

# Štúdium prchavých mastných kyselín v melase kapilárnou plynovou chromatografiou

663.14.031.234:547.29  
664.151.2:543.544

Ing. JÁN HRIVNÁK, CSc. - Ing. MIROSLAV MEDVEĎ, Chemický ústav UK, Bratislava a Výskumný ústav závlah, Bratislava

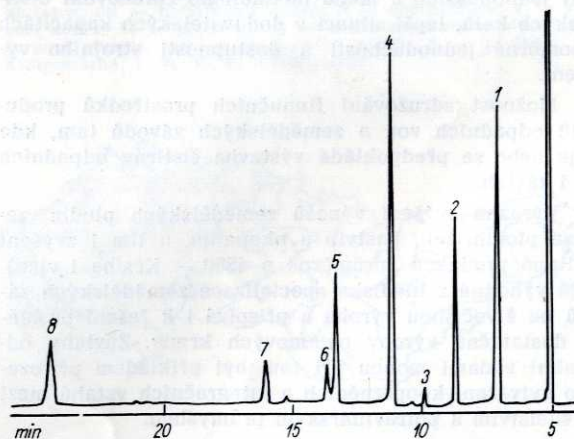
Do redakcie došlo 25. března 1976

Jedným z faktorov, ktoré môžu nepriaznivo ovplyvniť priebeh fermentačného spracovania melasy, je obsah prchavých kyselín [1–3]. Tieto kyseliny sú prítomné buď vo forme prirodzenej zložky z repnej hmoty, alebo vznikajú druhotne, t. j. z mikrobiálnej činnosti počas nedodržiavania technologických postupov, ďalej pri skladovaní napr. namrzlej repy a pod. Prchavé kyseliny pôsobia toxicky na bunku kvasníc a brzdia jej rast, rozmnožovanie, ako aj rýchlosť biochemických premien. Veľmi nepriaznivo pôsobí napr. kyselina maslová, ktorá spolu s inými kyselinami je aj zdrojom nepríjemného zápachu. Navyše vzájomné zastúpenie jednotlivých kyselín môže poukazovať aj na druh závad, ktoré narúšajú fermentáciu.

Plynová chromatografia je najvhodnejšia metóda, ktorá sa môže použiť pri stanovení obsahu prchavých mastných kyselín v melase. Použitie vysokoúčinných kapilárnych kolón umožnilo napr. separáciu všetkých teoreticky možných nasýtených nižších mastných kyselín v oblasti  $C_2$ – $C_6$  uhlíkových atómov v molekule [4].

V tejto práci sme na separáciu prchavých mastných kyselín použili kapilárnu kolónu z nehrdzavejúcej ocele (dĺžky 45 m a vnútorného priemeru 0,2 mm). Ako kvapalnú fázu sme použili polypropylénglykol (UCON LB 550X) +  $H_3PO_4$ . Pracovali sme na prístroji FRACOVAP, model G I (Carlo Erba, Milano) za použitia plameňového ionizačného detektora a dusíka ako nosného plynu. Prchavé mastné kyseliny sme z melasy izolovali obvyklým spôsobom. Kyseliny sme vydestilovali do predlohy s alkalickým roztokom (NaOH) a po zahusťení a okyselení (1 : 1  $H_2SO_4$ ) sme kyseliny z predlohy extrahovali etyléterom. Po zahusťení sme éterický extrakt priamo chromatografovali pri teplote kolóny 140 °C, teplote dávkovacieho priestoru 190 °C a tlaku dusíka 0,098 MPa (1,0 kg/cm<sup>2</sup>) na začiatku kolóny.

Chromatogram prchavých mastných kyselín izolovaných z melasy je na obr. 1. Na chromatograme sme elučné vlny identifikovali analýzou modelových vzoriek zo štandardných zlúčenín a podľa literárnych údajov



Obr. 1. Chromatogram prchavých mastných kyselín izolovaných z melasy.

Elučné vlny a citlivosť: 1 – octová kyselina (64×), 2 – propiónová kyselina (4×), 3 – izo-maslová kyselina (4×), 4 – n-maslová kyselina (16×), 5 – 3-metylmaslová kyselina (2×), 6 – (+)-2-metylmaslová kyselina (2×), 7 – n-pentánová kyselina (2×), 8 – n-hexánová kyselina (2×).

[4]. Celkom sme identifikovali 8 kyselín, z ktorých prevažnú väčšinu tvorí kyselina octová. Ostatné kyseliny, i keď sú prítomné v nižších koncentráciách, sú významné z hľadiska ďalšieho spracovania melasy, hľadania porúch v rôznych cykloch výroby a pod. Kapilárna plynová chromatografia takto umožňuje zo vzájomného za-



stúpenia prchavých mastných kyselín sledovať aj druh mikrobiálnej činnosti. Prednosťou kapilárnych kolón oproti bežne používaným náplňovým kolónam je vyššia účinnosť, ktorá v tomto prípade umožňuje napr. separáciu 3-metylmastlovej a ( $\pm$ )-2-metylmastlovej kyseliny.

Vypracovaný chromatografický systém umožňuje selektívne stanovenie prchavých mastných kyselín a jeho využitie v potravinárstve môže prispieť nielen pri skvalitňovaní výroby cukru, ale aj mnohých produktov, ktorých základnou surovinou je melasa.

#### Literatúra

- [1] HASHMEY, N. A.: Listy cukrovarnicke 87, 1971, s. 82.  
[2] MALANOWSKA, J. - LABEDZIŃSKI, S.: Prace Inst. lab. badaw. Przem. spoz., 19, 1969, s. 27.  
[3] LABEDZIŃSKI, S. - KOZŁOWSKA, E.: Przem. spoz. 21, 1967, s. 22.  
[4] HRIVNÁK, J. - SOJÁK, L. - BEŠKA, E. - JANÁK, J.: J. Chromatog. 68, 1972, s. 55.

**Hrivnák, J. - Medved, M.: Štúdium prchavých mastných kyselín v melase kapilárnou plynovou chromatografiou.** Kvas. prům. 22, 1976, č. 10, s. 232—233.

Bola vypracovaná plynovochromatografická metóda, ktorá umožňuje selektívne stanovenie nižších mastných kyselín. Kyseliny sa z melasy vydestilujú do alkalického predlohy a po zahutnení a okyselení (1:1  $H_2SO_4$ ) sa extrahujú etyléterom. Etyléterický extrakt sa zahutí a priamo chromatografuje na kapilárnej kolóne z nehrdzavejúcej ocele dĺžky 45 m a vnút. priemeru 0,2 mm zmočenej polypropylénglykolom (UCON LB 550X) +  $H_3PO_4$ . Chromatografuje sa pri teplote kolóny 140 °C, dávkovacieho priestoru 190 °C a pri tlaku dusíka 1,0 kg/cm<sup>2</sup> na začiatku kolóny. V melase boli nájdené kyseliny: octová, propiónová, i-maslová, n-maslová, 3-metylmastlová, ( $\pm$ )-2-metylmastlová, n-valérová a n-hexánová kyselina.

**Гливяк, Я. — Медведь, М.: Применение капиллярной хроматографии в газовой среде для определения летучих жирных кислот, находящихся в мелассе.** Квас. прум., 22, 1976, № 10, стр. 232—233

V статье описан метод селективного определения с помощью капиллярной хроматографии в газовой среде низших летучих жирных кислот, находящихся в мелассе. Требуемые операции выполняются в следующей последовательности: дистилляция кислот из мелассы в щелочную среду, сгущение, окисление (1:1  $H_2SO_4$ ), экстрагирование этиловым эфиром. Экстракт сгущается и подвергается хроматографическому анализу. Капиллярная колонна хроматографа изготовлена из нержавеющей стали. Ее длина — 45 м, внутренний диаметр — 0,2 мм.

В качестве смачивающего средства служит полипропиленгликоль (UCON LB 550 X) с добавкой  $H_3PO_4$ . Температура колонны поддерживается на 140 °C, а температура дозирующей части на 190 °C. Давление газа — азота — входящего в колонну — 1,0 кг/см<sup>2</sup>. В мелассе были обнаружены следующие кислоты: уксусная, пропионовая, i — масляная, n — масляная, 3 — метилмасляная, ( $\pm$ ) — 2 — метилмасляная, n — вадерьяновая и n — гексановая.

**Hrivnák, J. - Medved, M.: Application of Capillary Gas Chromatography for the Determination of Volatile Fatty Acids Present in Molasses.** Kvas. prům. 22, 1976, No. 10, pp. 232—233.

The method developed by the authors for selective determination of lower fatty acids present in molasses is based on the application of gas chromatography. The sequence of operations is as follows: distilling of acids from molasses into an alkaline medium, condensation, acidulation (1:1  $H_2SO_4$ ). Extraction by ethyl ether and concentration of extract. Concentrated extract can be analyzed by gas chromatography in a capillary column 45 m long with internal diameter of 0,2 mm. The column is made of stainless steel and wetted with polypropyleneglycol (Ucon LB 550X +  $H_3PO_4$ ). The column is kept at 140 °C, the injection chamber at 190 °C, the pressure of nitrogen at inlet end of the column being 1,0 kp/cm<sup>2</sup>. Molasses contains a number of various acids, viz.: acetic, propionic, i-butyric, n-butyric, 3-methylbutyric, ( $\pm$ )-2-methylbutyric, n-valeric and n-hexanoic.

**Hrivnák, J. - Medved, M.: Studium der flüchtigen Fettsäuren in der Melasse mittels kapillarer Gaschromatographie.** Kvas. prům. 22, 1976, No. 10, S. 232—233.

Es wurde eine gaschromatographische Methode ausgearbeitet, welche die selektive Bestimmung der niedrigeren Fettsäuren ermöglicht. Die Säuren werden aus der Melasse in eine Destillationsvorlage mit alkalischer Lösung destilliert und nach dem Eindichten und Ansäuern (1:1  $H_2SO_4$ ) durch Äthyläther extrahiert. Der Äthyläther-Extrakt wird konzentriert und auf einer mit Polypropylenglycol (UCON LB 550X +  $H_3PO_4$ ) befeuchteten Kapillarkolonnen aus rostfreiem Stahl (Länge 45 m, Innendurchmesser 0,2 mm) direkt chromatographiert, und zwar bei Kolonnentemperatur 140 °C, Temperatur des Dosierungsraumes 190 °C und Stickstoffdruck 1,0 kg/cm<sup>2</sup> an dem Kolonnenanfang. In der Melasse wurden folgende Säuren festgestellt: Essigsäure, Propionsäure, i-Buttersäure, n-Buttersäure, 3-Methylbuttersäure, ( $\pm$ )-2-Methylbuttersäure, n-Valeriansäure, n-Hexansäure.