, йод, фосфор и серозамещенные органические соединения. Подобраны условия определения полного пула минорных соединений. Рассмотрено влияние состава аналитов на результат анализа. Сделан вывод о потенциальной экологической безопасности жидкого биотоплива на основе таллового масла, благодаря компонентному составу, который обеспечивает в целом безопасное сгорание топлива в двигателях технических устройств. **Ключевые слова:** биотопливо, жирные кислоты, газовая хроматография, пламенно-ионизационный детектор, масс-спектрометрический детектор

**Ссылка для цитирования:** Иванкин А.Н., Зарубина А.Н., Кулезнев А.С., Зенкин А.Н., Куликовский А.В. Определение минорных компонентов биотоплива, изготовленного на основе таллового масла, влияющих на экологическую безопасность при сгорании // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2021. Т. 25. № 1. С. 89–99. DOI: 10.18698/2542-1468-2021-1-89-99

Талловое масло (ТМ) является побочным продуктом сульфатно-целлюлозного производства и представляет собой жидкость с поликомпонентным комплексом биологически активных веществ растительного происхождения [1, 2]. Талловое масло получают из древесного сырья хвойного и лиственного происхождения. В связи с увеличением в перерабатываемом древесном сырье доли лиственных пород (осины, березы и др.) в составе образцов ТМ различного происхождения содержание жирных кислот и нейтральных веществ, наблюдаемое в ходе аналитических исследований, может изменяться в широком интервале [3].

Так, в составе очищенного ТМ лиственного потока Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (ЦБК) суммарно обнаруживается более 75 % природных жирных кислот (ЖК), в том числе (%): олеиновой — 9,7; линолевой — 48,5; линоленовой — 1,3; эйкозеновой — 0,7; стеариновой — 3,6; пальмитиновой — 7; арахидиновой — 2,4; генэйкозановой — 0,8; бегено-

вой — 2,5; лигноцериновой — 1,2. Содержание смоляных кислот (%): пимаровой — 0,6; дегидроабетиновой — 3,7; оксикислот (9-гидроксисиноновой) — 3,8 [4].

Состав сырого ТМ может включать в себя, в зависимости от вида сырья и технологии его переработки, до 30...50 % смоляных кислот, 35...90 % ЖК и несколько процентов сернистых соединений, которые после дистилляционной очистки ТМ остаются в кубовом остатке [5].

Очищенные талловые масла обычно содержат 92...94 % ЖК, в основном  $C_{11-18}$ , 2...3 % смоляных кислот и 2...5 % неомыляемых веществ. Из сырого ТМ древесины лиственных пород вакуумной дистилляцией с присадкой водяного пара выделяют до 70 % ЖК, содержащихся в виде продукта высокой степени чистоты. Доля ЖК в них превышает 96...97 %, доля неомыляемых веществ составляет около 1 % [6].

Основными липидными компонентами ТМ являются природные триглицериды, в которых

алкильные заместители представляют собой остатки предельных, моно- и полиненасыщенных жирных кислот [7, 8].

Объемы производства ТМ в промышленности значительны. Наличие такого доступного источника ЖК можно использовать для получения алкиловых эфиров ЖК, которые сегодня можно применять в качестве различных типов моторного топлива, в частности, биодизеля [9–11].

В связи с ужесточением требований к качеству моторного топлива возникает необходимость в количественном определении его составляющих. Наиболее точный результат можно получить методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектированием [12, 13].

Жирные кислоты в составе липидов природного происхождения хорошо определяются методом газовой хроматографии. Для этого липиды подвергают предварительному алкилированию в присутствии, как правило, метанола, что позволяет перевести их в легколетучую форму метиловых эфиров с последующим детектированием, например, с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД), либо методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Жирно-кислотный состав определяемых объектов в зависимости от методики определения обычно включает в себя 20...25 основных компонентов, 70 % из которых приходится на две предельные — пальмитиновую, стеариновую и одну непредельную олеиновую ЖК [14–16].

Наличие минорных примесей, загрязняющих выхлопные газы, которые могут влиять на качество биодизеля или смесового моторного топлива, произведенного на его основе, можно устанавливать с помощью хроматомасс-спектрометрии [17].

Исследования в данной области сосредоточены сегодня на выявлении конкретных форм ЖК в объектах, получаемых из сырья различного происхождения, а также на необходимости определения примесей низкого содержания, которые могут влиять на физико-химические показатели топлива и на состав выхлопных газов двигателей, их экологическую безопасность.

Определение соединений с низким содержанием примесей в маслах растительного происхождения представляет собой проблему в связи с близостью химической структуры некоторых компонентов и недостаточной селективностью хроматографических колонок [13, 15].

Эффективность разделения ЖК в форме метиловых эфиров на селективных капиллярных колонках методом газовой хроматографии достаточна для идентификации метиловых эфиров ЖК с их содержанием на уровне 0,1...0,5 % (масс.) в определяемой смеси [13, 17, 18].

Определение липидных компонентов, построенное только на хроматографическом анализе объектов, имеет концентрационные ограничения, поэтому возникает необходимость использования высокочувствительных детекторов, позволяющих выявлять примеси на уровне тысячных долей процента относительно суммы ЖК [8, 10, 13].

## Цель работы

Цель работы — определение макро- и микросоставляющих компонентов смеси ЖК близкого химического состава в липидах ТМ, а также оптимизация условий их хроматомасс-спектрометрического определения.

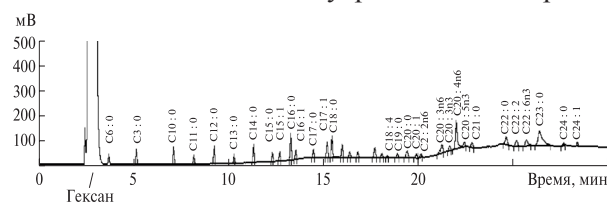
## Методика исследования

В качестве объекта анализа использовали ЖК талловых масел, произведенные на Сегежском ЦБК по ГОСТ 14845–79, дистиллированное ТМ, полученное там же по ТУ 13-00281074-26–95 с различными сроками хранения.

Содержание основных составляющих компонентов ЖК анализировали с использованием газового хроматографа 7890А с капиллярной колонкой HP-Innowax Ø 0,2 мм, *l* — 30 м, толщиной слоя фазы 0,33 мкм с ПИД детектором. Минорные примеси органических соединений анализировали с использованием колонки HP-5MS 0,25 мм × 30 м × 0,25 мкм с масс-селективным детектором (МСД) 5975С VLMMSD Agilent Technologies (USA).

Для калибровки хроматографа применяли растворы стандартов метиловых эфиров С4–С24 ЖК в метаноле № 47885U Supelco массовой концентрации 10 мг/мл (Fluca, Швейцария).

Условия хроматографирования описаны ранее [8, 13]. Хроматограмма стандартных веществ приведена на рис. 1. Количество определяемого соединения оценивали сравнением площади его пика с площадью пика внутреннего стандарта.



**Рис. 1.** Хроматографическая подвижность стандартов метиловых эфиров С6–С24 жирных кислот с концентрацией 2...6 ммоль/л в гексане на колонке HP-Innowax 0,2 мм × 30 м × 0,33 мкм

**Fig. 1.** Chromatogram of methyl ether standards of C6–C24 fatty acid with a concentration of 2–6 mmol/L in hexane on an HP-Innowax 0,2 mm × 30 m × 0,33 μm column

Для расчета содержания компонентов, определенных на ПИД, применяли автоматическую базу поиска и идентификации данных NIST08 MS Library с вероятностью установления пиков более 90 %.

Т а б л и ц а 1

**Состав липидной фракции жирных кислот, выделенных экстрагированием хлороформом с метанолом и последующим метилированием таллового масла, % ( $n = 5, p = 0,95$ )**

**The composition of the lipid fraction of fatty acids, extracted by extraction of chloroform with methanol and subsequent methylation of tall oil, % ( $n = 5, p = 0,95$ )**

Наименование жирной кислоты	Кислоты жирные талловые	Дистиллированное талловое масло	Талловое масло со сроком хранения 10 лет	Хроматографическая подвижность, мин
Масляная C4:0	–	0,06 ± 0,02	–	3,88
Капроновая C6:0	–	–	0,05 ± 0,02	4,32
Каприловая C8:0	–	0,11 ± 0,03	0,06 ± 0,02	4,70
Каприновая C10:0	–	0,24 ± 0,06	0,15 ± 0,04	6,59
Деценовая C10:1	–	0,12 ± 0,04	0,03 ± 0,01	6,88
Ундециловая C11:0	–	0,08 ± 0,02	0,05 ± 0,01	8,42
Лауриновая C12:0	0,31 ± 0,09	0,27 ± 0,07	0,16 ± 0,05	8,60
Тридекановая C13:0	0,08 ± 0,03	0,09 ± 0,04	0,1 ± 0,04	9,60
Миристиновая C14:0	0,16 ± 0,06	0,22 ± 0,05	0,15 ± 0,04	10,76
Миристолеиновая C14:1	–	0,07 ± 0,02	0,21 ± 0,11	11,25
Пентадекановая C15:0	0,12 ± 0,03	–	0,89 ± 0,18	11,70
<i>цис</i> -10-Пентадеценовая C15:1	–	0,4 ± 0,06	0,2 ± 0,03	12,12
Пальмитиновая C16:0	1,66 ± 0,43	1,9 ± 0,54	1,23 ± 0,39	12,79
Пальмитолеиновая C16:1	0,2 ± 0,05	0,4 ± 0,02	0,17 ± 0,06	13,68
Маргариновая C17:0	0,33 ± 0,06	0,65 ± 0,12	0,14 ± 0,03	14,05
Гептадеценовая C17:1	1,21 ± 0,44	1,17 ± 0,32	0,27 ± 0,13	14,30
Стеариновая C18:0	4,99 ± 1,13	2,4 ± 0,62	20,73 ± 5,65	15,52
Олеиновая C18:1n9c	20,4 ± 1,87	20,9 ± 2,05	27,8 ± 2,84	15,73
Элаидиновая C18:1n9t	0,2 ± 0,05	2,12 ± 0,55	1,39 ± 0,35	15,96
Линолевая C18:2n6	47,8 ± 3,16	32,3 ± 3,06	17,16 ± 2,57	16,37
$\gamma$ -Линоленовая C18:3n6	8,33 ± 1,77	9,4 ± 2,02	1,71 ± 0,31	17,95
$\alpha$ -Линоленовая C18:3n3	2,16 ± 0,09	1,55 ± 0,11	1,14 ± 0,23	18,25
Нондекановая C19:0	0,05 ± 0,01	–	0,65 ± 0,16	18,40
Гадолеиновая C20:1n9	0,51 ± 0,08	2,11 ± 0,39	1,38 ± 0,23	18,65
Арахидиновая C20:0	3,14 ± 0,76	3,66 ± 0,88	1,78 ± 0,38	18,75
<i>цис</i> -11,14-Эйкозодиеновая C20:2	0,11 ± 0,02	3,24 ± 0,65	1,71 ± 0,31	18,80
<i>цис</i> -8,11,14-Эйкозатриеновая C20:3n6	0,25 ± 0,06	0,87 ± 0,21	2,57 ± 0,45	18,95
<i>цис</i> -11,14,17-Эйкозатриеновая C20:3n3	0,11 ± 0,02	0,12 ± 0,03	1,55 ± 0,33	19,11
Арахидиновая C20:4n6	0,2 ± 0,05	2,47 ± 0,36	0,29 ± 0,07	19,25
Эйкозапентаеновая C20:5n3	0,08 ± 0,02	0,22 ± 0,05	0,17 ± 0,07	19,36
Генэйкозановая C21:0	0,36 ± 0,21	0,61 ± 0,19	0,24 ± 0,01	19,57
Бегеновая 22:0	0,28 ± 0,05	0,93 ± 0,28	1,05 ± 0,33	19,75
Эруковая C22:1n9	0,16 ± 0,03	0,32 ± 0,11	0,33 ± 0,12	20,24
<i>цис</i> -13,16,17-Докозодиеновая C22:2	0,07 ± 0,02	1,1 ± 0,15	1,07 ± 0,18	20,67
<i>цис</i> -5,8,11,14,17-Докозапентаеновая C22:5n3	–	–	0,3 ± 0,07	21,53
<i>цис</i> -4,7,10,13,16,19-Докозагексаеновая C22:6n3	0,11 ± 0,03	0,02 ± 0,01	–	22,05
Трикозановая C23:0	0,34 ± 0,08	–	0,15 ± 0,04	23,2
Лигноцериновая C24:0	0,28 ± 0,05	3,88 ± 0,49	1,32 ± 0,38	22,9
Тетракозановая C24:1	0,15 ± 0,03	–	0,1 ± 0,06	23,73

*Примечание.* Прочерк соответствует уровню содержания менее 0,01 %.

Анализ состава изомеров ЖК и сопутствующих летучих компонентов проводили с использованием более высокочувствительного, чем ПИД, МСД 5975С VLMSD. Для расчета содержания изомеров также применяли автоматическую базу поиска и идентификации данных хромато-масс-спектрометрии NIST08 MS Library с вероятностью соотношения пиков более 75 %.

Для количественного определения минорных компонентов и примесей использовали библиотечные масс-спектры соединений в автоматическом режиме.

## Результаты и обсуждение

Получены результаты газохроматографического определения состава основных сырьевых компонентов ТМ — ЖК с использованием ПИД (табл. 1). Основное содержание компонентов на уровне 60...70 % приходится на остатки олеиновой, пальмитиновой и стеариновой ЖК, что характерно для объектов природного происхождения [13, 15, 18].

Жирные кислоты ТМ в оптимальных условиях разделения (см. табл. 1) можно идентифицировать с точностью определения в среднем  $\pm 20\%$  ( $n = 5$ ). Нижняя граница определяемого содержания индивидуальной ЖК с использованием капиллярной колонки длиной 30 м и ПИД составляла в среднем более 0,05 % суммы компонентов анализируемой смеси. Как видно, использование ПИД с 30-метровой капиллярной колонкой в оптимальных условиях достоверно позволяет идентифицировать до 40 пиков основных ЖК, входящих в состав продукта.

Ранее в наших публикациях мы указывали, что одним из основных липидсодержащих компонентов растительного и любого другого природного происхождения, является *цис*-9-октадеценовая (олеиновая) кислота [8]. Структурным аналогом ее выступает *транс*-9-октадеценовая (элаидиновая) кислота, определение которой в смеси с содержанием менее 0,1 % затруднено при использовании ПИД вследствие близости времени удержания соответствующих пиков на хроматограммах для 30-метровых капиллярных колонок [13].

При получении биотоплива из ТМ, особенно из дистиллированного, мы получали образцы продукта, прошедшие длительную температурную обработку, которая обуславливала интенсивный процесс *цис*-*транс*-изомеризации и содержание элаидиновой кислоты за счет частичного превращения олеиновой, становилось значительным. Наличие элаидиновой кислоты в образце биотоплива составляло более 1...2 % суммы ЖК по сравнению с исходным сырьем. Этот уровень содержания достаточно надежно устанавливается с помощью ПИД (рис. 2).

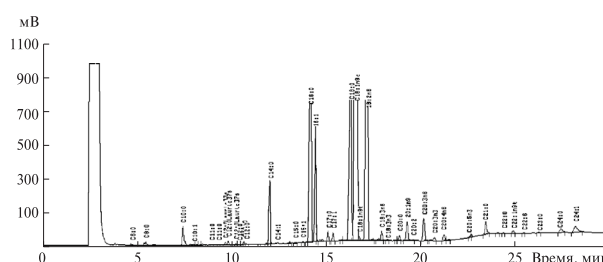


Рис. 2. Хроматограмма содержания основных жирных кислот в биодизеле, полученного трансэтерификацией метанолом дистиллированного таллового масла. Концентрация — 1 мг/мл в гексане

Fig. 2. Chromatogram of the content of basic fatty acids in biodiesel obtained by transesterification of distilled tall oil with methanol. Concentration — 1 mg/ml in hexane

Основной состав (% от суммы) ЖК компонентов жидкого биодизеля, полученного из различных образцов сырья ТМ ( $n = 6$ ):

C12:0	.....	0,3...0,5	C20:0	.....	3,0...3,5
C14:0	.....	0,1...0,3	C20:1n9	....	0,4...0,6
C16:0	.....	1,5...3,5	C20:2	.....	0,05...0,2
C16:1	.....	0,2...0,4	C20:3n6	....	0,2...0,3
C17:0	.....	0,3...0,6	C20:3n3	.....	0,1...0,2
C17:1	.....	1,2...2,5	C20:4n6	....	0,2...0,4
C18:0	.....	5,5...7,7	C20:5n3	....	0,05...0,2
C18:1n9c	...	20,0...22,6	C21:0	.....	0,3...0,5
C18:1n9t	...	2,5...5,8	C22:0	.....	0,2...0,5
C18:2n6	...	42,4...48,1	C22:1n9	....	0,1...0,3
C18:3n6	....	8,0...8,5	C22:2	.....	0,1...0,4
C18:3n3	....	2,0...2,5	C23:0	.....	0,1...0,4
C19:0	.....	0,05...0,1	C24:0	.....	0,3...0,5

Повышенное содержание отдельных непредельных ЖК — линолевой C18:2n6 и  $\gamma$ -линоленовой C18:3n6 — по сравнению с исходным сырьем может быть связано с технологическими особенностями трансформации ТМ в биодизель.

Метод хроматографического определения основных компонентов биотоплива, получаемого из природного сырья — ТМ с использованием ПИД позволяет устанавливать содержание основных компонентов — ЖК, массовая доля которых обычно достаточно высокая, больше 90 %. Они представляют собой основную массу топливного продукта и определяют его «экологичность» — возможность полного сгорания алкиловых эфиров в двигателе с образованием диоксида углерода и воды, т. е. выхлопные газы работающего двигателя в этом случае практически не выделяют в окружающую среду вредных газообразных отходов, которые могут образовываться при использовании минеральных видов топлива.

Однако поскольку метилирование ТМ является процессом переработки природного сырья расти-



Т а б л и ц а 2

**Содержание основных минорных примесей в биодизеле из таллового масла (%) на колонке HP-5MS 0,25 мм × 30 м × 0,25 мкм с использованием масс-селективного детектора с хроматографической подвижностью менее 10 мин (n = 12, p = 0,95)**

The content of the main minor impurities in biodiesel from tall oil (%) on an HP-5MS 0,25 mm × 30 m × 0,25 μm column using a mass selective detector with a chromatographic mobility of less than 10 min (n = 12, p = 0,95)

Вещество	№ в CAS реестре	Время удерживания, мин	Содержание, %		Вероятность соотношения пика, %	Характеристический ион (его относительная интенсивность), усл. ед.
			C <sub>min</sub>	C <sub>max</sub>		
Додеканаль	000112-54-9	4,741	0,01	0,34	86	41(999), 43(930), 29(700), 55(530), 57(480), 27(470), 44(370), 82(300), 39(280), 56(280)
1Н-пиррол-1-метанол	092776-61-9	5,809	0,002	0,01	83	67(999), 41(788), 97(787), 39(690), 28(547), 80(535), 40(435), 31(349), 38(225), 29(172)
1-Метоксиметоксидодекан	034458-41-8	6,162	0,005	0,04	94	45(999), 75(236), 43(230), 57(214), 41(192), 55(186), 69(183), 82(179), 83(172), 71(165)
1-Тридецен	002437-56-1	6,478	0,001	0,04	83	43(999), 55(912), 41(829), 57(761), 56(751), 69(734), 70(712), 83(670), 97(471), 84(400)
3-Циклопентилпропилциклогексан	002883-07-0	6,696	0,005	0,05	88	83(999), 41(960), 55(859), 82(803), 67(383), 69(338), 96(333), 68(294), 39(279), 194(204)
Метил-4-гептаноат	054004-29-4	6,815	0,005	0,06	75	41(999), 74(980), 43(630), 68(470), 39(450), 55(450), 69(430), 67(320), 59(300), 82(202)
14-Метил-8-гексадеценаль	060609-53-2	6,997	0,002	0,08	70	55(999), 70(955), 41(751), 57(610), 83(525), 69(510), 67(507), 43(428), 81(425), 95(351)
2-Хлорметил-1-бутен	023010-02-8	7,516	0,005	0,03	80	69(999), 41(919), 55(601), 39(592), 68(564), 53(553), 104(456), 27(417), 67(339), 42(266)
цис-2-Метилциклогексанол	007443-70-1	7,957	0,002	0,24	77	57(999), 81(907), 96(788), 68(735), 71(558), 55(419), 41(327), 67(256), 43(247), 44(234)
Гептадецилоксиран	067860-04-2	8,242	0,002	0,69	72	82(999), 43(951), 55(811), 41(778), 96(733), 71(667), 57(619), 83(556), 68(538), 69(523)
Тетрадекан	000629-59-4	8,382	0,005	0,47	90	57(999), 43(740), 71(643), 85(423), 41(261), 29(163), 55(143), 56(143), 70(117), 42(86)
Тридеканаль	010486-19-8	8,543	0,005	0,78	91	57(999), 43(932), 41(732), 82(700), 55(666), 68(443), 69(389), 29(378), 44(362), 71(349)
Тридецилоксиран	018633-25-5	8,823	0,002	0,32	91	41(999), 43(949), 82(935), 55(841), 71(812), 96(626), 68(608), 69(551), 29(535), 57(516)
1,9-Тетрадекадиен	112929-06-3	9,109	0,001	0,28	25	55(999), 41(703), 67(564), 81(549), 82(415), 54(409), 69(391), 95(353), 68(331), 96(322)
1-Децен	000872-05-9	9,358	0,002	0,40	70	56(999), 55(876), 41(834), 43(814), 70(806), 57(692), 69(572), 29(374), 42(349), 83(336)
7-Пентилбицикло-[4.1.0] гептан	041977-45-1	9,441	0,001	0,05	76	67(999), 82(850), 55(680), 41(600), 81(600), 83(500), 96(450), 95(350), 109(280), 68(230)
1-Тетрадеканол	000112-72-1	9,555	0,001	0,41	80	43(999), 55(943), 69(733), 41(731), 83(695), 57(684), 56(596), 70(526), 97(483), 29(365)
2-Додеканон	006175-49-1	9,623	0,001	0,51	91	58(999), 43(752), 59(308), 71(289), 41(169), 57(130), 29(101), 55(96), 85(69), 27(53)
Тетрадеканаль	000124-25-4	9,835	0,002	0,85	98	57(999), 82(862), 43(806), 55(710), 41(673), 68(551), 96(515), 69(509), 83(472), 71(439)
2-Тридеканон	000593-08-8	9,955	0,001	0,25	91	58(999), 43(701), 59(401), 71(385), 41(227), 55(166), 57(163), 85(119), 29(71), 96(68)

тельного происхождения, в конечном продукте в очень малых количествах были обнаружены примеси других органических соединений, которые нельзя достоверно определить методом хроматографии с ПИД вследствие недостаточной чувствительности.

Для установления наличия таких минорных примесей использовали метод хроматомасс-спек-

трометрии, обладающий чувствительностью на 2–3 порядка ниже, чем при использовании ПИД.

Получены результаты МСД определения минорных примесей в жидком биодизеле, произведенном из дистиллированного ТМ путем этерификации в присутствии метанола (табл. 2–5). В таблицах указаны наиболее значимые характеристические пики масс-спектра характерных

Т а б л и ц а 3

**Содержание основных минорных примесей в биодизеле из таллового масла (%) на колонке HP-5MS 0,25 мм × 30 м × 0,25 мкм с использованием масс-селективного детектора с хроматографической подвижностью от 10 до 15 мин ( $n = 12, p = 0,95$ )**  
**The content of the main minor impurities in biodiesel from tall oil (%) on an HP-5MS 0,25 mm × 30 m × 0,25 μm column using a mass-selective detector with a chromatographic mobility of 10 to 15 min ( $n = 12, p = 0,95$ )**

Вещество	№ в CAS реестре	Время удерживания, мин	Содержание, %		Вероятность соотношения пика, %	Характеристический ион (относительная интенсивность), усл. ед.
			$C_{\min}$	$C_{\max}$		
<i>транс</i> -2-Додецен-1-ол	069064-37-5	10,121	0,001	1,58	95	57(999), 41(490), 43(456), 55(439), 82(383), 67(299), 68(273), 81(264), 69(245), 95(216)
7-Бутилбицикло[4.1.0]гептан	018645-10-8	10,214	0,001	0,39	74	82(999), 57(730), 41(640), 43(640), 55(630), 67(580), 81(510), 96(490), 68(370), 69(360)
Гексадецилоксиран	007390-81-0	10,375	0,002	1,14	91	82(999), 55(988), 71(972), 43(845), 41(800), 57(760), 83(705), 69(674), 96(669), 81(668)
5-Октен-1-ол	064275-73-6	10,458	0,002	1,06	80	67(999), 41(861), 68(650), 81(626), 82(580), 55(516), 43(292), 57(280), 69(250), 95(229)
1-Нонадецен	018435-45-5	10,852	0,001	1,05	83	57(999), 83(985), 97(946), 55(941), 43(928), 69(837), 41(797), 56(632), 71(602), 70(590)
1,12-Тридекадиен	021964-48-7	10,930	0,002	0,65	75	55(999), 41(951), 81(544), 67(517), 82(497), 54(451), 69(416), 68(381), 39(334), 29(324)
Гексадеканаль	000629-80-1	11,226	0,005	3,18	96	43(999), 41(879), 57(844), 29(712), 55(627), 82(525), 68(391), 44(390), 69(354), 67(329)
1-Октадецен	000112-88-9	11,807	0,001	0,82	87	43(999), 55(939), 41(935), 57(880), 83(716), 69(646), 97(619), 56(550), 70(498), 71(409)
2-Пентадеканон	002345-28-0	11,999	0,001	2,75	90	58(999), 59(630), 43(623), 71(398), 57(205), 41(182), 85(141), 55(140), 96(114), 82(97)
Пентадеканаль	002765-11-9	12,144	0,001	11,59	94	82(999), 57(860), 41(760), 55(720), 43(690), 96(640), 81(570), 83(510), 69(450), 95(450)
9-Нонадецен	106073-69-2	12,497	0,001	0,47	85	81(999), 41(956), 67(928), 95(780), 55(672), 43(628), 82(601), 29(550), 54(444), 69(438)
1-Докозен	001599-67-3	12,627	0,001	1,74	89	57(999), 43(950), 97(864), 55(847), 83(809), 41(638), 69(623), 71(509), 111(462), 56(431)
1,19-Эйкозадиен	014811-95-1	12,917	0,001	2,42	96	55(999), 82(752), 96(585), 69(583), 41(559), 83(547), 81(508), 43(429), 97(391), 67(387)
Стигмастерол	000083-48-7	13,255	0,002	3,80	90	55(999), 83(692), 81(638), 69(636), 133(444), 43(431), 91(427), 105(427), 159(418), 95(398)
15-Метилгексаноат	006929-04-0	14,612	0,001	0,33	95	143 (95), 87 (618), 75 (229), 74 (999), 69 (137), 57 (175), 55 (238), 43 (444), 41 (271), 29 (113)

Т а б л и ц а 4

**Содержание основных минорных примесей в биодизеле из таллового масла (%) на колонке HP-5MS 0,25 мм × 30 м × 0,25 мкм с использованием масс-селективного детектора с хроматографической подвижностью от 15 до 20 мин (n = 10, p = 0,95)**  
**The content of the main minor impurities in biodiesel from tall oil (%) on an HP-5MS 0,25 mm × 30 m × 0,25 μm column using a mass-selective detector with a chromatographic mobility of 15 to 20 min (n = 10, p = 0,95)**

Вещество	№ в CAS реестре	Время удерживания, мин	Содержание, %		Вероятность соотношения пика, %	Характеристический ион (относительная интенсивность), усл. ед.
			C <sub>min</sub>	C <sub>max</sub>		
2-Гексадеканол	014852-31-4	15,268	0,001	0,40	83	45(999), 43(487), 41(446), 55(390), 57(361), 69(268), 97(235), 83(233), 29(192), 71(183)
Метил-7,10-октадеканоат	056554-24-6	15,415	0,001	0,26	95	67(999), 81(900), 41(720), 55(700), 95(670), 43(630), 82(540), 79(480), 96(450), 68(430)
Тетрагидро-2-(12-пентадецилокси)-2Н-пиран	056666-38-7	15,538	0,002	0,72	80	85(999), 55(410), 56(267), 41(260), 84(212), 57(184), 67(184), 101(184), 43(164), 28(143)
Метил-8,11-октадеканоат	056599-58-7	15,54	0,001	0,16	90	67(999), 81(785), 41(650), 55(631), 95(595), 68(460), 82(447), 69(417), 54(411), 79(392)
Метил-5,8,11,14-эйкозатетраеноат	002566-89-4	16,115	0,002	0,08	95	79(999), 91(848), 80(673), 67(630), 93(605), 105(465), 106(436), 41(370), 81(368), 77(366)
Метил-7,10,13-эйкозатриеноат	030223-51-9	16,167	0,002	0,64	89	67(999), 80(918), 79(912), 41(701), 55(666), 81(643), 93(605), 94(438), 91(432), 95(418)
Метил-8,11,14-эйкозатриеноат	001783-84-2	16,195	0,002	0,54	89	79(999), 67(893), 80(863), 81(610), 55(584), 93(580), 41(527), 91(406), 95(395), 94(387)
Метил-11-эйкозеноат	003946-08-5	16,334	0,002	0,22	86	55(999), 69(730), 41(720), 43(630), 74(570), 83(560), 292(520), 97(460), 57(390), 84(390)
6-Гептилтетрагидро-2Н-пиран-2-он	000713-95-1	16,342	0,001	0,54	64	99(999), 71(308), 41(269), 43(256), 55(229), 70(229), 42(184), 27(133), 29(128), 69(121)
4-Этил-5-метилнонан	001632-71-9	16,425	0,002	0,53	43	43(999), 41(530), 84(398), 57(386), 29(290), 55(275), 85(252), 27(220), 56(212), 42(153)
Метил-11-октадеканоат	052380-33-3	16,45	0,001	0,13	95	55(999), 41(860), 43(590), 69(530), 74(400), 29(330), 67(280), 87(240), 54(220), 59(220)
Метил-12-октадеканоат	056554-46-2	16,48	0,001	0,09	90	55(999), 41(770), 69(720), 74(540), 43(430), 83(430), 87(370), 97(350), 84(320), 264(310)
14-Трикозенилформиат	077899-10-6	17,250	0,001	0,27	64	55(999), 82(937), 96(809), 69(764), 83(725), 43(627), 57(524), 97(522), 81(516), 68(478)
Метил-13-докозеноат	001120-34-9	17,40	0,002	0,35	92	55(999), 41(808), 43(620), 69(600), 74(478), 83(439), 57(375), 320(373), 29(342), 97(313)
7-Гексадецеаноат	056875-67-3	17,47	0,001	0,18	80	55(999), 41(898), 43(709), 74(671), 69(516), 67(505), 83(417), 87(413), 96(402), 84(390)
12-Трикозанон	000540-09-0	18,147	0,002	0,05	72	183(999), 43(642), 57(592), 58(391), 71(366), 41(357), 198(326), 55(306), 199(306), 85(196)
9-Трикозен	027519-02-4	18,760	0,001	0,08	78	55(999), 97(993), 83(968), 57(947), 69(790), 43(764), 41(559), 111(546), 56(472), 71(459)
2-Метилгексадекан	001560-92-5	19,714	0,001	0,03	76	57(999), 43(926), 71(582), 85(403), 41(349), 55(204), 29(188), 56(188), 197(169), 99(155)

Т а б л и ц а 5

**Содержание основных минорных примесей в биодизеле из таллового масла (%) на колонке HP-5MS 0,25 мм × 30 м × 0,25 мкм с использованием масс-селективного детектора с хроматографической подвижностью более 20 мин ( $n = 12, p = 0,95$ )**

The content of the main minor impurities in biodiesel from tall oil (%) on an HP-5MS 0,25 mm × 30 m × 0,25 μm column using a mass-selective detector with a chromatographic mobility of more than 20 min ( $n = 12, p = 0,95$ )

Вещество	№ в CAS реестре	Время удерживания, мин	Содержание, %		Вероятность соотношения пика, %	Характеристический ион (относительная интенсивность), усл. ед.
			$C_{\min}$	$C_{\max}$		
4-Этил-2-октен	053966-52-2	20,160	0,001	0,08	80	55(999), 69(502), 41(436), 83(349), 29(247), 27(226), 70(198), 39(153), 98(147), 56(121)
Эйкозан	000112-95-8	20,314	0,002	0,03	71	57(999), 71(772), 43(630), 85(605), 41(313), 55(268), 99(202), 56(153), 69(150), 113(138)
2-(4-Метилфенил)индолизин	004536-26-9	20,545	0,001	0,05	84	207(999), 206(302), 204(109), 102(80), 103(69), 205(50), 90(36), 128(36), 165(27), 127(25)
4-Циклогексилундекан	013151-79-6	21,385	0,001	0,01	75	83(999), 57(932), 55(876), 82(661), 43(616), 41(553), 71(425), 97(407), 69(404), 67(338)
1-Гексакозен	018835-33-1	21,733	0,001	0,04	83	43(999), 57(819), 55(794), 41(654), 97(581), 69(482), 83(471), 71(383), 29(364), 56(339)
Нонадекан	000629-92-5	21,966	0,002	0,02	73	57(999), 43(819), 71(659), 85(429), 41(367), 29(231), 268(218), 55(216), 99(160), 56(139)
Холеста-3,5-диен	000747-90-0	22,848	0,001	0,05	77	368(999), 81(860), 43(789), 147(769), 107(629), 55(625), 145(621), 105(615), 41(533), 95(529)
2-Гидроксиметилгексадеканоат	016742-51-1	23,170	0,001	0,03	74	43(999), 57(875), 55(828), 69(828), 83(772), 41(761), 97(670), 90(517), 29(415), 71(390)
N-бензил-N-этил-п-изопропилбензамид	015089-22-2	24,727	0,002	0,04	78	147(999), 281(452), 91(219), 280(124), 148(123), 282(108), 134(87), 77(73), 104(72), 252(59)

ионов, по которым происходила МСД-идентификация в системе NIST 08, минимальный уровень идентификации соединений и установленный уровень их содержания в анализе.

Из данных табл. 2–5 видно, что кроме основных компонентов — ЖК в продукте обнаружено несколько десятков примесей органических соединений природного происхождения. Продукт получен из растительного сырья и содержит остатки биохимических веществ древесного происхождения. Суммарное количество таких соединений с хроматографической подвижностью до 10 мин, 10...20 мин и более 20 мин в анализе не превышало 1,5...2 %. Минимальная концентрация соединений составляла менее 0,01 %. Проанализированные образцы биодизеля, полученные из дистиллированного ТМ, не содержали, по данным масс-спектрометрического анализа, таких вредных примесей, как бром, иод, фосфор и серозамещенные органические соединения. Содержание хлор-

замещенных органических веществ во всех образцах ( $n = 25$ ) в сумме не превышало 0,08 %, а N-замещенных производных было менее 0,05 %. Это указывает на высокую экологическую чистоту возможных выхлопных газов продуктов сгорания рассматриваемого биотоплива, поскольку наличие азот-содержащих веществ в выхлопных газах работающих двигателей представляет высокую степень опасности для человека.

## Выводы

Определение основных компонентов — ЖК в биотопливе, получаемом из продуктов переработки растительного сырья — ТМ, а также установление количества примесей веществ с очень низким уровнем содержания показывает, что данное биотопливо, предназначенное для двигателей транспортных устройств может рассматриваться как экологически безопасное.

Разработанная методика с использованием метода газовой хроматографии с масс-спектрометри-



ческим детектированием позволяет количественно определять практически все составляющие компоненты жидкого биотоплива, получаемого на основе продукта химической переэтерификации ТМ на уровне содержания с массовой долей от 0,001 до 48,5 %. Выявлено более 250 химических компонентов в биотопливе, которые могут обеспечить при использовании в топливных системах его экологическую безопасность.

## Список литературы

- [1] Aro T., Fatehi P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities // *Separation and Purification Technology*, 2017, v. 17524, no 3, pp. 469–480.
- [2] Uusi-Kuyny P., Pakkanen M., Linnekoski J., Alopaeus V. Hydrogen solubility measurements of analyzed tall oil fractions and a solubility model // *The J. of Chemical Thermodynamics*, 2017, v. 105, no 2, pp. 15–20.
- [3] Шаталов К.В., Горюнова А.К., Лихтерова Н.М., Иванкин А.Н., Бабурина М.И., Куликовский А.В. Применение продуктов сульфатцеллюлозного производства в качестве присадок к топливам реактивных двигателей // *Вестник МГУЛ – Лесной вестник*, 2016. Т. 20. № 6. С. 107–115.
- [4] Чинь Х.Ф., Царев Г.И., Рощин В.И. Модификация таллового масла лиственных пород // *ИВУЗ. Лесной журнал*, 2014, № 2 (338). С. 123–129.
- [5] Breuer T.E. Dimer Acids. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. New York: Wiley-Interscience, 2005, 1856 p.
- [6] Владимирова Т.М., Третьяков С.И., Жабин В.И., Коптелов А.Е. Получение и переработка талловых продуктов. Архангельск: АГТУ, 2008. 155 с.
- [7] Vedernikov D.N., Roshchin V.I. Extractive compounds of betulaceae family birch buds (*betula pendula* roth.): v. composition of triterpene seco-acids // *Russian J. of Bioorganic Chemistry*, 2012, v. 38, no 7, pp. 762–768.
- [8] Иванкин А.Н., Куликовский А.В. Вострикова Н.Л., Чернуха И.М. Цис-, транс-конформационные изменения бактериальных жирных кислот в сравнении с аналогами животного и растительного происхождения // *Прикладная биохимия и микробиология*, 2014. Т. 50. № 6. С. 604–611.
- [9] Jing G., Yu H., Sun Z., Zhen Z. Прогресс в области депрессорных присадок к биодизельному топливу // *Нефтехимия*, 2019. Т. 59. № 5. С. 575–579.
- [10] Иванкин А.Н., Болдырев В.С., Жилин Ю.Н., Олиференко Г.Л., Бабурина М.И., Куликовский А.В. Макрокинетическая трансформация природных липидов для получения моторного топлива // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2017. № 5. С. 95–108. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-5-95-108
- [11] Matusova T.N., Loginov S.A., Polina E.V., Vyzhgorodskii B.N. Improvement of the lubricating properties of diesel fuels // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2002, v. 38, no 3, pp. 167–170.
- [12] Andrawes F., Chang T., Scharrer R. Analysis of volatiles in tall oil by gas chromatography, flame-photometric detection, flame-ionization detection and mass spectrometry // *J. of Chromatography A*, 1989, v. 46812, no 5, pp. 145–155.
- [13] Иванкин А.Н., Олиференко Г.Л., Куликовский А.В., Чернуха И.М., Семенова А.А., Спиридонов К.И., Насонова В.В. Определение ненасыщенных жирных кислот с мигрирующей двойной связью в сложных биологических матрицах. Пламенно-ионизационное и масс-спектрометрическое детектирование // *Журнал аналитической химии*, 2016. Т. 71. № 11. С. 1188–1195.
- [14] Pereira E., Napp A., Braun J.V., Fontoura L.A.M., Vainstein M.H. Development and validation of analytical methodology by GC-FID using hexadecyl propanoate as an internal standard to determine the bovine tallow methyl esters content // *J. of Chromatography B*, 2018, v. 1093, no 9, pp. 134–140.
- [15] Pasupuleti D., Pierce K., Eiceman G.A. Gas chromatography with tandem differential mobility spectrometry of fatty acid alkyl esters and the selective detection of methyl linolenate in biodiesels by dual-stage ion filtering // *J. of Chromatography A*, 2015, v. 142120, no 11, pp. 162–170.
- [16] Ashraf-Khorassani M., Isaac G., Rainville P., Fountain K., Taylor L.T. Study of Ultra High Performance Supercritical Fluid Chromatography to measure free fatty acids with out fatty acid ester preparation // *J. of Chromatography B*, 2015, v. 9971, no 8, pp. 45–55.
- [17] Hori K., Koriyama N., Omori H., Kuriyama M., Arishima T., Tsumura K. Simultaneous determination of 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry // *LWT – Food Science and Technology*, 2012, v. 48, no 10, pp. 204–208.
- [18] Kamiński M., Gilgenast E., Przyjazny A., Romanik G. Procedure for and results of simultaneous determination of aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters in diesel fuels by high performance liquid chromatography // *J. of Chromatography A*, 2006, v. 1122, no 6, pp. 153–160.

## Сведения об авторах

**Иванкин Андрей Николаевич** — д-р хим. наук, профессор кафедры химии и химических технологий лесного комплекса, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), aivankin@mgul.ac.ru

**Зарубина Анжелла Николаевна** — канд. техн. наук, доцент, заведующая кафедрой химии и химических технологий лесного комплекса, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), zarubina@mgul.ac.ru

**Кулезнев Алексей Сергеевич** — студент, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), kuleznev00@mail.ru

**Зенкин Александр Николаевич** — магистрант, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), zensanches@mail.ru

**Куликовский Андрей Владимирович** — канд. техн. наук, зав. лабораторией, ФГБНУ ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, a.kulikovskii@fnscps.ru

Поступила в редакцию 07.09.2020.

Принята к публикации 12.10.2020.

## MINOR COMPONENTS DETERMINATION OF TALL OIL-BASED BIOFUELS THAT AFFECT ENVIRONMENT DURING COMBUSTION

A.N. Ivankin<sup>1</sup>, A.N. Zarubina<sup>1</sup>, A.C. Kuleznev<sup>1</sup>,  
A.N. Zenkin<sup>1</sup>, A.V. Kulikovskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup>BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institut'skaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

<sup>2</sup>V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, 26, Talalikhina st., 109316, Moscow, Russia

aivankin@mgul.ac.ru

The results of determining the components of biofuel obtained from tall oil by transesterification in the presence of methanol are presented. It is shown that the main components of the feedstock and product based on it are natural fatty acids and their derivatives, the total mass fraction of which can be more than 80 %. The composition of the used raw material and the product of its processing — a mixture of FA methyl esters, contains impurities of organic compounds of natural origin, the amount of which ranges from 0,001 to 3 %. It is expedient to determine lipid components with an accuracy of  $\pm 20$  % by gas chromatography with flame ionization detection, which establishes the presence of individual FAs in the mixture at a level from 0,1 to 40 %. Analysis of the composition of minor components with a low content from 0,001 to 0,1 % can be carried out by chromatography with a mass-selective detector. It is shown that a lot of organic compounds of natural origin are found in the biofuel product, the list of which includes substituted derivatives of amines, heteroalcohols, alkenes, oxiranes, acetals. The product is obtained from vegetable raw materials and contains residues of biochemical substances of wood origin. The total amount of such compounds with chromatographic mobility up to 10 min, 10...20 min, and more than 20 min in the analysis did not exceed 1,5...2 %. The minimum concentration of some compounds was less than 0,001 % of the total components. The analyzed biodiesel samples obtained from distilled TM did not contain, according to the mass spectrometry data, harmful impurities of bromine, iodine, phosphorus and sulfur-substituted organic compounds. In the work, the conditions for determining the complete pool of minor compounds were selected, and the influence of the composition of analytes on the analysis result was discussed. A conclusion is made about the potential environmental safety of liquid biofuel based on HM due to its component composition, which provides generally safe fuel combustion in engines of technical devices.

**Keywords:** biofuel, fatty acids, gas chromatography, flame ionization detector, mass spectrometric detector

**Suggested citation:** Ivankin A.N., Zarubina A.N., Kuleznev A.S., Zenkin A.N., Kulikovskii A.V. *Opreделение minornykh komponentov biotopliva, izgotovlennogo na osnove tallovogo masla, vliyayushchikh na ekologicheskuyu bezopasnost' pri sgoranii* [Minor components determination of tall oil-based biofuels that affect environment during combustion]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2021, vol. 25, no. 1, pp. 89–99. DOI: 10.18698/2542-1468-2021-1-89-99

### References

- [1] Aro T., Fatehi P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*, 2017, v. 17524, no 3, pp. 469–480.
- [2] Uusi-Kyyny P., Pakkanen M., Linnekoski J., Alopaeus V. Hydrogen solubility measurements of analyzed tall oil fractions and a solubility model. *The J. of Chemical Thermodynamics*, 2017, v. 105, no 2, pp. 15–20.
- [3] Shatalov K.V., Goryunova A.K., Likhterova N.M., Ivankin A.N., Baburina M.I., Kulikovskiy A.V. *Primenenie produktov sul'fatsellyuloznogo proizvodstva v kachestve prisadok k toplivam reaktivnykh dvigateley* [The use of cellulose sulfate products as additives to jet engine fuels] *Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik*, 2016, t. 20, no. 6, pp. 107–115.
- [4] Chin' Kh.F., Tsarev G.I., Roshchin V.I. *Modifikatsiya tallovogo masla listvennykh porod* [Modification of tall oil of hardwood]. *Lesnoy Gurnal* [News of higher educational institutions. Forest magazine], 2014, v. 338, no. 2, pp. 123–129.
- [5] Breuer T.E. Dimer Acids. *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 2005, 1856 p.
- [6] Vladimirova T.M., Tret'yakov S.I., Zhabin V.I., Koptelov A.E. *Poluchenie i pererabotka tallovykh produktov* [Receiving and processing of tall products: monograph]. Arkhangelsk: Publishing house ASTU, 2008, 155 p.
- [7] Vedernikov D.N., Roshchin V.I. Extractive compounds of betulaceae family birch buds (*Betula pendula* roth.): v. composition of triterpene seco-acids. *Russian J. of Bioorganic Chemistry*, 2012, v. 38, no 7, pp. 762–768.
- [8] Ivankin A.N., Kulikovskii A.V., Vostrikova N.L., Chernuha I.M. Cis-, trans-conformational changes in bacterial fatty acids in comparison with analogues of animal and plant origin. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 668-674. doi: 10.7868/S0555109914060051
- [9] Jing G., Yu H., Sun Z., Zhen Z. *Progress v oblasti depressornykh prisadok k biodizel'nomu toplivu* [Progress in the field of depressant additives for biodiesel fuel]. *Neftekhimiya*, 2019, v. 59, no. 5, pp. 575–579.
- [10] Ivankin A.N., Boldyrev V.S., Zhilin Yu.N., Oliferenko G.L., Baburina M.I., Kulikovskiy A.V. *Makrokineticheskaya transformatsiya prirodnnykh lipidov dlya polucheniya motornogo topliva* [Macrokinetic Transformation of Natural Lipids for Motor Fuels Production]. *Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.*, 2017, no. 5, pp. 95–108. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-5-95-108
- [11] Matusova T.N., Loginov S.A., Polina E.V., Vyzhgorodskii B.N. Improvement of the lubricating properties of diesel fuels. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2002, v. 38, no 3, pp. 167–170.
- [12] Andrawes F., Chang T., Scharrer R. Analysis of volatiles in tall oil by gas chromatography, flame-photometric detection, flame-ionization detection and mass spectrometry. *J. of Chromatography A*, 1989, v. 46812, no 5, pp. 145–155.

- [13] Ivankin A.N., Oliferenko G.L., Kulikovskiy A.V., Chernukha I.M., Semenova A.A., Spiridonov K.I., Nasonova V.V. *Opredelenie nenasyshechnykh zhirnykh kislot s migriruyushchey dvoynoy svyaz'yu v slozhnykh biologicheskikh matritsakh. Plamennonizatsionnoe i mass-spektrmetricheskoe detektirovanie* [Determination of unsaturated fatty acids with a migrating double bond in complex biological matrices by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection]. *J. of Analytical Chemistry*, 2016, v. 71, no. 11, pp. 1131–1137. DOI: 10.1134/S1061934816110046
- [14] Pereira E., Napp A., Braun J.V., Fontoura L.A.M., Vainstein M.H. Development and validation of analytical methodology by GC-FID using hexadecyl propanoate as an internal standard to determine the bovine tallow methyl esters content. *J. of Chromatography B*, 2018, v. 1093, no 9, pp. 134–140.
- [15] Pasupuleti D., Pierce K., Eiceman G.A. Gas chromatography with tandem differential mobility spectrometry of fatty acid alkyl esters and the selective detection of methyl linolenate in biodiesels by dual-stage ion filtering. *J. of Chromatography A*, 2015, v. 142120, no 11, pp. 162–170.
- [16] Ashraf-Khorassani M., Isaac G., Rainville P., Fountain K., Taylor L.T. Study of Ultra High Performance Supercritical Fluid Chromatography to measure free fatty acids with out fatty acid ester preparation. *J. of Chromatography B*, 2015, v. 9971, no 8, pp. 45–55.
- [17] Hori K., Koriyama N., Omori H., Kuriyama M., Arishima T., Tsumura K. Simultaneous determination of 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *LWT – Food Science and Technology*, 2012, v. 48, no 10, pp. 204–208.
- [18] Kamiński M., Gilgenast E., Przyjazny A., Romanik G. Procedure for and results of simultaneous determination of aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters in diesel fuels by high performance liquid chromatography. *J. of Chromatography A*, 2006, v. 1122, no 6, pp. 153–160.

## Authors' information

**Ivankin Andrey Nikolayevich** — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@mgul.ac.ru

**Zarubina Angela Nikolaevna** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technologies of the Forest Complex of BMSTU (Mytishchi branch), zarubina@mgul.ac.ru

**Kuleznev Aleksey Sergeevich** — Student of BMSTU (Mytishchi branch), caf-htdip@mgul.ac.ru

**Zenkin Aleksandr Nikolaevich** — Master of BMSTU (Mytishchi branch), zensanches@mail.ru

**Kulikovskii Andrey Vladimirovich** — Cand. Sci. (Tech.), Head of the Laboratory of the V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, a.kulikovskii@fneps.ru

Received 07.09.2020.

Accepted for publication 12.10.2020.