

# Lihovarství a droždářství

## Stanovení kyseliny mravenčí a octové v sulfitových výluzích a fermentačních médiích plynovou chromatografií

663.14.031.238  
543.544.2 547.291 547.292

Ing. MILADA ŠESTÁKOVÁ, odbor mikrobiálních výrob VÚKPS, Praha

### 1. Úvod

Použití sulfitového výluhu (získaného jako odpadní produkt z nově zaváděných postupů výroby sulfitové celulózy) pro mikrobiální produkci vyžaduje exaktnější a rychlejší analytické postupy pro sledování chemického složení a biologické jakosti sulfitového výluhu (SV) ve výrobě celulózy i při kultivaci mikroorganismu.

Chemické složení a biologická jakost sulfitového výluhu převážně závisí na chemickém složení výchozí suroviny a na podmínkách její hydrolýzy, tj. sulfitového vaření dřeva.

Biologická jakost hydrolyzátu je v podstatě charakterizována frakcí těkavých sloučenin, kterou tvoří především těkavé kyseliny, kysličník siřičitý, fural, aceton, metanol aj. Většina z nich brzdí životní procesy kvasních buněk.

Protože stanovení těchto sloučenin v rostlinných hydrolyzátech bylo do nedávné doby obtížné a málo přesné, bylo také studium jejich tvorby a osudu v procesu hydrolýzy dřeva a mikrobiálního zpracování hydrolyzátu věnováno jen málo prací. Obvykle se v literatuře uvádí sumární obsah některých skupin chemicky příbuzných sloučenin [1, 2, 3].

Zásadní změnu výzkumu těkavé frakce rostlinných hydrolyzátní přineslo využití plynové chromatografie, která umožnila stanovit většinu neutrálních sloučenin těkavé frakce různých hydrolyzátní [4, 5, 6, 7]. V literatuře jsme však nenašli žádnou metodu, která by uspokojila požadavek sériového stanovení nižších mastných kyselin v rostlinných hydrolyzátech s dostatečnou přesností, a je také známo, že plynově chromatografické stanovení těchto kyselin je spojeno s řadou těžkostí. Hlavní potíží je malá citlivost stanovení plamenoionizační detekcí ve srovnání s ostatními členy homologické řady mastných kyselin a výrazná tendence ke chvostování, kterou nelze zcela potlačit ani doporučenými úpravami náplně kolon aj. [8–14].

Při chromatografickém dělení byly pozorovány ztráty těchto kyselin, způsobené katalytickým rozkladem na kovových částech přístroje, interakcí s kyselinou fosforečnou, obsaženou v náplni, nebo ireversibilní sorpci na nosiči [15–18].

Ani všeobecně přijaté převádění karboxylových kyselin na jejich estery nebo jiné deriváty a jejich izolace ze vzorků pro chromatografickou analýzu nejsou uspokojivým řešením pro stanovení nízkých koncentrací kyseliny mravenčí a octové ve vodných roztocích; izolace derivátů je často obtížná, zdlouhavá, výsledky variabilní [19–21].

Při zavádění nového technologického postupu výroby sulfitové celulózy ze smrkového dřeva a sulfitových kvasnic z Na-bisulfitových výluhů je stanovení kyseliny octové a mravenčí nezbytné nejen ke zjištění obsahu těchto potenciálních inhibitorů kvasinek a pro vypracování optimálního technologického postupu sulfitové

ho vaření, ale také k exaktnějšímu výpočtu výtěžnosti krmných kvasnic.

Po orientačním zhodnocení a přezkoušení několika popsaných metod [22, 23] jsem získala nejslibnější výsledky citlivou metodou Mráze a Šedivce [24], kterou autoři vypracovali pro stanovení těchto kyselin v lidské moči.

Cílem naší práce bylo přezkoušet a modifikovat tuto metodu pro stanovení těkavých sloučenin v SV a zjistit variabilitu obsahu sloučenin v různých vzorcích SV tuzemské i zahraniční proveniencie.

### 2. STANOVENÍ KYSELINY MRAVENČÍ A OCTOVÉ

#### 2.1 Princip metody

Volné a vázané formy kyseliny mravenčí a octové, obsažené v SV, se převedou esterifikační směsí s vnitřním standardem na etylestery těchto kyselin, které se analyzují po přímé injikaci plyné směsi na chromatografickou kolonu head space technikou. Kvalitativně se kyseliny určí porovnáním retenčního času píku s retenčními časy referenčních sloučenin a kvantitativně z kalibračního grafu, sestaveného ze standardních roztoků příslušných sloučenin.

#### 2.2 Chemikálie

Standardní vodný roztok mravenčanu sodného (0,1888 g HCOONa v 500 ml).

Standardní vodný roztok octanu draselného (0,5560 g CH<sub>3</sub>COOK · 3 H<sub>2</sub>O v 500 ml).

Roztok metyletylketonu v etanolu (2 ml v 50 ml).

Esterifikační směs

Asi do 350 ml etanolu (velejemný kvasný líh) se za stálého míchání a chlazení přidá po částech 100 ml koncentrované kyseliny sírové. Směs se vytemperuje na laboratorní teplotu, přidá se 10 ml roztoku metyletylketonu a doplní se etanolem do 500 ml.

#### 2.3 Základní parametry plynové chromatografie

Plynový chromatograf Chrom 4-1 s plamenoionizačním detektorem.

Kolona skleněná (2,5 m · 3 mm), naplněná 20% PEG 400 na Chromosorbu W (60–80 mesh).

Teplota:

kolony = 82 °C,  
vstříkovací komory = 100 °C,  
detektoru = 100 °C.

Plamen FID:

průtok elektrolytického vodíku 0,5 ml · s<sup>-1</sup>,  
průtok vzduchu 8,33 ml · s<sup>-1</sup>.

Optimální průtok nosného plynu (žárovkový dusík): 0,52 ml · s<sup>-1</sup>.



Rychlost posuvu papíru zapisovače:

0,33 mm · s<sup>-1</sup>.

Citlivost záznamu:

pro kyselinu mravenčí 1:100,

pro kyselinu octovou 1:100 a 1:1000.

Nástřik vzorků makroinjekční (medicinální) stříkačkou  
o objemu 1 ml.

## 2.4 Pracovní postup

Do reakční lahvičky (objemu 20 ml se šroubovým bakelitovým uzávěrem, v jehož středu je vyvrtán otvor o průměru 4–5 mm a opatřen vložkou ze silikonové pryže o tloušťce 2–3 mm) se odměří 2 ml vzorku SV a přidají 2 ml esterifikační směsi. Lahvička se uzavře bakelitovým uzávěrem s vložkou a obsah se opatrně promíchá, aby se vložka nesmočila kapalinou. Lahvička se vloží do termostatu a při 55 °C se zahřívá po dobu 1 h. Současně se také temperuje injekční stříkačka. Po skončení zahřívání se nasaje z lahvičky během 5 až 10 s 1 ml plynné fáze do injekční stříkačky a ihned vstříkne do plynového chromatografu. Na chromatogramu (obr. 1) se změří výška píku esteru kyseliny mravenčí a kyseliny octové (vynásobené faktorem pro korekci měření při citlivosti 1:1000) a vnitřního standardu (metylethylketon) a vypočte se jejich vzájemný poměr. Z kalibračních grafů se potom odečte obsah kyseliny mravenčí a octové v 1 ml vzorku SV.

### Kalibrační křivka

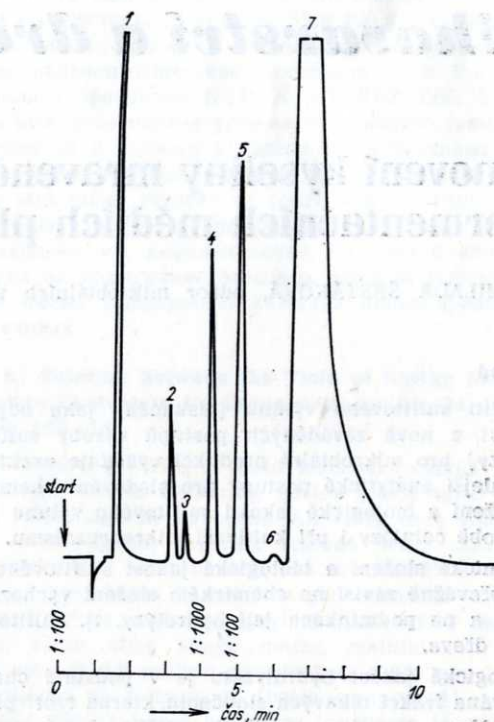
Do sady lahviček se odměří 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 a 2,0 ml příslušného standardního roztoku a doplní se

Tabulka 1. Nekorigované ( $t_R$ ) a korigované ( $t'_R$ ) retenční časy a relativní retence ( $r_{XS}$ ) těkavých organických sloučenin na PEG 400

Sloučenina	$t_R$ [cm]	$t'_R$ [cm]	$r_{XS}$
methan	1,1	—	0,22
diethylether	1,5	0,4	0,30
acetaldehyd	2,1	1,0	0,42
mravenčan ethylnatý	3,15	2,05	0,63
acetan	3,50	2,4	0,70
octan ethylnatý	4,2	3,1	0,84
metylethylketon	5,0	3,9	1,0
2-methyl-2-propanol	5,6	4,5	1,12
propionan ethylnatý	5,8	4,7	1,16
methanol	5,9	4,8	1,18
2-propanol	6,5	5,4	1,30
ethanol	6,8	5,7	1,36
2-butanol	10,7	9,6	2,14

Tabulka 2. Stanovení kyseliny mravenčí (KM) nebo octové (KO) při přidávání standardního roztoku kyseliny k Na-SV nebo Ca-SV a při obráceném postupu přidávání. V je výška píku příslušné kyseliny ( $V_{KM}$  nebo  $V_{KO}$ ) nebo vnitřního standardu ( $V_{St}$ ).

SV [ml]	Standard [ml]	Voda [ml]	$V_{KM}$ [cm]	$V_{St}$ [cm]	Množství [μg]	KM [%]	$V_{KO}$ [cm]	$V_{St}$ [cm]	Množství [μg]	KO [%]
Na-SV	0,5	0	0,8	11,1	31,8	100	1,95	11,90	1980	100
	0,5	0,5	4,5	14,0	165,0	100,5	5,02	13,00	4575	104,8
	0,5	1,0	8,62	15,1	291,6	104,5	6,55	10,40	7195	110,9
	0,5	1,5	12,80	15,4	414,0	97,99	10,90	13,40	9300	90,9
	0	0,5	3,2	13,8	125,0	100	2,70	13,10	2500	100
	0,5	0,5	4,4	14,0	162,5	98,2	4,36	11,23	4580	102,2
	1,0	0,5	6,9	16,7	212,0	105,9	7,15	13,40	6230	87,2
	1,5	0,5	7,7	15,5	258,0	110,8	8,62	12,30	8260	87,4
	0,5	0	2,50	15,40	82,5	100	2,50	14,15	2150	100
	0,5	0,5	6,42	15,62	212,0	105,5	4,92	12,90	4530	94,4
Ca-SV	0,5	1,0	7,36	11,20	353,5	103,6	8,30	14,10	6950	90,7
	0,5	1,5	11,35	12,85	458,0	100,6	10,00	12,10	9405	88,6
	0	0,5	4,00	18,60	125,0	100	3,02	14,80	2500	100
	0,5	0,5	5,30	11,99	231,0	117,2	4,50	12,00	4450	97,6
	1,0	0,5	4,15	7,20	300,0	104,8	7,30	12,80	6550	101,3
	1,5	0,5	6,50	8,60	392,6	111,3	10,50	14,54	8260	89,3
	0,5	0	2,50	15,40	82,5	100	2,50	14,15	2150	100
	0,5	0,5	6,42	15,62	212,0	105,5	4,92	12,90	4530	94,4
	0,5	1,0	7,36	11,20	353,5	103,6	8,30	14,10	6950	90,7
	0,5	1,5	11,35	12,85	458,0	100,6	10,00	12,10	9405	88,6



Obr. 1. Typický plynový chromatogram sulfitového výluhu

1 — diethylether, 2 — ethylester kyseliny mravenčí, 3 — acetan, 4 — ethylester kyseliny octové, 5 — vnitřní standard, 6 — ethylester kyseliny propionové a methanol, 7 — ethanol. Kyselina octová a ethanol zaznamenány při citlivosti 1:1000, ostatní sloučeniny při citlivosti 1:100.

destilovanou vodou na objem 2,0 ml. Výsledné roztoky obsahují v 1 litru 0 až 250 mg kyseliny mravenčí a 0 až 500 mg kyseliny octové. Do každé lahvičky se přidají 2 ml esterifikační směsi a dále se postupuje podle uvedeného pracovního postupu. Na chromatogramech se změří výšky vln esterů kyseliny mravenčí a octové a vnitřního standardu, vypočte se jejich vzájemný poměr a tento poměr se vynese do diagramu proti koncentraci příslušné kyseliny (obr. 2 a 3).

## 2.5 Identifikace těkavých organických sloučenin v SV

Jednotlivé píky jsme identifikovali relativní retencí nebo podle přidavku referenční sloučeniny k analyzovanému vzorku.



Tabulka 3. Obsah kyseliny mravenčí a octové v různých vzorcích SV tuzemské i zahraniční výroby

Označení SV	Kyselina mravenčí [mg.l <sup>-1</sup> ]	Kyselina octová [g.l <sup>-1</sup> ]
Ca-Vratimov	16,0	2,15
Ca-Vratimov	0,5	5,08
Ca-Vratimov	0,0	3,78
Ca-Vratimov	17,0	3,86
Ca-Vratimov	0,0	2,62
Ca-Vratimov	38,6	3,92
Ca-Vratimov	0,0	3,66
Ca-Vratimov	21,0	3,42
Ca-Vratimov	35,0	3,37
Ca-Vratimov	64,0	5,10
Ca-Vratimov	110,5	4,65
Ca-Vratimov	45,0	5,34
Ca-Vratimov	16,5	4,76
Ca-Vratimov	82,0	4,32
Ca-Vratimov	56,5	4,25
Ca-Vratimov	118,5	4,75
Ca-Vratimov	20,0	4,76
Ca-Vratimov	38,6	3,92
Ca-Vratimov	0,0	3,03
Ca-ČSSR	9,5	5,44
Ca-ČSSR	7,0	5,33
Ca-ČSSR	0,0	3,25
Ca-ČSSR	162,5	4,62
Ca-ČSSR	26,5	4,54
Ca-ČSSR	75,0	4,27
Ca-ČSSR	0,0	4,25
Ca-ČSSR	17,8	2,38
Ca-ČSSR	192,5	4,63
Ca-Švédsko	13,1	4,20
Na-ČSSR	62,0	3,78
Na-ČSSR	84,0	4,42
Na-ČSSR	23,8	4,08
Na-ČSSR	63,0	3,02
Na-Švédsko	0,0	5,53
Na-Švédsko	8,8	4,20
Na-Švédsko	0,0	5,36
Na-Švédsko	0,0	3,25
Na-Švédsko	77,5	4,94
Mg-ČSSR	6,2	4,86
Mg-ČSSR	96,4	13,85
Mg-NSR	121,0	4,27

Pro zjištění retenčních časů jsme chromatografovali 1 % hmot. vodné roztoky organických sloučenin, které by se mohly vyskytnout na chromatogramu v blízkosti píků stanovovaných esterů kyselin. Mrtvý čas byl měřen při injkaci svítiplynu (metan) a relativní retence byly vypočítány vzhledem k vnitřnímu standardu. Změřené a vypočítané hodnoty jsou v tabulce 1.

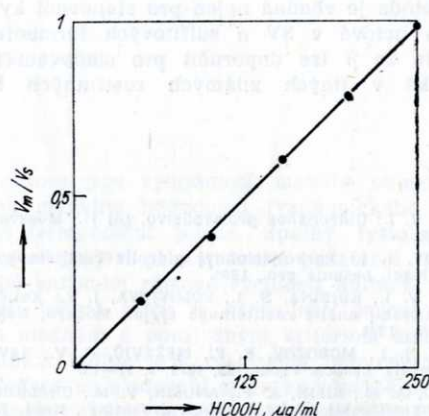
## 2.6 Přesnost a reprodukovatelnost stanovení kyselin

Chromatografickou analýzou pěti různých neesterifikovaných SV a 1 % roztoků organických sloučenin (tabulka 1) jsme zjistili, že žádné chromatografické píky nekolidují s píky etylesterů nízkomolekulárních mastných kyselin. Stanovení kyseliny mravenčí a octové tedy není rušeno žádnou normální složkou SV.

Před každou přípravou nové esterifikační směsi byla vždy chromatograficky kontrolována její čistota. Pro přesnost analýzy má význam čistota etanolu a pečlivá příprava esterifikační směsi za pomalého přidávání kyseliny sírové k etanolu a chlazení, čímž se zabrání nadměrné tvorbě dietyleru.

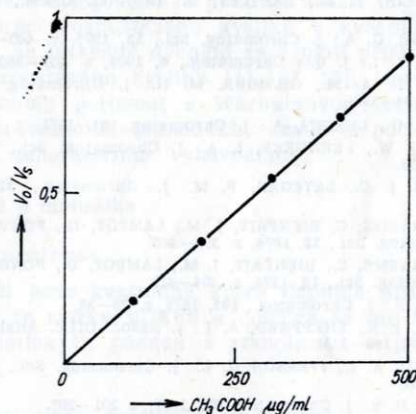
Správnost a přesnost metody jsme ověřili analýzami SV, k nimž jsme před analýzou přidávali odstupňované známé množství standardu příslušné kyseliny a naopak, ke známému množství standardu příslušné kyseliny jsme před analýzou přidávali odstupňované známé množství

SV. Metodu jsme ověřili s Na- a Ca-SV a vypočítali jsme příslušné variační koeficienty (tab. 2).



Obr. 2. Kalibrační graf pro stanovení kyseliny mravenčí

Abcisa = obsah kyseliny mravenčí ve vzorku, ordináta = poměr výšek chromatografického píku ethylesteru kyseliny mravenčí a vnitřního standardu.



Obr. 3. Kalibrační graf pro stanovení kyseliny octové

Abcisa = obsah kyseliny octové ve vzorku, ordináta = poměr výšek chromatografického píku kyseliny octové a vnitřního standardu.

Reprodukovatelnost metody byla ověřena desetkrát opakovanou analýzou téhož vzorku Na-SV. Statistickým zpracováním výsledků byl nalezen pro kyselinu mravenčí variační koeficient  $v = 6,74 \%$  a pro kyselinu octovou  $5,82 \%$ .

Složení SV tedy nemá průkazný vliv na správnost stanovení obou nízkomolekulárních kyselin. Rozdíly mezi nalezenými a teoreticky vypočítanými hodnotami sledovaných kyselin zřejmě nejsou způsobeny SV, nýbrž metodickými chybami stanovení kyselin.

## 3. OBSAH KYSELINY MRAVENČÍ A OCTOVÉ V SV RŮZNÝCH VÝROBCÍCH TUZEMSKÉ A ZAHRANIČNÍ PROVENIENCE

V průběhu dvou let jsme převážně stanovili obsah těkavých kyselin v Ca-SV, zasílaných z Vratimovských papíren a také jsme analyzovali Ca-, Na- a Mg-SV, získané z jiných výroben SV a výzkumných pracovišť v ČSSR a zahraničí.

Zjistili jsme, že SV tuzemské a zahraniční výroby vykazují podobné rozmezí obsahu těkavých kyselin (tabulka 3). Pouze u Mg-SV jsme zaznamenali abnormálně vysoký obsah kyseliny octové. Obsah kyseliny mravenčí



se pohyboval v rozmezí 0,0 až 192,5 mg.l<sup>-1</sup> a kyseliny octové 2,15 až 5,53 g.l<sup>-1</sup>.

Závěrem lze shrnout, že uvedená plynová chromatografická metoda je vhodná nejen pro stanovení kyseliny mravenčí a octové v SV a sulfidových fermentačních médiích, ale že ji lze doporučit pro sledování těchto kyselin také v jiných známých rostlinných hydrolyzátech.

#### Literatura

- [1] ŠARKOV, V. I.: *Gidroliznoe proizvodstvo*. Díl II., Moskva-Leningrad, 1948.
- [2] KOROLKOV, I. I.: *Perkolacionnyj gidroliz rastitělnogo syrja* Moskva, Nakl. Lesnaja pro., 1938.
- [3] ŠARKOV, V. I., KUJBINA, N. I., SOLOVJEVA, J. P.: *Količestvennyj chimičeskij analiz rastitělnogo syrja*, Moskva, Nakl. Lesnaja prom., 1938.
- [4] CHOLKIN, J. I., MOROZOV, E. F., MEŽEVIČ, G. V., SAVINYCH, A. G.: *Gidroliz. Lesoch. Prom.*, **23**, 1971, s. 11–13.
- [5] BOSENKO, A. M., SILIN, A. P., ANOŠIN, V. M., CHOLKIN, J. I.: *Chromatografičeskij analiz v chimičeski drevěsině*, Nakl. Zinatne, Riga, 1975, s. 176–184.
- [6] SAVINYCH, A. G., GOROCHOV, G. I., CHOLKIN, J. I., MOROZOV, E. F., MEŽEVIČ, G. V.: *Gidrol. Lesoch. Prom.*, **24**, 1971, s. 7–10.
- [7] HRUTFIORD, B., MC CARTHY, J.: *Tappi*, **47**, 1964, s. 381–388.
- [8] KAPLANOVÁ, B., JANÁK, J.: *Microchim. Acta*, 1966, s. 113–125.
- [9] OTTENSTEIN, D. M., BARTLEY, D. A.: *J. Chromatog. Sci.*, **9**, 1971, s. 673–681.
- [10] OTTENSTEIN, D. M., BARTLEY, D. A.: *Anal. Chem.*, **43**, 1971, s. 952–955.
- [11] COCHRANE, G. A.: *J. Chromatog. Sci.*, **13**, 1975, s. 440–447.
- [12] KRCHMA, I. J.: *J. Gas Chromatog.*, **6**, 1968, s. 457–460.
- [13] GEDDES, D. A. M., GILMOUR, M. N.: *J. Chromatog. Sci.*, **8**, 1970, s. 394–397.
- [14] GORETTI, G., LIBERTI, A.: *J. Chromatog.*, **61**, 1971, s. 334–338.
- [15] WHITE, J. W., LEENHEER, J. A.: *J. Chromatog. Sci.*, **13**, 1975, s. 388–389.
- [16] DUPREEZ, J. C., LATEGAN, P. M.: *J. Chromatog.*, **124**, 1976, s. 63–65.
- [17] VAN EENAEME, C., BIENFAIT, J. M., LAMBOT, O., PONDANT, A.: *J. Chromatog. Sci.*, **12**, 1974, s. 398–403.
- [18] VAN EENAEME, C., BIENFAIT, J. M., LAMBOT, O., PONDANT, A.: *J. Chromatog. Sci.*, **12**, 1974, s. 404–410.
- [19] DOMS, E. K.: *J. Chromatog.*, **105**, 1975, s. 79–88.
- [20] IVERSON, J. L., SHEPPARD, A. J.: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 1977, s. 284–288.
- [21] SHEPPARD, A. J., IVERSON, J. L.: *J. Chromatog. Sci.*, **13**, 1975, s. 448–452.
- [22] HENKEL, H. S.: *J. Chromatog.*, **58**, 1971, s. 201–207.
- [23] KOSTENKO, V. G., SENČENKO, G. G., ŠACHANOVA, R. K., VY-RODOVA, L. P., KOLČINA, N. P., RYBAK, L. P.: *Gidrol. Lesoch. Prom.*, **27**, 1975, s. 15–17.
- [24] MRÁZ, M., ŠEDIVÉČ, V.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 1973, s. 3426–3433.

**Šestáková M.: Stanovení kyseliny mravenčí a octové v sulfidových výlužích a fermentačních médiích plynovou chromatografií.** Kvas. prům. **24**, 1978, č. 7, s. 149 až 152.

Byla vypracována metoda plynové chromatografie pro kvantitativní stanovení těkavých organických kyselin v sulfidových výlužích a fermentačních médiích head space technikou. Volné i vázané formy kyseliny mravenčí a octové se převedou při 55 °C na ethylestery těchto kyselin, které se dále dělí na Chrom 4-1 s FID a se skleněnou kolonou (2,5 m . 3 mm) plněnou 20 % PEG 400 na Chromosorb W (60–80 mesh) při 80 °C. Statistickým ověřováním reprodukovatelnosti metody byl nalezen pro kyselinu mravenčí variační koeficient 6,74 % a pro kyselinu octovou 5,82 %.

Analýzou 41 vzorků sulfidových výluhů tuzemské i zahraniční provenience byl zjištěn obsah kyseliny mravenčí v rozmezí 0 až 192,5 mg.l<sup>-1</sup> a kyseliny octové 2,38 až 13,85 g.l<sup>-1</sup>.

**Шестакова, М.: Применение газовой хроматографии для определения содержания муравьиной и уксусной кислот в сульфитной барде и сбраживаемых средах.** Квас. прум. **24**, 1978, № 7, стр. 149–152.

Для количественного определения содержания летучих органических кислот в сульфитной барде и сбраживаемых средах был разработан новый метод равновесной паровой фазы и газовой хроматографии. Обе кислоты в свободной и связанной формах переводятся при температуре 55 °C в сложные этиловые эфиры этих кислот, которые дальше разделяются следующим образом: на хроматографе Хром 4-1 с ПИД в стеклянной колонне диаметром 2,5 м . 3,0 мм с 20 % полиэтиленгликоля 400 на Хромосорбе В (60–80 меш) при температуре 80 °C. Статистическая проверка воспроизводимости метода показала для муравьиной кислоты коэффициент вариации 6,74 %, а для уксусной кислоты 5,82 %.

На основании результатов анализа 41 образца сульфитной барды чехословацкого и зарубежного производства было установлено, что содержание в них муравьиной кислоты колеблется от 0 до 192,5 мг. л<sup>-1</sup>, а уксусной от 2,38 до 13,85 г. л<sup>-1</sup>.

**Šestáková M.: Application of Gas Chromatography for the Determination of Formic and Acetic Acids in Sulphite Spent Liquor and Fermentation Media.** Kvas. prům. **24**, 1978, No. 7, pp. 149–152.

A new gas chromatography method has been elaborated for quantitative determination of volatile organic acids present in sulphite spent liquor and fermentation media. The method is based on the so-called „head space“ technique and transformation of free and bound formic and acetic acids at 55 °C into their ethylesters, which are then partitioned on Chrom 4-1 with FID in a 2.5 m — 3.0 mm glass column containing 20 % PEG 400 on Chromosorb W (60 — 80 mesh) at 80 °C. The coefficients of variation for the reproducibility of the method are 6.74 % for formic acid, 5.82 for % acetic acid.

Analyses of 41 samples of sulphite spent liquor of Czechoslovak and foreign origin show that the concentration of formic acid varies from 0 to 192.5 mg.l<sup>-1</sup>, the range for the acetic acid being from 2.38 to 13.85 g.l<sup>-1</sup>.

**Šestáková M.: Bestimmung der Ameisen- und Essigsäure in Sulfitablaugen und Fermentationsmedien mittels Gaschromatographie.** Kvas. prům. **24**, 1978, No. 7, S. 149–152.

Es wurde eine gaschromatographische Methode zur quantitativen Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren in Sulfitablaugen und Fermentationsmedien bei Applikation der Head-Space-Technik ausgearbeitet. Die freien und gebundenen Formen der Ameisen- und Essigsäure werden bei 55 °C auf die Äthylester dieser Säuren überführt, welche weiter getrennt werden, auf Chrom 4-1 mit FID und mit Glaskolonne (2,5 m . 3 mm) gefüllt mit 20 % PEG auf Chromosorb W (60 — 80 mesh) bei 80 °C. Durch statistische Prüfung der Reproduzierbarkeit der Methode wurde für die Ameisensäure der Variationskoeffizient 6,74 % und für die Essigsäure 5,82 % ermittelt.

Durch Analysen von 41 Sulfitablaugenproben Ein- und ausländischer Provenienz wurden bei der Ameisensäure Gehalte im Bereich 0 bis 192,5 mg.l<sup>-1</sup> und bei der Essigsäure 2,38 bis 13,85 g.l<sup>-1</sup> festgestellt.